

Том 69, Номер 5

ISSN 0044-457X

Май 2024



# ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 5, 2024

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Синтез *S*-меркуропроизводных *орто*-карборана. Кристаллическая структура бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути  
*С. А. Ануфриев, С. В. Тимофеев, Д. И. Насырова, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе* 659
- Низкотемпературный синтез материалов в системе  $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$  и исследование их электропроводности  
*И. И. Бучинская, Н. И. Сорокин* 665
- Оценка хансеновских параметров низкоразмерных частиц слоистых дихалькогенидов ванадия, ниобия и тантала  
*К. С. Никонов, Т. К. Менщикова, М. Н. Бреховских* 672
- Синтез и свойства магнитодиэлектрических покрытий на основе фоторезиста и наноразмерного порошка  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$   
*А. И. Серокурова, С. А. Шарко, Н. Н. Новицкий, М. Н. Смирнова, Г. Е. Никифорова, Е. С. Романова, В. А. Кецко, А. И. Стогний* 681
- Синтез 1,10-дисульфанил-*клозо*-декаборатного аниона и его тетраацетиламидного дисульфониевого производного  
*А. В. Голубев, Д. В. Балтовская, А. С. Кубасов, А. Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 686
- Полимерные 2-иодотерефталаты лантанидов: синтез и структура  
*М. А. Бондаренко, А. С. Загузин, П. А. Абрамов, В. П. Федин, Д. А. Жеребцов, С. А. Адонин* 696
- Синтез, структура и люминесцентные свойства анионзамещенных германатов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$  со структурой типа апатита  
*А. А. Васин, М. Г. Зуев, И. Д. Попов, И. В. Бакланова, Е. В. Заболоцкая* 703
- Замещенное производное *клозо*-додекаборатного аниона на основе *пара*-иод-*L*-фенилаланина — новое соединение для БНЗТ с возможностью визуализации методом КТ  
*М. Н. Рябчикова, А. В. Нелюбин, Ю. А. Финогенова, В. А. Скрибицкий, А. П. Жданов, А. А. Липенгольц, Е. Ю. Григорьева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 713
- Исследование фотокаталитической активности наноразмерного порошка и волокон на основе никель-цинкового феррита  
*С. Н. Иванов, В. Ю. Бузько, Р. П. Якупов, И. В. Сухно* 720

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- Структурное разнообразие комплексов бромидов редкоземельных элементов с ацетилмочевинной  
*П. В. Акулинин, Е. В. Савинкина, М. С. Григорьев, Ю. А. Белоусов* 727
- Увеличение водорастворимости эфиров *N*-ацилзамещенных аминокислот как ингибиторов репликации современных штаммов вируса гриппа *A in vitro* за счет комплексообразования с цинком(II)  
*Т. М. Гараев, И. И. Юдин, Н. В. Бреслав, Т. Е. Савочкина, А. С. Крепкая, Т. В. Гребенникова, С. Е. Никифорова, И. И. Мышлецов, В. В. Авдеева, Е. А. Малинина* 736

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое моделирование супертетраэдрических кристаллических структур, содержащих тетраэдры  $C_4$  и  $X_4$  ( $X = B, Al, Ga$ )

*И. В. Гетманский, С. А. Зайцев, В. В. Коваль, Р. М. Миняев* 743

Компьютерное моделирование свойств и структуры кристаллического 1,6-клозо-карборана  $(C_2B_4)_n$

*С. А. Зайцев, Ю. И. Зайцева, И. В. Гетманский, Р. М. Миняев* 751

Спиновые свойства кремний-германиевых нанотрубок

*Е. П. Дьячков, В. Б. Меринов, П. Н. Дьячков* 757

---

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамические характеристики перфторциклогексаноата меди(I)  $C_6F_{11}COOCu$

*И. П. Малкерова, Д. Б. Каюмова, Д. С. Ямбулатов, А. В. Хорошилов, А. А. Сидоров, А. С. Алиханян* 765

Взаимодействие в системе  $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-$  и 3D-модель стабильного треугольника  $LiF-NaCl-KCl$

*А. В. Бурчаков, И. К. Гаркушин, Е. М. Егорова, У. А. Емельянова, А. А. Финогенов* 771

---

## ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Исследование спин-кроссовера в комплексе перрената железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином в растворах диметилсульфоксида

*В. В. Коковкин, И. В. Миронов, Е. В. Кортаев, Л. Г. Лавренова* 779

Экстракция ионов металлов в системе сульфат аммония–оксиэтилированный нонилфенол–вода в присутствии органических комплексообразователей

*Д. О. Шильковская, Д. Ю. Куимова, А. М. Елохов* 786

---

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Термическая стабильность гетеронаноструктур  $(ZnS)(Ag_2S)_x$  сульфидов цинка и серебра

*С. И. Садовников, С. В. Сергеева, А. И. Гусев* 792

УДК 546.271:546.492:539.26

## СИНТЕЗ С-МЕРКУРОПРОИЗВОДНЫХ *ОРТО*-КАРБОРАНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС(2-ФЕНИЛ-*ОРТО*-КАРБОРАН-1-ИЛ)РТУТИ<sup>1</sup>

©2024 г. С. А. Ануфриев<sup>а</sup>, С. В. Тимофеев<sup>а</sup>, Д. И. Насырова<sup>б, с</sup>, И. Б. Сиваев<sup>а, д, \*</sup>,  
В. И. Брегадзе<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

<sup>б</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119017 Россия

<sup>с</sup>Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 117303 Россия

<sup>д</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный пер., 36, Москва, 117997 Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Многие производные карборанов, впервые синтезированные во времена бурного развития этой области химии в 60-х годах XX в., остались совершенно неохарактеризованными современными спектральными и структурными методами. В настоящей работе заново синтезирован и охарактеризован методом ЯМР спектроскопии ряд С-меркуропроизводных *орто*-карборана 1-PhHg-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и (2-R-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (R = H, Me, Ph). Молекулярная кристаллическая структура бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути установлена методом рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** *орто*-карборан, меркуропроизводные, синтез, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24050014, EDN: YFNMFI

### ВВЕДЕНИЕ

Химия карборанов уже имеет 60-летнюю историю, однако она совсем не напоминает человека, собирающегося уходить на пенсию [1]. Несмотря на то, что многие направления использования карборанов, такие как медицинская химия [2–5] и синтез люминесцентных материалов [6–9], основаны на использовании классических методов функционализации карборанов, в настоящее время бурно развиваются такие направления химии карборанов, как активация малых молекул [10–13], направляемая функциональными группами катализируемая переходными металлами В–Н активация [14–18], карборансодержащие суперкислоты Льюиса [19–23]. Вместе с тем в химии карборанов имеются значительные лакуны, обусловленные тем, что многие производные, синтезированные в 60–70-х и даже 80-х годах XX в., были охарактеризованы крайне

скудно (главным образом, элементным анализом и температурой плавления). Ряд таких производных, включая галоген- [24–29] и гидрокси- [30, 31] производные карборана, были недавно получены заново и исчерпывающе охарактеризованы. К разряду слабоохарактеризованных относятся и меркуропроизводные карборанов, большая часть которых была синтезирована в конце 60-х—начале 70-х гг. прошлого века [32].

Цель работы — синтез и характеристика С-меркуропроизводных *орто*-карборана Car<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и Car<sub>2</sub>HgPh типов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-*орто*-карборан 1-Me-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> [33], 1-фенил-*орто*-карборан 1-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> [34] и фенилртуть хлорид PhHgCl [35] были получены в соответствии с литературными методиками. Диэтиловый эфир и тетрагидрофуран перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона [36]. Ход реакций контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Kieselgel 60 F245 (Merck), в качестве проявителя использовали

<sup>1</sup> Посвящается 125-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова и 70-летию основания Института элементоорганических соединений Российской академии наук.

0.5% раствор хлорида палладия(II) в 1%-ном солянокислом водном метаноле (1 : 10). Спектры 400 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 128 МГц ( $^{11}\text{B}$ ) регистрировали на спектрометре Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$  (для спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ) и  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (для спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$ ).

**Фенил(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртууть (1).** К раствору 300 мг (1.36 ммоль) 1-фенил-орто-карборана в 10 мл тетрагидрофурана при  $-78^\circ\text{C}$  добавили 0.6 мл (1.50 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавили 420 мг (1.24 ммоль) фенилртууть хлорида, позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь вылили в воду (50 мл), органическую фракцию отделили, а водную промыли  $2 \times 20$  мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили и высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. Полученный остаток подвергли хроматографической очистке на колонке с силикагелем (элюент — петролейный эфир, затем толуол), получив 510 мг (выход 75%) 1-PhHg-2-Ph-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (**1**) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.01 (2H, д,  $J = 6.7$  Гц,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.59 (3H, м,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.21 (2H, т,  $J = 7.3$  Гц,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.12 (1H, т,  $J = 7.3$  Гц,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.97 (2H, д,  $J = 7.1$  Гц,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 3.9–1.4 (10H, уш. м,  $\text{BH}_{\text{карб}}$ ). ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-0.4$  (1B, д,  $J = 148$  Гц),  $-3.9$  (1B, д,  $J = 143$  Гц),  $-7.5$  (2B, д,  $J = 144$  Гц),  $-9.2$  (4B, д,  $J = 166$  Гц),  $-10.3$  (2B, д,  $J = 158$  Гц).

**Бис(орто-карборан-1-ил)ртууть (2).** К раствору 325 мг (2.25 ммоль) орто-карборана в 50 мл диэтилового эфира при  $0^\circ\text{C}$  добавили 1.0 мл (2.25 ммоль) 2.25 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавили 272 мг (1.00 ммоль) хлорида ртууть(II), позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6% раствора соляной кислоты, органическую фракцию отделили, а водную промыли  $3 \times 20$  мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили и высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. Полученный остаток подвергли хроматографической очистке на колонке с силикагелем с хлороформом в качестве элюента. Вторая борсодержащая фракция дала 274 мг (выход 56%) бис(орто-карборан-1-ил)ртууть в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.4 (2B, д,  $J = 171$  Гц),  $-1.3$  (2B, д,  $J = 156$  Гц),  $-7.4$  (4B, д,  $J = 151$  Гц),  $-11.4$  (4B, д,  $J = 157$  Гц),  $-11.9$  (4B, д,  $J = 159$  Гц),  $-13.5$  (4B, д,  $J = 168$  Гц).

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.62 (2H, уш. с,  $\text{CH}_{\text{карб}}$ ), 3.1–1.1 (20H, уш. м,  $\text{BH}_{\text{карб}}$ ).

**Бис(2-метил-орто-карборан-1-ил)ртууть (3).** К раствору 317 мг (2.00 ммоль) 1-метил-орто-карборана в 50 мл диэтилового эфира при  $0^\circ\text{C}$  добавили 1.0 мл (2.25 ммоль) 2.25 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 часа. Затем к реакционной смеси добавили 272 мг (1.00 ммоль) хлорида ртууть(II), позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6% раствора соляной кислоты, органическую фракцию отделили, а водную промыли  $3 \times 20$  мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили и высушили над безводным сульфатом натрия, фильтровали и упарили. Полученный остаток подвергли хроматографической очистке колонке с силикагелем с диэтиловым эфиром в качестве элюента. Третья борсодержащая фракция дала 368 мг (71%) бис(2-метил-орто-карборан-1-ил)ртууть в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.8 (2B, д,  $J = 134$  Гц),  $-6.2$  (2B, д,  $J = 152$  Гц),  $-6.8$  (4B, д,  $J = 149$  Гц),  $-9.4$  (8B, д,  $J = 138$  Гц),  $-10.3$  (4B, д,  $J = 158$  Гц). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.07 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ), 3.2–1.0 (20H, уш. м,  $\text{BH}_{\text{карб}}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 95.3 ( $\text{HgC}_{\text{карб}}$ ), 74.5 ( $\text{MeC}_{\text{карб}}$ ), 29.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**Бис(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртууть (4).** К раствору 441 мг (2.00 ммоль) 1-фенил-орто-карборана в 50 мл диэтилового эфира при  $0^\circ\text{C}$  добавили 1.0 мл (2.25 ммоль) 2.25 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавили 272 мг (1.00 ммоль) хлорида ртууть(II), позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6% раствора соляной кислоты, органическую фракцию отделили, а водную промыли  $3 \times 20$  мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили.

Полученный остаток подвергли хроматографической очистке на колонке с силикагелем (элюент — смесь петролейного эфира и хлороформа 1 : 1). Вторая борсодержащая фракция дала 446 мг (выход 70%) бис(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртууть в виде белого кристаллического порошка. Спектральные данные: ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.9 (2B, д,  $J = 141$  Гц),  $-3.8$  (2B, д,  $J = 145$  Гц),  $-7.2$  (4B, д,  $J = 149$  Гц),  $-9.5$  (12B, м). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.53 (6H, м, *o*-/*n*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.41 (4H, т,  $J = 7.3$  Гц, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 3.2–0.6 (20H, уш. м,  $\text{BH}_{\text{карб}}$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 135.7

(*unco*-C<sub>Ph</sub>), 131.1 (*n*-CH<sub>Ph</sub>), 129.9 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 129.2 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 98.4 (HgC<sub>карб</sub>), 81.3 (PhC<sub>карб</sub>).

Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа были получены медленным упариванием раствора бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути в смеси петролейного эфира и хлороформа. Экспериментальные данные собирали при 100 К на четырехкружном монокристаллическом дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенного детектором NuPIX6000HE (каппа-геометрия, беззатворная техника ω-сканирования), с использованием монохроматизированного графитом Mo K<sub>α</sub>-излучения. Данные интенсивности были интегрированы и скорректированы на поглощение и затухание с помощью программы CrysAlisPro [37]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью SHELXT [38] и уточнена по F<sup>2</sup> с помощью SHELXL-2018 [39] в программе OLEX2 [40]. Все неводородные атомы уточнены с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Положение атомов водорода *BH*-групп найдено по карте разности электронной плотности; эти атомы водорода были уточнены с индивидуальными параметрами изотропного смещения. Все остальные атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены в модели наездника с параметрами относительного изотропного смещения. Струк-

тура зарегистрирована в Кембриджском Центре Кристаллографических Данных (CCDC № 2312972).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химия *C*-меркуропроизводных *орто*-карборана достигла расцвета в конце прошлого века с синтезом анти-краунов — карборанилртутных макроциклов [(Hg-*ortho*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>] и [(Hg-*ortho*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] [41–43]. В то же время лишь единицы из многочисленных меркуропроизводных карборанов, синтезированных в 60-х гг., были надежно охарактеризованы современными спектральными методами [44, 45].

Фенил(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртуть 1-PhHg-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> была получена ранее реакцией фенилртуть хлорида PhHgCl с литиевым или магниевым производными 1-фенил-*орто*-карборана [46,47]. В настоящей работе заново синтезировали 1-PhHg-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (**1**) взаимодействием PhHgCl с литиевым производным 1-фенил-*орто*-карборана 1-Li-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (схема 1).

Синтез симметричной бис(*орто*-карборан-1-ил)ртути и ее *C*-замещенных производных взаимодействием литиевых производных соответствующих карборанов с хлоридом ртути(II) был описан в 60-х гг. прошлого века [48], однако только незамещенная бис(*орто*-карборан-1-ил)ртуть была позже повторно синтезирована и охарактеризована [44].

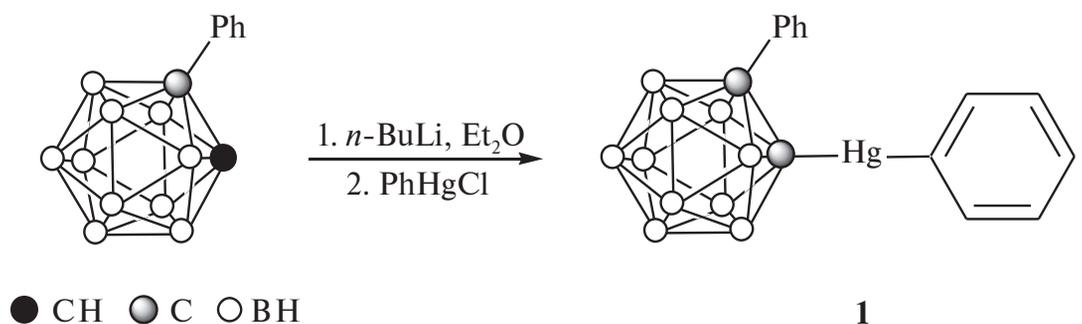


Схема 1. Синтез фенил(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути 1-PhHg-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>.

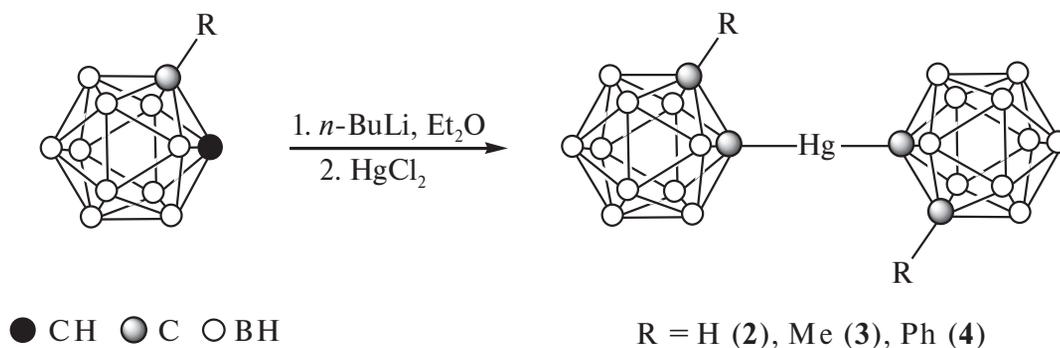


Схема 2. Синтез симметричных *C*-меркуропроизводных *орто*-карборана (2-R-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg.

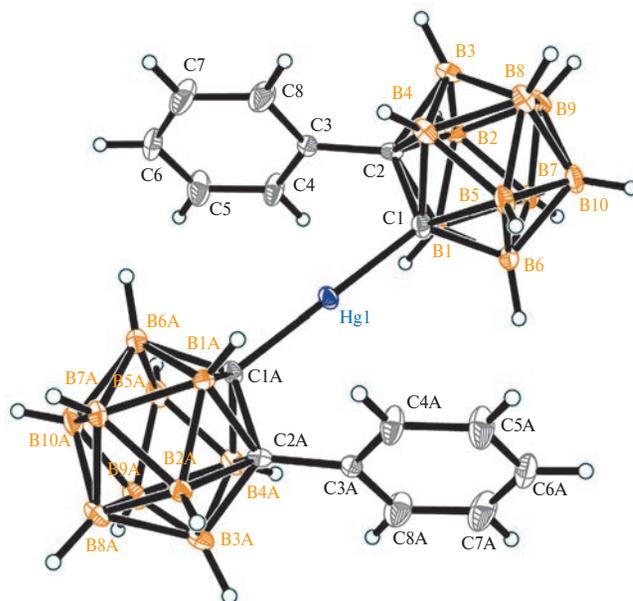
**Таблица 1.** Кристаллические данные и уточнение структуры (2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (**4**)

Формула	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> B <sub>20</sub> Hg
Молекулярная масса	639.19
Температура, К	100.00(10)
Длина волны Å	0.71073
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
Параметры кристаллической ячейки, Å	<i>a</i> = 9.57819(11) <i>b</i> = 13.7753(2) <i>c</i> = 19.7474(3)
Объем, Å <sup>3</sup>	2605.52(6)
<i>Z</i>	4
Плотность (расч.), г/см <sup>3</sup>	1.629
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	5.916
<i>F</i> (000)	1224
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.5 × 0.3 × 0.2
θ-диапазон для сбора данных, град	от 2.788 до 25.255
Диапазоны индексов	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Общее число отражений	26026
Число независимых отражений	2360 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0207]
Данные/ограничения/параметры	2360/0/ 209
GOF	1.158
<i>R</i> индексы (все данные)	<i>R</i> 1 = 0.0235, <i>wR</i> 2 = 0.0432
Конечные <i>R</i> индексы [ <i>I</i> > 2θ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0188, <i>wR</i> 2 = 0.0414

В этой работе ряд симметричных *C*-меркуропроизводных *орто*-карборана (2-*R*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (*R* = H (**2**), Me (**3**), Ph (**4**)) получен взаимодействием литиевых производных соответствующих *орто*-карборанов 1-Li-2-*R*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> (*R* = H, Me, Ph) с HgCl<sub>2</sub> (схема 2).

Полученные *C*-меркуропроизводные *орто*-карборана охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

Молекулярная кристаллическая структура бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути установлена методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Молекула (2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg имеет centrosymmetric строение с углом C–Hg–C 180.0° (рис. 1).

**Рис. 1.** Общий вид молекулы бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути (2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Длина связи Hg–C в **4** 2.077(2) Å, что чуть меньше, чем в (1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (2.095–2.097 Å) [36] и (2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (2.092 Å) [45]. Согласно требованиям симметрии *орто*-карборанильные группы в **4** повернуты друг относительно друга на 180°. Ориентация фенильных групп определяется наличием внутримолекулярных водородных связей B–H<sup>δ</sup>⋯HC (2.093 и 2.226 Å) между соседними с атомами углерода *ВН*-группами *орто*-карборанового остова и *орто*-*СН*-группами ароматического кольца. Образование таких связей характерно для *C*-фенилпроизводных *орто*-карборана [49], в особенности для производных, содержащих заместитель при втором атоме углерода [50–54].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе заново синтезирован и охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии ряд *C*-меркуропроизводных *орто*-карборана 1-PhHg-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и (2-*R*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (*R* = H, Me, Ph). Молекулярная кристаллическая структура бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути установлена методом рентгеноструктурного анализа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00345). ЯМР-спектральные исследования

проводились с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений Российской академии наук, функционирующего при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Определение кристаллической структуры выполнено в Отделе структурных исследований Института органической химии Российской академии наук.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. 1058 p.  
<https://doi.org/10.1016/C2014-0-01334-2>
2. *Valliant J.F., Guenther K.J., King A.S. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 232. № 1–2. P. 173.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00087-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00087-5)
3. *Scholz M., Hey-Hawkins E.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 11. P. 7035.  
<https://doi.org/10.1021/cr200038x>
4. *Zargham E.O., Mason C.A., Lee M.W.* // *Int. J. Cancer Clin. Res.* 2019. V. 6. № 2. P. 110.  
<http://doi.org/10.23937/2378-3419/1410110>
5. *Chen Y., Du F., Tang, L. et al.* // *Mol. Ther. Oncolytics.* 2022. V. 24. P. 400.  
<https://doi.org/10.1016/j.omto.2022.01.005>
6. *Mukherjee S., Thilagar P.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 6. P. 1070.  
<https://doi.org/10.1039/C5CC08213G>
7. *Li X., Yan H., Zhao Q.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 6. P. 1888.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201503456>
8. *Ochi J., Tanaka K., Chujo Y.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 25. P. 9841.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201916666>
9. *Tanaka K., Gon M., Ito S. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 472. P. 214779.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214779>
10. *Zhang X., Yan H.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 466.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.006>
11. *Hu J.R., Wang J.H., Jin K.G., Zhu C.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 437.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060019>
12. *Hu J.R., Wang J.H.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 10. P. 1551. <https://doi.org/10.1134/S0022476622100018>
13. *Hu J.R., Wang J.H.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1329.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600654>
14. *Yu W.-B., Cui P.-F., Gao W.-X., Jin G.-X.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 300.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.006>
15. *Quan Y., Xie Z.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. № 13. P. 3660. <https://doi.org/10.1039/C9CS00169G>
16. *Сиваев И.Б.* // *Журн. неорг. химии.* 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.
17. *Wang Q., Liu B., Feng K., Hashmi, A.S.K.* // *Adv. Synth. Catal.* 2022, V. 364. № 24. P. 4174.  
<https://doi.org/10.1002/adsc.202201183>
18. *Zhang J., Xie Z.* // *Org. Chem. Front.* 2023. V. 10. № 12. P. 3074.  
<https://doi.org/10.1039/D3QO00621B>
19. *Sivaev I.B.* // *Chemistry.* 2023. V. 5. № 2. P. 834.  
<https://doi.org/10.3390/chemistry5020059>
20. *Akram M.O., Tidwell J.R., Dutton J.L., Martin, C.D.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. № 34. P. e202307040.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202307040>
21. *Vashisth K., Dutta S., Akram M.O., Martin C.D.* // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 28. P. 9639.  
<https://doi.org/10.1039/D3DT01557B>
22. *Diab M., Jaiswal K., Bawari D., Dobrovetsky R.* // *Israel J. Chem.* 2023. V. 63. № 78. P. e202300010.  
<https://doi.org/10.1002/ijch.202300010>
23. *Xiang L., Wang J., Krummenacher I. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2023. V. 29. № 42. P. e202301270.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202301270>
24. *Shernyukov A.V., Salnikov G.E., Rudakov D.A., Genaev A.M.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 5. P. 3106.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03392>
25. *Anufriev S.A., Timofeev S.V., Zhidkova O.B. et al.* // *Crystals.* 2022. V. 12. № 9. P. 1251.  
<https://doi.org/10.3390/cryst12091251>
26. *Zhidkova O.B., Druzina A.A., Anufriev S.A. et al.* // *Molbank.* 2022. V. 2022. № 1. P. M1347.  
<https://doi.org/10.3390/M1347>
27. *Guo W., Guo C., Ma Y.-N., Chen X.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 13. P. 5326.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00074>
28. *Lu W., Wu Y., Ma Y.-N. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 2. P. 885.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03694>
29. *Suponitsky K.Yu., Anufriev S.A., Sivaev I.B.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 2. P. 875.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28020875>
30. *Рудаков Д.А., Генаев А.М., Гатилов Ю.В. и др.* // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2020. № 2. С. 320.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2763-1>
31. *Ma Y.-N., Ren H., Wu Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 13. P. 7331.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c13570>
32. *Сиваев И.Б., Стогний М.Ю.* // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2019. № 2. С. 217.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2379-5>

33. Hawthorne M.F., Andrews T.D., Garrett P.M. et al. // Inorganic Syntheses / Ed. Earl L. Muetterties. NY, San Francisco: McGraw-Hill, 1967. V. 10. P. 91.  
<https://doi.org/10.1002/9780470132418.ch17>
34. Brain P.T., Cowie J., Donohoe D.J. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 6. P. 1701.  
<https://doi.org/10.1021/ic9511128>
35. Sharma R. // Lett. Org. Chem. 2022. V. 19. № 12. P. 1077.  
<http://dx.doi.org/10.2174/1568026622666220516122705>
36. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, 2009. 743 p.
37. CrysAlisPro. Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
38. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<http://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
39. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<http://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.  
<http://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
41. Wedge T.J., Hawthorne M.F. // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 240. № 1–2. P. 111.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00259-X)
42. Dolgushin F.M., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 12. P. 1493.  
<https://doi.org/10.1070/rcr4998>
43. Супоницкий К.Ю., Ануфриев С.А., Шмалько А.В., Сиваев И.Б. // Коорд. химия. 2023. Т. 50. № 5. С. 344.
44. Morel P., Schaffer P., Britten J.F., Villiant J.F. // Acta Cryst. C. 2002. V. 58. № 12. P. m601.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270102020036>
45. Lee J.-D., Kim S.-J., Yoo D. et al. // Organometallics. 2000. V. 19. № 9. P. 1695.  
<https://doi.org/10.1021/om990935s>
46. Zakharkin L.I., Bregadze V.I., Okhlobystin O.Yu. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 6. № 3. P. 228.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88731-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88731-8)
47. Захаркин Л.И., Жигарева Г.Г., Казанцев А.В. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. № 1. С. 89.
48. Zakharkin L.I., Bregadze V.I., Okhlobystin O.Yu. // J. Organomet. Chem. 1965. V. 4. № 3. P. 211.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94161-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94161-5)
49. Глухов И.В., Лысенко К.А., Корлюков А.А., Антипин М.Ю. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2005. № 3. С. 541  
<https://doi.org/10.1107/S0108270194005809>
50. <https://doi.org/10.1107/S0108270194005809>
51. Lewis Z.G., Welch A.J. // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. № 4. P. 705.  
<https://doi.org/10.1107/S0108270192012125>
52. Robertson S., Ellis D., McGrath T.D. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. № 10. P. 1293.  
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00103-7)
53. Lee S., Shin J., Ko D.-H., Han, W.-S. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 84. P. 12741.  
<https://doi.org/10.1039/D0CC04684A>
54. Fu M., Yuan S., Qu Q. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 47. P. 21714.  
<https://doi.org/10.1039/D3NJ03491G>

## SYNTHESIS OF C-MERCURO DERIVATIVES OF *ORTHO*-CARBORANE. CRYSTAL STRUCTURE OF BIS(2-PHENYL-*ORTHO*-CARBORAN-1-YL)MERCURY

S. A. Anufriev<sup>a</sup>, S. V. Timofeev<sup>a</sup>, D. I. Nasyrova<sup>b,c</sup>, I. B. Sivaev<sup>a,d,\*</sup>, V. I. Bregadze<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

<sup>b</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

<sup>c</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 117303 Russia

<sup>d</sup>Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia

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

Many carborane derivatives, first synthesized during the rapid development of this field of chemistry in the 60s of the last century, remained completely uncharacterized by modern spectral and structural methods. In this work, a series of C-mercuro derivatives of *ortho*-carborane 1-PhHg-2-Ph-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> and (2-R-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Hg (R = H, Me, Ph) were newly synthesized and characterized by NMR spectroscopy. The molecular crystal structure of bis(2-phenyl-*ortho*-carboran-1-yl)mercury was determined by single crystal X-ray diffraction.

**Keywords:** *ortho*-carborane, mercuro derivatives, synthesis, NMR spectroscopy, single crystal X-ray diffraction

УДК 546.161, 541.133.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ  $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$  И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ© 2024 г. И. И. Бучинская<sup>а,\*</sup>, Н. И. Сорокин<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ “Курчатовский институт”, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: buchinskayai@gmail.com

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Методом “мягкой химии” (осаждением HF из водных растворов хлоридов стронция  $\text{SrCl}_2$  и скандия  $\text{ScCl}_3$ ) синтезированы нанокристаллические образцы состава  $(100 - x) \text{SrF}_2 \cdot x \text{ScF}_3$ , где  $3 \leq x \leq 33$  мол. %, со средним размером зерен  $\sim 20$  нм. Из раствора  $95 \text{SrCl}_2 \cdot 5 \text{ScCl}_3$  получен однофазный твердый раствор  $\text{Sr}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{F}_{2.03}$  со структурой флюорита (тип  $\text{CaF}_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 5.7959 \pm 0.0016$  Å. Для керамического образца, приготовленного из него холодным прессованием и нагретого до температуры 831 К, измерена ионная проводимость в режиме охлаждения, которая составляет  $6.4 \times 10^{-6}$  См/см при 673 К. Энергия активации ионного переноса равна  $1.13 \pm 0.04$  эВ. Величина проводимости нанокристаллического  $\text{Sr}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{F}_{2.03}$  превышает электропроводность монокристалла такого же состава в 3.5 раза и меньше электропроводности монокристалла  $\text{Sr}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  в  $\sim 10$  раз.

**Ключевые слова:** фторид стронция, фторид скандия, нанокристаллы, твердые растворы, структура флюорита, рентгенофазовый анализ, ионная проводимость, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24050025, EDN: YFNGED

## ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы  $\text{M}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  флюоритовой структуры с участием скандия образуются в системах  $\text{MF}_2\text{--ScF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$  и  $\text{Pb}$ ). Фазовые равновесия в этих системах исследованы в работах [1–4]. Все системы  $\text{MF}_2\text{--ScF}_3$  относятся к эвтектическому типу, в двух из них ( $\text{BaF}_2\text{--ScF}_3$  и  $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$ ) обнаружены соединения  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$  (соотношение компонентов 3 : 2),  $\text{Ba}_5\text{Sc}_3\text{F}_{19}$  (5 : 3) и  $\text{Sr}_2\text{ScF}_7$  (2 : 1) соответственно.

Высокие значения ионной проводимости были получены для твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  при  $x = 0.1$  ( $\sigma_{500\text{K}} = 1.2 \times 10^{-3}$  См/см,  $E_a = 0.65$  эВ [5–7]), твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  при  $x = 0.07\text{--}0.1$  ( $\sigma_{500\text{K}} = 6 \times 10^{-2}\text{--}1.3 \times 10^{-1}$  См/см,  $E_a = 0.39\text{--}0.40$  эВ [8–10]) и эвтектического композита 75 мол. %  $\text{PbF}_2\text{--}25$  мол. %  $\text{ScF}_3$  ( $\sigma_{500\text{K}} = 2 \times 10^{-2}$  См/см,  $E_a = 0.383$  эВ [4, 10]). Данные по дефектной структуре и ионной проводимости концентрационного ряда монокристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.15$ ) в системе  $\text{CaF}_2\text{--ScF}_3$  приведены в [11]. Проводимость флюоритового твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  в системе  $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$  исследована на двух монокристаллических образцах ( $x = 0.05$  и  $0.10$ ) с обозначением их состава как ва-

лового “по шихте” при кристаллизации из расплава [12]. Обнаружено, что значения ионной проводимости скандийсодержащих твердых растворов на основе флюоритовых матриц  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  значительно меньше ионопроводящих характеристик твердых растворов на основе  $\text{BaF}_2$  и флюоритовой модификации  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Традиционно фторпроводящие твердые электролиты — это керамические образцы, приготовленные из порошков. В [13] показано, что нанокерамики твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  легко могут быть получены методом “мягкой химии” — соосаждением из водных растворов нитратов бария и скандия. Эта методика выглядит очень привлекательной для получения керамических твердых электролитов путем прессования нанопорошков, синтезированных из водных растворов, с последующим термическим отжигом таблеток [14].

Цель настоящей работы — синтез флюоритового твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  методом соосаждения из водных растворов солей, исследование проводящих свойств его керамики и сравнение результатов с данными для монокристаллических образцов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали методом “мягкой химии” из водных растворов  $(100 - x)\text{SrCl}_2 \cdot x\text{ScCl}_3$  ( $x = 5, 7, 10$  и  $33$  мол. %) с использованием коммерческих реактивов  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки “ос. ч.”,  $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации “ч. д. а.”, 46%-ного раствора  $\text{HF}$  марки “ос. ч. 27–5” (Химкрафт, Россия), бидистиллированной воды и посуды из политетрафторэтилена. Готовили 0.5 М раствор хлоридов  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{ScCl}_3$  в соответствующем мольном соотношении, сливали с 10-кратным избытком  $\text{HF}$ , интенсивно перемешивали в течение нескольких минут, выдерживали около получаса, затем декантировали и четырехкратно промывали бидистиллированной водой, после чего центрифугировали. Отсутствие хлора в последней промывочной воде подтверждали качественной реакцией с  $\text{AgNO}_3$ . Осадки прокаливали на воздухе в стеклоуглеродном тигле. Фториды стронция и скандия относительно устойчивы к пиролизу во влажном воздухе [15, 16]. В объемных кристаллах  $\text{ScF}_3$  пиролиз начинается при температуре  $\sim 550^\circ\text{C}$  [16], но для наночастиц с сильно развитой и гидратированной поверхностью его температура может быть значительно снижена. Поэтому был выбран режим термообработки, аналогичный приведенному в [14]: сушка при комнатной температуре  $\sim 1$  нед., затем постепенный (в течение 1 ч) нагрев до  $500^\circ\text{C}$  и прокаливание в течение 2 ч.

Исходные реактивы и продукты синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (40 кВ, 15 мА,  $\text{NiK}_\beta$ -фильтр) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $110^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе DICVOL06 с уточнением методом полнопрофильного анализа Le Bail в программе JANA2006 [17].

Содержание скандия в порошковых и кристаллических образцах проверяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на энергодисперсионном спектрометре Orbis Micro-XRF (EDAX, США) в вакууме.

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова–Шерера [18]:

$$\text{ОКР} = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где  $K$  — коэффициент для учета формы зерна ( $K \sim 0.94$  для сферических частиц),  $\lambda$  — длина волны излучения ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154$  нм),  $\theta$  — угол Брэгга для дифракционного пика,  $\beta$  — наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальную составляющую уширения при оценке не учитывали.

Нанопорошок  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  прессовали при комнатной температуре в таблетки на ручном прессе Karl Zeiss, прикладывая статическое давление 500 МПа в течение 5 мин. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber.

Электропроводность  $\sigma_{dc}$  керамического образца диаметром 3 мм и толщиной 1 мм измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 в частотном диапазоне 5 Гц–500 кГц. Методика электрофизических измерений приведена в работах [14, 19]. Импедансные измерения  $Z^*(\omega) = \text{Re}[Z] + j\text{Im}[Z]$  ( $\omega$  — круговая частота,  $j$  — мнимая единица) проводили в вакууме  $\sim 1$  Па в температурном интервале 634–831 К в режиме охлаждения. Погрешность при определении  $\sigma_{dc}$  составляла 5%. Наличие в спектрах импеданса  $Z^*(\omega)$  электрохимической системы  $\text{Ag|керамика|Ag}$  блокирующего эффекта от инертных электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемом образце.

Объемное сопротивление керамики ( $R_{cer}$ ) находили из частотных зависимостей комплексного электрохимического импеданса  $Z^*(\omega)$  по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений  $\text{Re}[Z]$ . Электропроводность образца рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где  $h$  — толщина образца,  $S$  — площадь электрода. Величина  $\sigma_{dc}$  включает в себя все процессы электропереноса в керамике внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

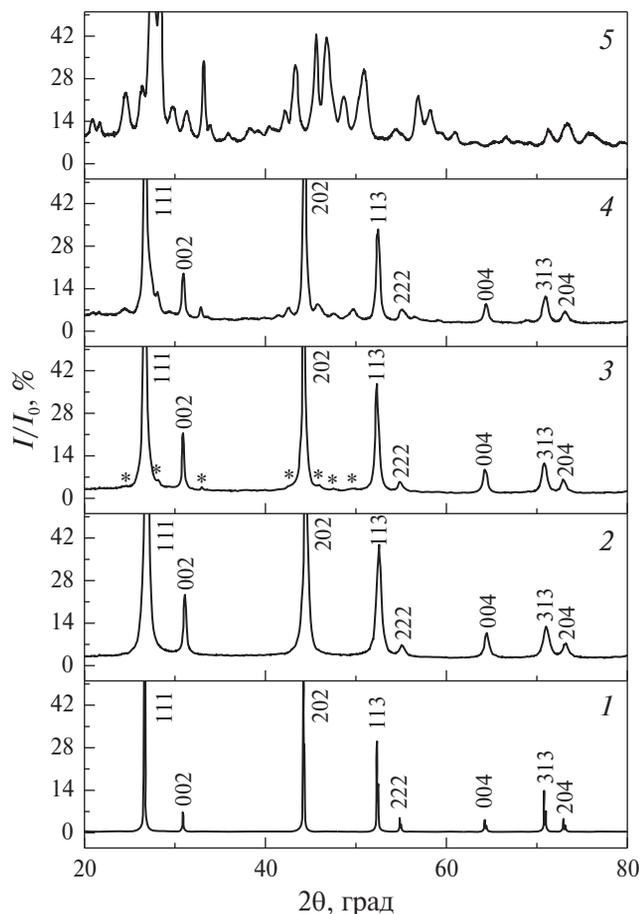
Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = A\exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $E_a$  — энергия активации ионного переноса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов (кривые 2–5) и монокристаллического  $\text{SrF}_2$  (кривая 1) для сравнения. РФА показал, что концен-



**Рис. 1.** Дифрактограммы кристаллического образца SrF<sub>2</sub> (1) и осадков, полученных из водных растворов составов: 95SrCl<sub>2</sub> × 5ScCl<sub>3</sub> (2), 93SrCl<sub>2</sub> × 7ScCl<sub>3</sub> (3), 90SrCl<sub>2</sub> × 10ScCl<sub>3</sub> (4) и SrCl<sub>2</sub> : ScCl<sub>3</sub> = 2 : 1 (5). Цифрами обозначены индексы hkl для флюоритовой фазы, \* — появление рефлексов моноклинной фазы Sr<sub>2</sub>ScF<sub>7</sub>.

традиционная область водного раствора (100 – x) SrCl<sub>2</sub> · xScCl<sub>3</sub>, где образуется флюоритовый твердый раствор (пр. гр. *Fm* $\bar{3}$ *m*), составляет от 0 до 6 мол. % ScCl<sub>3</sub>. Осадок из раствора состава 95SrCl<sub>2</sub> · 5ScCl<sub>3</sub> является однофазным и имеет флюоритовую структуру (кривая 2), в осадке из раствора 93SrCl<sub>2</sub> · 7ScCl<sub>3</sub> (кривая 3) уже фиксируется примесь моноклинного соединения Sr<sub>2</sub>ScF<sub>7</sub> (пр. гр. *P2*<sub>1</sub>/*c*). При осаждении из раствора 90SrCl<sub>2</sub> · 10ScCl<sub>3</sub> (кривая 4) его количество возрастает, а осадок из раствора SrCl<sub>2</sub> : ScCl<sub>3</sub> = 2 : 1 представляет собой соединение Sr<sub>2</sub>ScF<sub>7</sub> в чистом виде (кривая 5).

Таким образом, получен только один однофазный флюоритовый образец. Сужение области существования твердого раствора, синтезированного низкотемпературными методами, по сравнению с твердым раствором, полученным из расплава, было отмечено для системы CaF<sub>2</sub>–HoF<sub>3</sub> [20]. Флюоритовые твердые растворы, по-

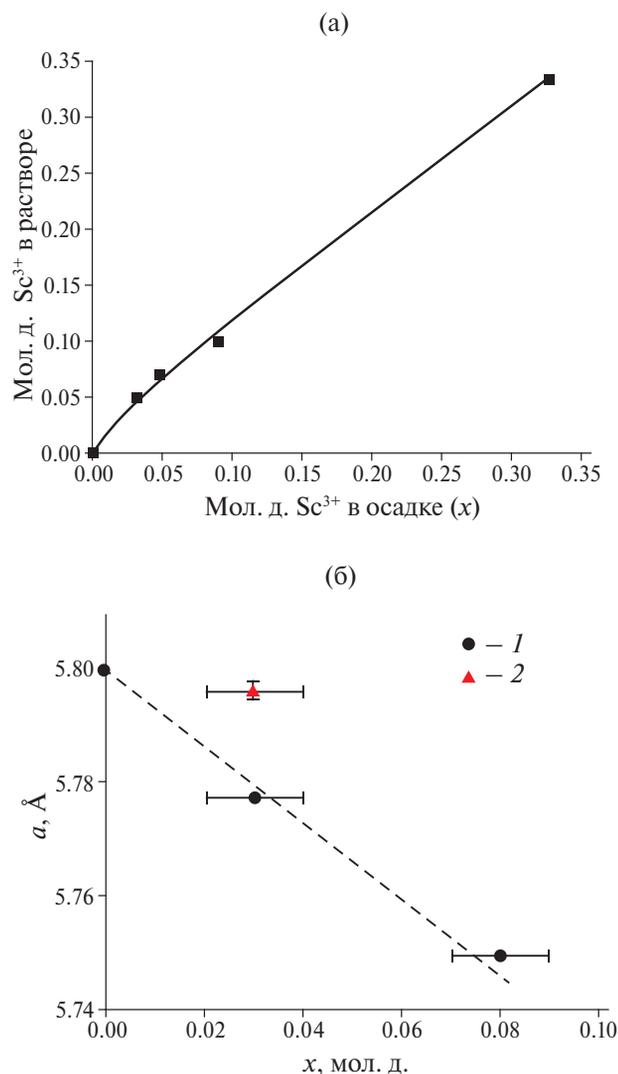
лученные по аналогичной методике в системах MF<sub>2</sub>–RF<sub>3</sub> (M = Sr, Ba; R = Y, Ce) [21–23], не демонстрируют такого сужения областей твердых растворов по сравнению с образцами, полученными из расплава или в результате твердофазного синтеза. Твердые растворы, полученные как низкотемпературным синтезом, так и закалкой расплава, являются неравновесными.

Уточнение содержания ионов Sc<sup>3+</sup> в синтезированных образцах методом РФЛА показало, что его концентрация немного меньше, чем в исходных растворах хлоридов (рис. 2а). Из водного раствора состава 95SrCl<sub>2</sub> · 5ScCl<sub>3</sub> осаждается флюоритовый твердый раствор Sr<sub>1–x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> с  $x = 0.03 \pm 0.01$ , а из раствора 93SrCl<sub>2</sub> · 7ScCl<sub>3</sub> получается двухфазная смесь (рис. 1, дифрактограмма 3) с общим содержанием Sc<sup>3+</sup>  $\sim 0.048 \pm 0.015$ , т.е. область существования твердого раствора можно оценить как  $0 < x < 0.04$ .

Все осаждаемые твердофазные образцы гидратированы. В задачи настоящей работы не входило исследование динамики удаления воды, но потеря массы образцов прекращалась при  $\sim 450^\circ\text{C}$ . Параметры решетки флюоритовой фазы в осажденных порошках до и после прокалывания отличаются несущественно. Параметр решетки и ОКР образца Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub>, высушенного в комнатных условиях, составили  $5.8002 \pm 0.0008 \text{ \AA}$  (практически совпадает с параметром чистого SrF<sub>2</sub>) и  $17 \pm 0.5 \text{ нм}$  соответственно. После прокалывания образца ОКР незначительно увеличивается ( $20 \pm 0.2 \text{ нм}$ ), а параметр решетки уменьшается ( $5.7959 \pm 0.0016 \text{ \AA}$ ).

Электропроводность монокристаллических образцов Sr<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>F<sub>2.05</sub> и Sr<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub> была изучена в [12], их составы указаны как валовые “по шихте”. Эти данные нуждаются в проверке, так как неизвестно, из какой части кристаллической булы были вырезаны образцы и каковы были потери на испарение при кристаллизации. Поэтому в данной работе выполнено уточнение составов тех самых монокристаллических образцов методом РФЛА и получено, что содержание Sc<sup>3+</sup> равно  $x = 0.03 \pm 0.01$  и  $0.08 \pm 0.01$  для образцов “валового состава” Sr<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>F<sub>2.05</sub> и Sr<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub> соответственно. Также в них обнаружено небольшое количество Pb<sup>2+</sup> ( $\sim 0.005$  мол. д.), поскольку фторид свинца использовался в качестве фторирующего агента и не удался полностью из расплава. Далее по тексту будем указывать составы монокристаллических образцов, исследованных в [12], уточненные как Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> и Sr<sub>0.92</sub>Sc<sub>0.08</sub>F<sub>2.08</sub>.

РФА позволил определить параметры элементарных ячеек этих образцов ( $5.7771(2)$  и  $5.7495(3) \text{ \AA}$

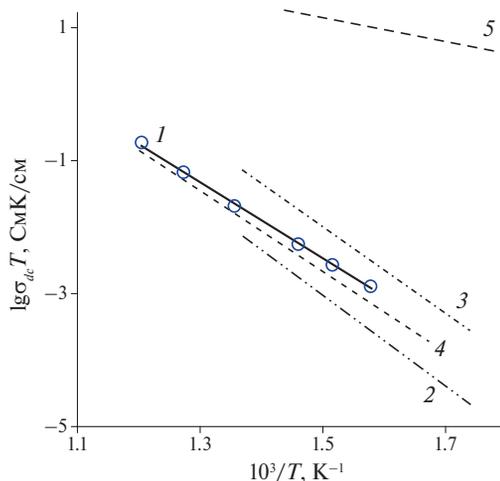


**Рис. 2.** Зависимость содержания катионов Sc<sup>3+</sup> в полученном осадке (данные РФЛА) от их содержания в исходном растворе хлоридов (а) и зависимость параметра элементарной ячейки от состава для флюоритового твердого раствора Sr<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (б). Данные 1 приведены для монокристаллов, синтезированных из расплава; 2 — для порошка, синтезированного из хлоридных растворов с последующим прокаливанием.

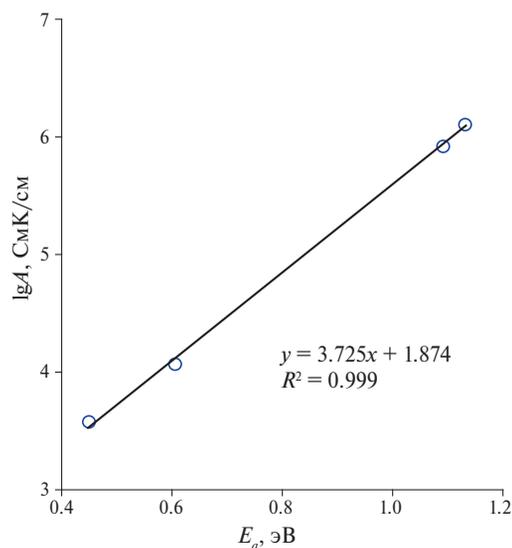
соответственно) и найти зависимость *a*(*x*) для твердого раствора Sr<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>:

$$a = a_{\text{SrF}_2} - kx, \quad (3)$$

где  $a_{\text{SrF}_2} = 5.800 \text{ \AA}$ ,  $k = 0.68$ . Зависимость (рис. 2б) носит оценочный характер, так как состав определен с невысокой точностью. Обращает на себя внимание тот факт, что параметр решетки твердого раствора, синтезированного из раствора хлоридов, больше, чем параметр решетки твердого раствора аналогичного состава, полученного кристаллизацией из расплава. Можно предположить, что элементарная



**Рис. 3.** Температурные зависимости ионной проводимости нанокристаллического твердого раствора Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> (1), осажденного из водного раствора, монокристаллов твердых растворов, выращенных из расплава (2 — Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> [12], 3 — Sr<sub>0.92</sub>Sc<sub>0.08</sub>F<sub>2.08</sub> [12], 4 — Ca<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub> [11]) и керамического образца Ba<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub> (5), полученного твердофазным синтезом. Для образцов M<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>F<sub>2.1</sub> (M = Ca, Ba) составы приведены “по шихте”.



**Рис. 4.** Корреляция между lg*A* и *E*<sub>*a*</sub> для нанокристаллов Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> и RF<sub>3</sub> (R = La, Pr, Sc), осажденных из водных растворов хлоридов.

ячейка в первом случае увеличена из-за дефектности наночастиц или загрязнения очень малым количеством анионов Cl<sup>-</sup>.

На рис. 3 показана температурная зависимость ионной проводимости нанокристаллического однофазного образца Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> в координатах lgσ<sub>dc</sub> T, 10<sup>3</sup>/T. Надежные измерения удалось провести только для высокотемпературного участка (634–831 К) электропровод-

**Таблица 1.** Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамических образцов Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> и RF<sub>3</sub> (R = Sc, La, Pr), синтезированных методом осаждения из водных растворов

Образец	A, См К/см	E <sub>a</sub> , эВ	ΔT, К
Sr <sub>0,97</sub> Sc <sub>0,03</sub> F <sub>2,03</sub>	1,28 × 10 <sup>6</sup>	1,13 ± 0,04	634–831
ScF <sub>3</sub> [19]	8,28 × 10 <sup>5</sup>	1,09 ± 0,05	798–821
LaF <sub>3</sub> [14]	1,19 × 10 <sup>4</sup>	0,603 ± 0,005	610–830
PrF <sub>3</sub> [14]	3,77 × 10 <sup>3</sup>	0,447 ± 0,003	532–823

**Таблица 2.** Вид материала, метод получения и ионная проводимость для нанокерамических образцов фторидов Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub>, ScF<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, PrF<sub>3</sub> и монокристаллов Sr<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (x = 0,03, 0,08)

Соединение	Материал	Метод получения	σ <sub>673</sub> , См/см при 673 К	Литература
Sr <sub>0,97</sub> Sc <sub>0,03</sub> F <sub>2,03</sub>	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	6,4 × 10 <sup>-6</sup>	Настоящая работа
Sr <sub>0,97</sub> Sc <sub>0,03</sub> F <sub>2,03</sub>	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1,8 × 10 <sup>-6</sup>	[12]
Sr <sub>0,92</sub> Sc <sub>0,08</sub> F <sub>2,08</sub>	»	»	1,9 × 10 <sup>-5</sup>	[12]
SrF <sub>2</sub>	»	»	5 × 10 <sup>-9</sup> –2 × 10 <sup>-8</sup>	[24–27]
Ca <sub>0,9</sub> Sc <sub>0,1</sub> F <sub>2,1</sub>	»	»	3,7 × 10 <sup>-6</sup>	[11]
Ba <sub>0,9</sub> Sc <sub>0,1</sub> F <sub>2,1</sub>	Микрокерамика	Твердофазный синтез	2,3 × 10 <sup>-2</sup>	[7]
LaF <sub>3</sub>	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	5,4 × 10 <sup>-4</sup>	[14]
PrF <sub>3</sub>	»	»	2,5 × 10 <sup>-3</sup>	[14]
ScF <sub>3</sub>	»	»	1 × 10 <sup>-5</sup>	[19]

ности из-за высокой поверхностной проводимости образца. Кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля. Энергия активации ионного переноса в нанокристаллическом ScF<sub>3</sub> составляет 1,13 ± 0,04 эВ, ионная проводимость при 673 К равна 6,4 × 10<sup>-6</sup> См/см.

В табл. 1 приведены для сравнения параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамических образцов твердого раствора Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> и фторидов РЗЭ RF<sub>3</sub> (R = La, Pr, Sc), синтезированных методом осаждения из водных растворов. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации электропроводности в нанокристаллическом Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> имеют максимальные значения. Между электрофизическими параметрами нанокристаллических образцов, полученных из водных растворов, наблюдается линейная корреляция (рис. 4). Высокая энергия активации ионного переноса в нанокристаллах Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> приводит к его более низкой ионной проводимости по сравнению с электропроводностью нанокристаллов RF<sub>3</sub> (R = La, Pr, Sc) (табл. 2). Величина σ<sub>ac</sub> при 673 К для нанокристалла Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> по сравнению с нанокристаллами РЗЭ меньше в 2, 120 и 570 раз для Sc, La и Pr соответственно.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены результаты измерений проводимости нанокристаллического Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> в сравнении с электропроводностью монокристаллических образцов SrF<sub>2</sub>, Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub>, Sr<sub>0,92</sub>Sc<sub>0,08</sub>F<sub>2,08</sub> и Ca<sub>0,9</sub>Sc<sub>0,1</sub>F<sub>2,1</sub>, выращенных из расплава, и керамического образца Ba<sub>0,9</sub>Sc<sub>0,1</sub>F<sub>2,1</sub>. Ионная проводимость нанокерамики Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> при 673 К больше электропроводности монокристаллов SrF<sub>2</sub> и Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> в ~10<sup>3</sup> и 3,5 раза соответственно. Однако плотность нанокерамического образца Sr<sub>0,97</sub>Sc<sub>0,03</sub>F<sub>2,03</sub> составляет ~70% от рентгеноструктурной плотности монокристалла того же состава (ρ<sub>x</sub> = 4,29 г/см<sup>3</sup>). Поэтому для вынесения суждения о влиянии наноструктурирования на величину ионной проводимости флюоритовых фторидов Sr<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> необходимо увеличить плотность керамической таблетки.

Анализ кондуктометрических данных показывает, что проводимость флюоритового твердого раствора Sr<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (нанокерамика, монокристаллы) сравнима по величине с проводимостью твердого раствора Ca<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (монокристаллы) и существенно меньше проводимости твердого раствора Ba<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>

(микрочерта). По-видимому, причиной этого является размерный фактор во флюоритовой структуре: параметр элементарной ячейки твердого раствора на основе  $\text{BaF}_2$  значительно выше соответствующих характеристик твердых растворов на основе  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано фазообразование в субсолидусной области системы  $\text{SrF}_2\text{—ScF}_3$  и электропроводящие свойства нанокристаллического раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ . Подтверждено существование соединения  $\text{Sr}_2\text{ScF}_7$  и флюоритового твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x < 0.04$ ) в низкотемпературной области. Других соединений в системе не обнаружено. Найдена зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора, полученного кристаллизацией из расплава, от состава:  $a = a_{\text{SrF}_2} - 0.68x$ . Показано, что гетеровалентное замещение щелочноземельных катионов флюоритовых матриц  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  (в отличие от матрицы  $\text{BaF}_2$ ) катионами  $\text{Sc}^{3+}$  не приводит к улучшению ионопроводящих свойств материалов. Причиной этого, по-видимому, является размерный фактор: объем элементарной ячейки твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  значительно больше объема твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маклачков А.Г., Инполитов Е.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 9. С. 1713.
2. Gredin P., de Kozak A., Quarton M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. № 6. P. 1088.
3. Федоров П.П., Саттарова М.А., Спиридонов Ф.М., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 163.
4. Федоров П.П., Трновцова Т., Мелешина В.А. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 406.
5. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Тез. докл. 10 симп. по химии неорган. фторидов. М., 1998. С. 153.
6. Trnovcova V., Sorokin N.I., Fedorov P.P. et al. // Solid State Phenomena. 2003. V. 90–91. P. 439.
7. Trnovcova V., Sorokin N.I., Fedorov P.P. et al. // Ionics. 2000. V. 6. P. 351.
8. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайттер М. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506.
9. Сорокин Н.И. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 4. С. 710.
10. Trnovcova V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 181.
11. Сульянова Е.А., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 612.
12. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. и др. // Материалы II Уральского кристаллографического совещания “Кристаллография-98”. Сыктывкар, 1998. С. 80.
13. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 988. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070228>.
14. Бучинская И.И., Сорокин Н.И. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 877. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600044>.
15. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEN003637>
16. Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Arkharova N.A. // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 371. <https://doi.org/10.3390/cryst9070371>
17. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. — Cryst. Mater. 2014. V. 229. S. 345.
18. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 63 с.
19. Сорокин Н.И., Бучинская И.И. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080158>
20. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1179. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17090069>
21. Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 6. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.017>
22. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1794. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.027>
23. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 187. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.05.008>
24. Uvarov N.F., Hairtdinov E.F., Ivanov-Shits A.K. // Solid State Ionics. 1989. V. 36. P. 23.
25. Samara G.A. // Solid State Phys. 1984. V. 38. P. 1.
26. Schoonman J., den Hartog H.W. // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
27. Bollmann W. // Kristall und Technik. 1980. V. 15. № 2. P. 197.

**LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MATERIALS IN THE SrF<sub>2</sub>–ScF<sub>3</sub> SYSTEM AND STUDY OF THEIR ELECTRICAL CONDUCTIVITY****I. I. Buchinskaya<sup>a,\*</sup>, and N. I. Sorokin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia*

*\*e-mail: buchinskayaii@gmail.com*

Using the “soft chemistry” method (precipitation of HF from aqueous solutions of strontium chlorides SrCl<sub>2</sub> and scandium chloride ScCl<sub>3</sub>) nanocrystalline samples of (100 – *x*) SrF<sub>2</sub> × *x*ScF<sub>3</sub>, 3 ≤ *x* ≤ 33 mol % compositions with an average grain size of ~20 nm were synthesized. From a solution of 95SrCl<sub>2</sub> × 5ScCl<sub>3</sub> a single-phase solid solution of Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> with a fluorite structure (CaF<sub>2</sub>-type, space group Fm $\bar{3}$ m) with a unit cell parameter *a* = 5.7959 ± 0.0016 Å was obtained. On a ceramic sample prepared from it by cold pressing and heated to a temperature of 831 K, the ionic conductivity in the cooling mode was measured, which is 6.4 × 10<sup>–6</sup> S/cm at 673 K. The activation energy of ion transfer is 1.13 ± 0.04 eV. The conductivity of nanocrystalline Sr<sub>0.97</sub>Sc<sub>0.03</sub>F<sub>2.03</sub> exceeds the electrical conductivity of a single crystal of the same composition by 3.5 times and is ~10 times less than the electrical conductivity of a single crystal Sr<sub>0.92</sub>Sc<sub>0.08</sub>F<sub>2.08</sub>.

*Keywords:* strontium fluoride, scandium fluoride, nanocrystals, solid solutions, fluorite structure, powder X-ray phase analysis, ionic conductivity, impedance spectroscopy

УДК 546.88

## ОЦЕНКА ХАНСЕНОВСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

© 2024 г. К. С. Никонов<sup>a,\*</sup>, Т. К. Менщикова<sup>a</sup>, М. Н. Бреховских<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: nikonovk.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 02.12.2023 г.

Методом жидкофазной эксфолиации при ультразвуковой обработке получены низкоразмерные флейки слоистых дихалькогенидов  $TaX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ),  $VSe_2$  и  $NbSe_2$ . Путем измерения оптической плотности дисперсии в различных жидких средах приближенно установлены хансеновские параметры этих соединений. Показано, что содержание низкоразмерных частиц дихалькогенидов в образце возрастает при уменьшении хансеновской дистанции между дихалькогенидами и эксфолиационной средой. Предложен способ качественно оценить влияние эксфолиационной среды на размер формирующихся в процессе эксфолиации частиц и показано, что уменьшение абсолютного значения параметров  $\delta_{\text{полярный}}$  и  $\delta_{\text{водородный}}$  в изученных системах приводит к уменьшению размера получаемых флейков.

**Ключевые слова:** слоистые дихалькогениды переходных элементов, параметры растворимости Хансена, жидкофазная эксфолиация

DOI: 10.31857/S0044457X24050038, EDN: YFMQDC

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазная эксфолиация в различных средах является одним из распространенных методов получения низкоразмерных флейков слоистых халькогенидов переходных элементов (ТМДС). Характерная слоистая структура этих соединений способствует расщеплению объемного кристалла на квази-2D-фрагменты под действием различных эксфолирующих факторов, таких как ультразвуковое или химическое воздействие. В результате такой обработки образуется высокодисперсная система, представляющая собой взвесь мельчайших фрагментов-флейков в выбранной эксфолиационной среде [1].

Изначально параметры растворимости Хансена были предложены в качестве развития идеи параметра растворимости Хильдебранда [2] как метода количественного описания пригодности различных растворителей для получения раствора тех или иных жидкостей, но в дальнейшем в область их применения были включены задачи, связанные с проницаемостью, адгезией полимеров и образованием дисперсий наночастиц [3, 4], для которых важна устойчивость к агрегации и седиментации [5].

В отличие от модели Хильдебранда, в модели Хансена для предсказания поведения пары веществ используются три параметра:  $\delta_{\text{дисперсионный}}$  ( $\delta_d$ ),

$\delta_{\text{полярный}}$  ( $\delta_p$ ) и  $\delta_{\text{водородный}}$  ( $\delta_h$ ). Каждый из них описывает вклад различных взаимодействий, возникающих в системе, в поведение вещества и измеряется в  $\text{МПа}^{1/2}$ . Зная эти коэффициенты для набора растворителей и концентрацию диспергированного вещества в образце, можно оценить параметр  $\delta_{\text{hsp}}$  (hsp — d, p, h) исследуемого вещества по формуле (1), где  $c_s$  — концентрация частиц, диспергированных в жидкой фазе s:

$$\delta_{\text{hsp}} = \frac{\sum_s c_s \delta_{s,\text{hsp}}}{\sum_s c_s} \quad (1)$$

Задача теоретического расчета хансеновских параметров для различных соединений до сих пор не решена в полной мере, а существующие подходы к ее решению позволяют получить только приближенный результат при высокой вычислительной сложности [6].

Методика эмпирической оценки хансеновских параметров наночастиц подробно описана в работе [7], где при помощи сравнительного анализа дисперсий низкоразмерных частиц диборидов  $\text{SrB}_2$  и  $\text{MgB}_2$  были рассчитаны хансеновские параметры этих соединений. Ключевым моментом в работе Гиллиама является использование величины оптического поглощения вместо концентрации, что значительно упрощает практическую реализацию ме-

тодики. Сходные методы также применяли для описания поведения слоистых дихалькогенидов молибдена и вольфрама [8].

Слоистые дихалькогениды тантала обладают металлическими свойствами. В широком диапазоне температур в них наблюдаются волны зарядовой плотности [9], что отличает их от большей части родственных соединений, переходящих в такое состояние только при низких температурах [10, 11]. Материалы на основе  $TaS_2$  и  $TaSe_2$  обладают фотолюминесцентными свойствами [12, 13]. Особенности низкоразмерных материалов на основе слоистых дихалькогенидов, сочетающие высокое отношение объема к площади поверхности и квантовый размерный эффект, позволяют в широких пределах управлять свойствами полученных образцов.

Такое сочетание свойств делает дихалькогениды тантала перспективными материалами для создания низкоразмерных электронных устройств [14], газовых [15] и биологических сенсоров [16], фотодетекторов [17], катализаторов реакции HER [18], анодных материалов для химических источников тока [19] и использования в других технологических областях [9].

Цель настоящей работы — оценка хансеновских параметров соединений  $TaX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ),  $VSe_2$  и  $NbSe_2$  и поиск закономерностей, описывающих влияние хансеновских параметров растворимости TMDC и параметров жидкой фазы на эффективность процесса эксфолиации и стабильность образующихся дисперсий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения низкоразмерных флейков  $TaX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ),  $VSe_2$  и  $NbSe_2$  использовали метод жидкофазной эксфолиации под действием ультразвуковых волн. На первом этапе навеску 0.003 г мелкокристаллического порошка TMDC помещали в жидкую среду объемом 1.5 мл и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин (ультразвуковая ванна Granbo GD0201 120W). Затем полученную дисперсию центрифугировали (9000 об/мин) на протяжении времени  $\tau$ , эквивалентного 30 мин для NMP (*n*-метилпирролидона) с учетом вязкости эксфолиационной среды (миницентрифуга Joanlab MC12plus). Время центрифугирования приведено в табл. 1. Супернатант отделяли и измеряли величину оптического поглощения.

Исходные порошки TMDC получены прямым синтезом из простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах [20]. Состав порошков под-

**Таблица 1.** Время центрифугирования в различных эксфолиационных средах

Эксфолиационная среда	Время центрифугирования, мин
Вода	16.8
Этиловый спирт	19.5
Изопропиловый спирт	36.8
NMP	30.0
Ацетон	5.5
Толуол	10.0
Гексан	5.3
Тетрахлорметан	15.5
Бензол	10.9
2,2,4-Триметилпентан	8.5
50% Толуол/этанол	14.0
50% Вода/этанол	18.0
Глицерин	25.4

твержден методом РФА с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Для идентификации синтезированных соединений использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и базу данных COD (University of Cambridge).

После центрифугирования супернатант, содержащий низкоразмерные частицы исследуемого дихалькогенида, помещали в кварцевую кювету квадратного сечения  $10 \times 10$  мм и регистрировали величину оптического поглощения излучения в диапазоне 230–630 нм. Оптические измерения проводили на спектрофлуориметре Solar CM 2203. Источником возбуждающего излучения служила импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics). Таким образом были получены спектры оптического поглощения частиц  $TaX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ),  $VSe_2$  и  $NbSe_2$ , диспергированных в ряде различных жидких фаз. На основании полученных данных проведена оценка хансеновских параметров исследуемых дихалькогенидов.

Обработку и визуализацию полученных результатов проводили средствами среды Python и библиотек Pandas, Scipy, Seaborn, Plotly.

Для синтеза порошков использовали металлические V (99.95%), Nb (99.9%), Ta (99.95%), элементарные S (х. ч.), Se (х. ч.), Te (х. ч.). В качестве эксфолиационной среды применяли  $H_2O_{\text{дист}}$ , этанол (Феррейн, 95%), изопропанол (х. ч.), глицерин

(х. ч.), *n*-метилпирролидон (NMP, Glentham Life Sciences, 99%), ацетон (х. ч.), толуол (ч. д. а.), гексан (х. ч.),  $\text{CCl}_4$  (ч. д. а.), бензол (х. ч.), изопентан (х. ч.), а также 50 об. % смеси состава этанол–вода и этанол–толуол.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Оценка хансеновских параметров $\text{TaX}_2$ ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), $\text{VSe}_2$ и $\text{NbSe}_2$

На основании данных [12, 21] о результатах аналогичного синтеза и выбранных параметрах центрифугирования размеры полученных частиц можно оценить в диапазоне от 2–5 до 30 нм в диаметре. Более крупные частицы TMDC, как и непрореагировавшие частицы металла и халькогена, при центрифугировании переходят в седиментированный остаток.

С учетом данных об оптическом поглощении полученных дисперсий частиц слоистых дихалькогенидов и справочных данных о хансеновских параметрах [22] жидких сред были рассчитаны хансеновские параметры  $\text{TaX}_2$ ,  $\text{VSe}_2$  и  $\text{NbSe}_2$ .

Характерный вид кривых поглощения приведен на рис. 1. В качестве иллюстрации представлена кривая поглощения частиц  $\text{VSe}_2$  в толуоле. Во всех остальных случаях форма кривой остается неизменной и меняется только положение полосы поглощения в области 300 нм. Для расчета хансеновских параметров были использованы усредненные значения оптического поглощения, рассчитанные в интервале от 400 до 500 нм, т.е. там, где в спектре отсутствуют полосы поглощения.

При расчете параметров Хансена для наночастиц, получаемых *in situ*, как в данном случае, следует учесть, что на величину оптического поглощения может оказывать влияние не только качество растворителя, но и эффективность эксфолиации в данной жидкой фазе, иными словами, измеряя поглощение света образцом, мы оцениваем как способность частиц противостоять седиментации, т.е. качество жидкой фазы как растворителя, так и число частиц, образовавшихся при ультразвуковой обработке, т.е. качество жидкой фазы как эксфолирующего агента. По этой причине при подсчете хансеновских параметров из рассмотрения были исключены значения поглощения, выходящие за пределы 1.5 IQR (IQR, или межквартильный размах, — разница между значениями, составляющими границы первого и третьего квартилей в выборке), так как есть основания полагать, что такие результаты связаны не с высокой стабильностью дисперсии частиц,

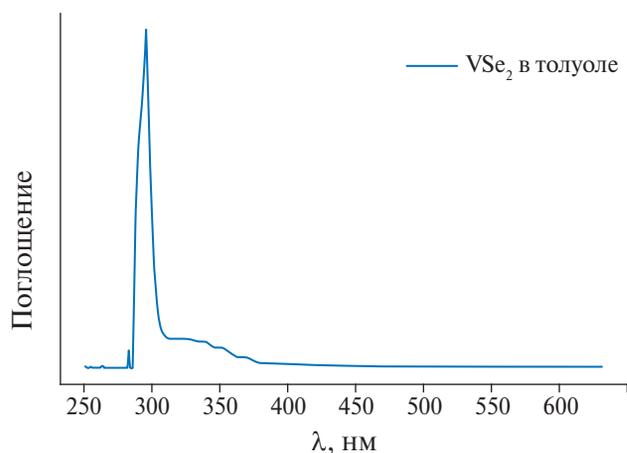


Рис. 1. Характерная форма кривых поглощения на примере  $\text{VSe}_2$  в толуоле.

а с эффективностью этой жидкой фазы в качестве эксфолирующего агента.

Усредненные результаты расчета хансеновских параметров на участке 400–500 нм представлены в табл. 2. На рис. 2 показано изменение этих величин среди исследованных образцов дихалькогенидов.

Видно, что полярный хансеновский параметр  $\delta_p$  возрастает в рядах  $\text{S–Se–Te}$  и  $\text{Ta–V–Nb}$ , дисперсионный параметр  $\delta_d$  — в рядах  $\text{Te–Se–S}$  и  $\text{Ta–V–Nb}$ , а водородный параметр  $\delta_h$  — в рядах  $\text{Se–S–Te}$  и  $\text{Ta–Nb–V}$ .

Наименьшее различие наблюдается в значениях параметра  $\delta_d$ , который связан со способностью молекул к поляризации, поэтому можно предположить, что высокосимметричная структура слоистых дихалькогенидов сглаживает эффект, оказываемый заменой атомов на их соседей по группе Периодической системы.

Оставшиеся два параметра —  $\delta_p$  и  $\delta_h$  — описывают способность к межмолекулярным взаимодействиям и склонность к образованию водородных связей соответственно.

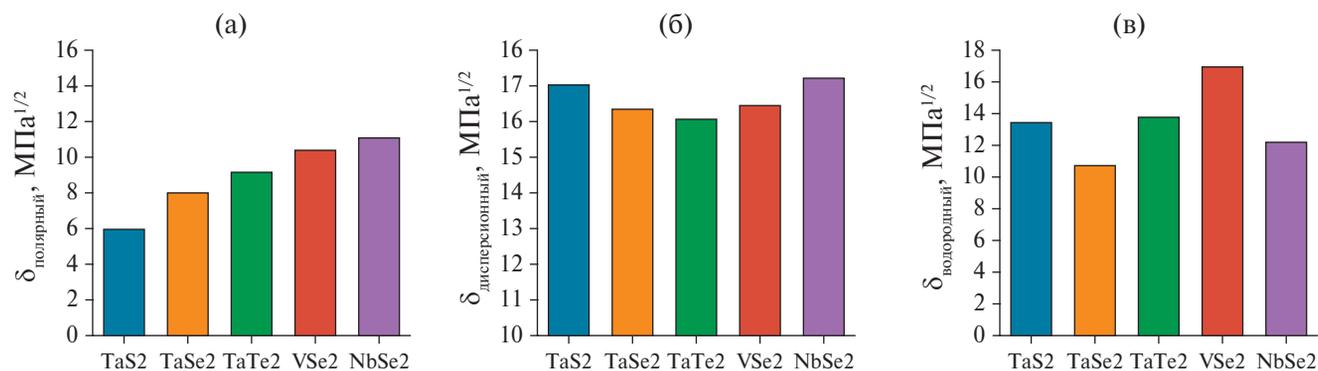
Можно отметить, что только параметр  $\delta_p$  возрастает вниз по группе Периодической системы от  $\text{S}$  к  $\text{Te}$ . Изменение остальных параметров в рядах  $\text{S–Se–Te}$  и  $\text{V–Nb–Ta}$  происходит нелинейно.

### Подбор смеси растворителей на основе хансеновских параметров

Хансеновская дистанция  $R_a$  ( $\text{МПа}^{1/2}$ ) описывает различие между параметрами двух компонентов смеси и рассчитывается по формуле (2). Хорошо смешивающиеся между собой пары веществ характеризуются низким значением  $R_a$ :

**Таблица 2.** Хансеновские параметры слоистых дихалькогенидов

TMDC	$\delta_d$ , МПа <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ , МПа <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ , МПа <sup>1/2</sup>
TaS <sub>2</sub>	17.0	5.9	13.5.0
TaSe <sub>2</sub>	16.3	7.9	10.7
TaTe <sub>2</sub>	16.1	9.1	13.8
VSe <sub>2</sub>	16.4	10.3	16.9
NbSe <sub>2</sub>	17.2	11.0	12.2

**Рис. 2.** Изменение хансеновских параметров VSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> и TaX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te):  $\delta_p$  полярного (а),  $\delta_d$  дисперсионного (б) и  $\delta_h$  водородного (в).

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2. \quad (2)$$

Зная хансеновские параметры того или иного соединения, можно подобрать такую смесь растворителей, дистанция между параметрами которой и параметрами исследуемого соединения будет минимальной. Такой подход открывает возможности для оптимизации методики работы с исследуемым соединением за счет более широкого выбора возможных дисперсионных сред, что позволяет избежать работы с токсичными или огнеопасными веществами или даже обойти принципиальные ограничения при планировании эксперимента или технического процесса, такие как неподходящая температура кипения или избыточная реакционная способность.

Хансеновские параметры бинарной смеси рассчитываются по формуле (3), где  $\delta_{hsp}$  — рассматриваемый параметр ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ), а  $\phi$  — объемная доля одного из компонентов:

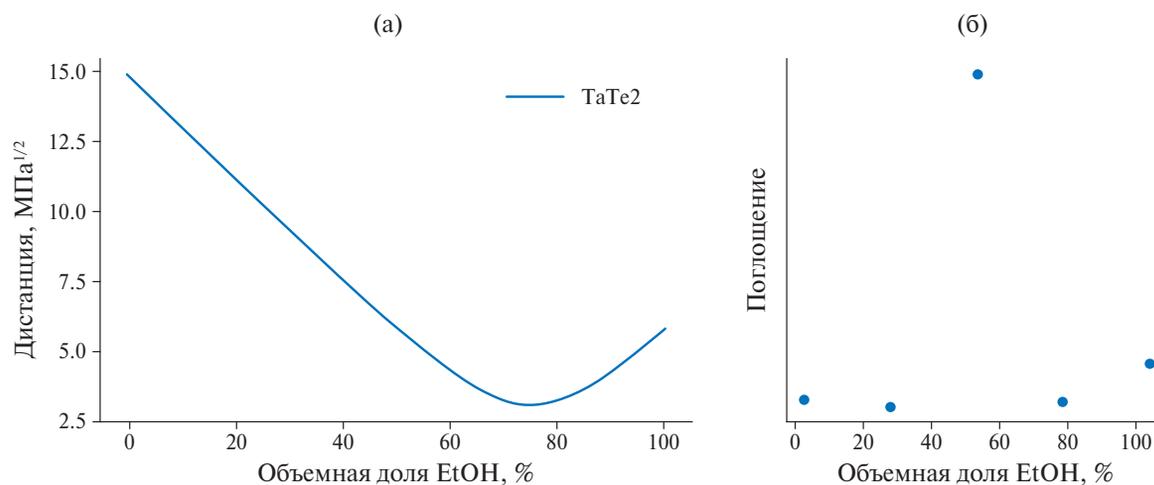
$$\delta_{hsp}^{смесь} = \frac{\phi_1}{100} \delta_{hsp,1} + \left(1 - \frac{\phi_1}{100}\right) \delta_{hsp,2}. \quad (3)$$

В качестве иллюстрации приведем результаты подбора оптимального состава смеси этилового спирта и толуола, которая может служить дисперсионной средой для получения низкоразмерного

TaTe<sub>2</sub>. Зависимость хансеновской дистанции между TaTe<sub>2</sub> и смесью EtOH/толуол представлена на рис. 3а.

Минимум кривой приходится на объемную долю EtOH, близкую к 70%, что соответствует составу с параметрами  $\delta_d = 18.07$ ,  $\delta_p = 12.39$  и  $\delta_h = 12.43$  МПа<sup>1/2</sup>. Следовательно, наивысшую концентрацию частиц TaTe<sub>2</sub>, а значит и наибольшее значение оптического поглощения следует ожидать в той же области составов. На рис. 3б представлены экспериментальные данные по оптическому поглощению TaTe<sub>2</sub> в среде EtOH/толуол различной концентрации.

Для проверки гипотезы по описанной в экспериментальной части методике было подготовлено пять образцов, дисперсионная среда в которых содержала 0, 25, 50, 75 и 100% этилового спирта в толуоле. После ультразвуковой обработки и центрифугирования было измерено оптическое поглощение супернатанта, содержащего низкоразмерные частицы TaTe<sub>2</sub>. Максимум поглощения лежит в области 50–75% содержания EtOH, что согласуется с предположением, высказанным на основании анализа хансеновских параметров смеси. Сдвиг положения максимума влево может объясняться особенностями процесса эксфолиации TaTe<sub>2</sub>, а также неизбежными погрешностями оценки хансеновских параметров дихалькогенида. Тем не



**Рис. 3.** Зависимость дистанции ( $R_a$ ) между TaTe<sub>2</sub> и смесью EtOH/толуол от объемной доли EtOH в смеси (а). Зависимость величины оптического поглощения образца TaTe<sub>2</sub> от объемной доли EtOH в эксфолиационной среде (б).

менее полученный результат косвенно подтверждает достоверность проведенной оценки параметров  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$ . Аналогичным образом оптимальный состав бинарной смеси может быть рассчитан для любой системы, для которой известны хансеновские параметры обоих компонентов дисперсионной среды и вещества диспергированной фазы.

#### Хансеновская дистанция и поглощение

На рис. 4 показана зависимость поглощения исследованных образцов от хансеновской дистанции между используемым растворителем и частицами дихалькогенида. Положение точек свидетельствует о тенденции к уменьшению оптического поглощения при увеличении хансеновской дистанции между растворителем и TMDC. Имеющиеся точки невозможно обобщить одной прямой с разумным уровнем погрешности, но в ряде случаев (рис. 4в, 4г) можно предположить существование двух прямых с разным угловым коэффициентом, описывающих зависимость поглощения от дистанции для двух групп растворителей. В то же время нам не удалось установить признаки, позволяющие отнести эксфолирующий агент в ту или иную группу.

Коэффициенты корреляции Пирсона  $R_p$  и Спирмена  $R_s$  описывают степень линейной корреляции между двумя наборами данных. В обоих случаях величина коэффициента может изменяться в пределах от  $-1$  (связь между параметрами идеально описывается уравнением  $y = ax + b$ ,  $a < 0$ ) до  $1$  (связь между параметрами идеально описывается уравнением  $y = ax + b$ ,  $a > 0$ ). Значение  $R = 0$  говорит об отсутствии линейной зависимости между параметрами. Ключевое отличие коэффициента корреляции

Спирмена состоит в том, что благодаря ранговой методике расчета он менее чувствителен к статистическим выбросам. Следует подчеркнуть, что даже высокие значения коэффициентов  $R_p$  и  $R_s$  еще не означают наличия линейной зависимости между двумя величинами, а только говорят о присутствии корреляции между ними.

Действительно, значение коэффициента корреляции Пирсона позволяет предположить наличие отрицательной корреляции между хансеновской дистанцией и уровнем поглощения, иными словами, чем меньше дистанция между растворителем и халькогенидом, тем больше уровень поглощения и тем выше качество растворителя. Слабый уровень корреляции в случае отдельных TMDC может быть связан с недостаточным числом изученных растворителей для получения более отчетливой картины.

Согласно табл. 3, коэффициент Спирмена  $R_s$  варьируется от  $-0.14$  до  $-0.70$  (исключая TaS<sub>2</sub>), а коэффициент Пирсона  $R_p$  — от  $-0.36$  до  $-0.57$  (исключая TaS<sub>2</sub>).

#### Эффективность эксфолирующих агентов

Эффективность дисперсионной среды в качестве эксфолирующего агента можно оценить по положению пика поглощения [23]. Уменьшение размера частиц приводит к смещению пика поглощения в область более коротких длин волн, следовательно, можно ожидать, что в более эффективных растворителях положение пика поглощения, наблюдаемого при 300 нм, будет смещено влево. Очевидной связи между положением пика поглощения и хансеновской дистанцией в паре растворитель–дихалькогенид не обнаружено.

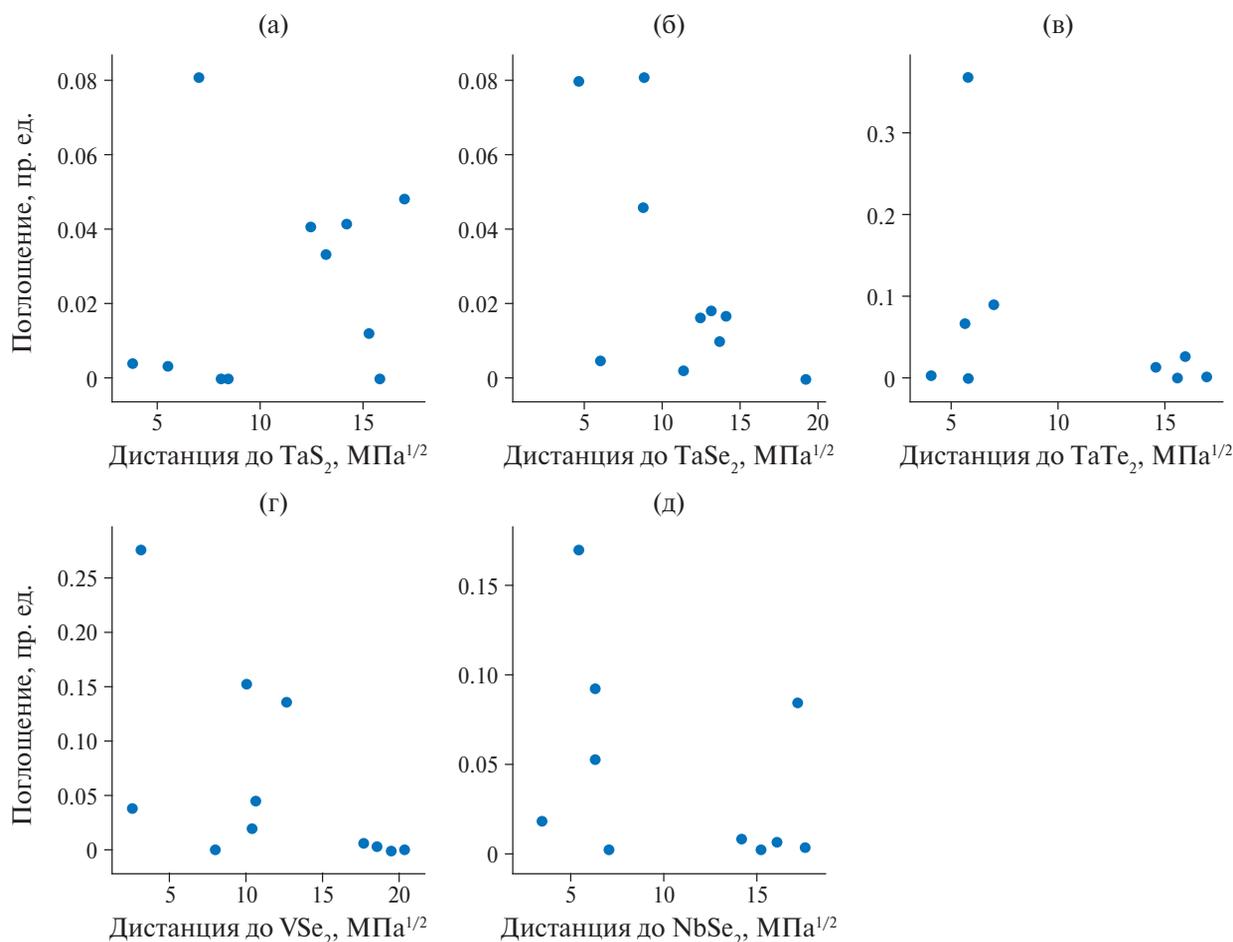


Рис. 4. Зависимость величины оптического поглощения от дистанции  $R_a$  между эксфолиационной средой и TaS<sub>2</sub> (а), TaSe<sub>2</sub> (б), TaTe<sub>2</sub> (в), VSe<sub>2</sub> (г), NbSe<sub>2</sub> (д).

Таблица 3. Коэффициенты корреляции  $R_s$  и  $R_p$  между хансеновской дистанцией от TMDC до растворителя и величиной оптического поглощения

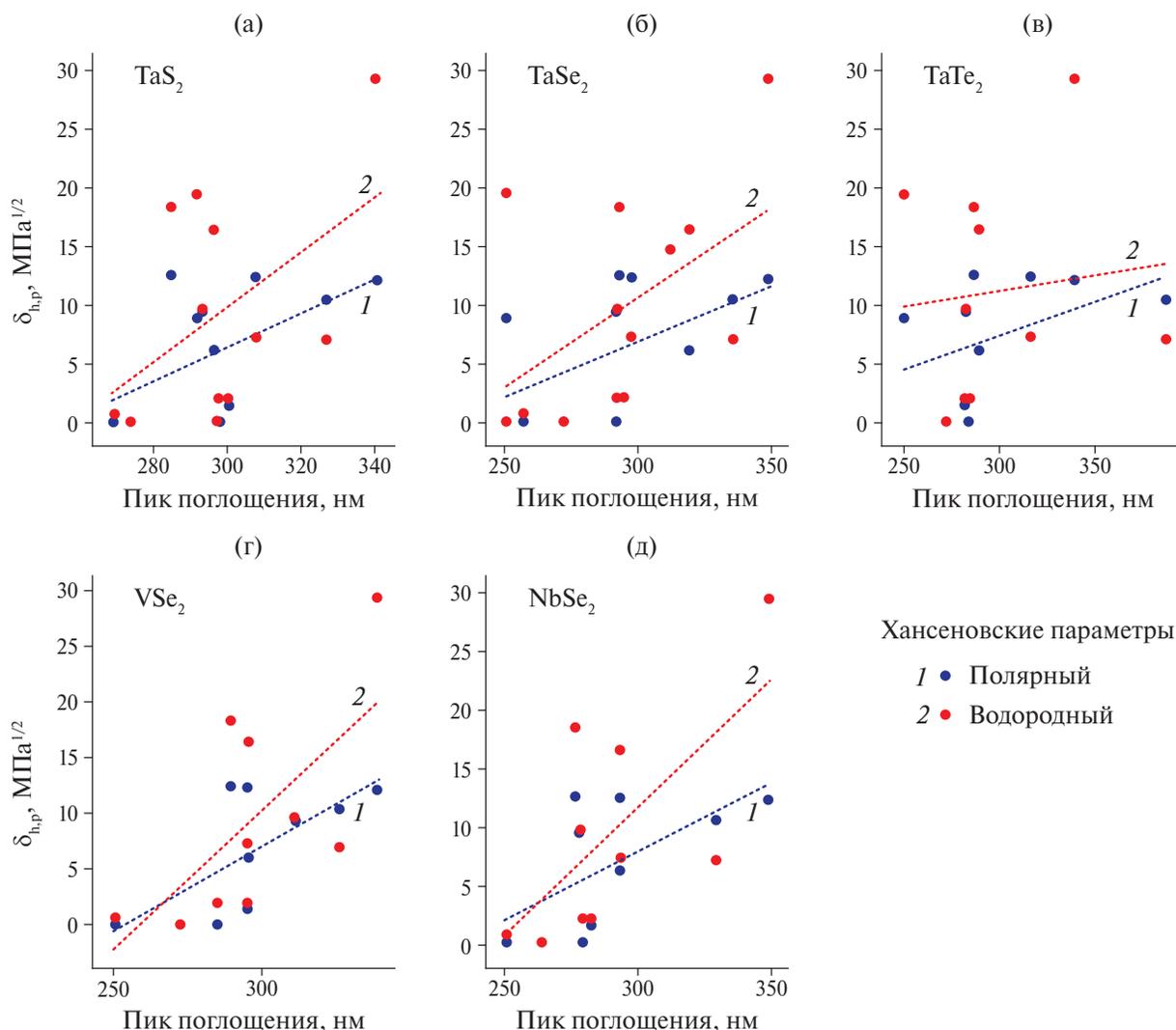
TMDC	$R_s$	$R_p$
TaTe <sub>2</sub>	-0.14	-0.36
TaSe <sub>2</sub>	-0.46	-0.61
TaS <sub>2</sub>	0.19	0.20
VSe <sub>2</sub>	-0.70	-0.57
NbSe <sub>2</sub>	-0.50	-0.40

В табл. 4 и 5 приведены значения коэффициентов корреляции Пирсона и Спирмена между положением пика поглощения и хансеновской дистанцией  $R_a$ , параметрами  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ , а также разницей  $\Delta\delta_{hsp}$  между отдельными хансеновскими параметрами растворителя и дихалькогенида.

Применение критерия Спирмена в дополнение к критерию Пирсона позволяет сгладить влияние

сильно выделяющихся значений, которые могут серьезно искажать  $R_p$ .

Значительный уровень корреляции с положением пика поглощения устойчиво отмечается в случае  $\delta_p$  (0.44–0.7 для  $R_p$ , 0.37–0.59 для  $R_s$ ) и  $\delta_h$  (0.49–0.68 для  $R_p$ , за исключением TaTe<sub>2</sub>, 0.24–0.7 для  $R_s$ ). На этом основании можно предположить, что существует зависимость между положением пика поглощения, т.е. размером частиц, и значениями полярного и водородного хансеновских параметров и в исследуемом диапазоне хансеновских параметров эта зависимость носит линейный или близкий к линейному характер. Зависимость положения пика от  $\delta_p$  и  $\delta_h$  представлена на рис. 5. Из приведенных данных следует, что увеличение этих хансеновских параметров приводит к увеличению длины волны, при которой регистрируется пик поглощения, т.е. к увеличению размеров частиц дихалькогенида, полученных в результате процесса эксфолиации, и, следовательно, к падению эффективности рассматриваемого растворителя в качестве эксфолиационной среды.



**Рис. 5.** Зависимость положения пика поглощения от  $\delta_h$  и  $\delta_p$  эксфолиационной среды в случае  $\text{TaS}_2$  (а),  $\text{TaSe}_2$  (б),  $\text{TaTe}_2$  (в),  $\text{VSe}_2$  (г),  $\text{NbSe}_2$  (д).

В случае  $\text{VSe}_2$  и  $\text{NbSe}_2$  наблюдается ярко выраженная отрицательная корреляция между длиной волны пика поглощения и  $\Delta\delta_p$  ( $R_s = -0.87$  и  $-0.74$  соответственно), т. е. увеличение разницы между  $\delta_p$  растворителя и дихалькогенида приводит к уменьшению длины волны пика поглощения и, следовательно, к уменьшению размера частиц и повышению эффективности эксфолиационного процесса. В остальных случаях коэффициент  $R_s$  корреляции между положением пика и  $\Delta\delta_{\text{hsp}}$  колеблется от 0 ( $\Delta\delta_d$  в случае  $\text{NbSe}_2$  и  $\text{TaS}_2$ ) до  $-0.53$  ( $\Delta\delta_h$  в случае  $\text{VSe}_2$ ). Единственное положительное значение  $R_s$  ( $\Delta\delta_p$  в случае  $\text{TaS}_2$ ), скорее всего, является выбросом.

Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Оценивая величину оптического поглощения дисперсии, содержащей

частицы слоистого дихалькогенида, мы получаем информацию о концентрации частиц, которая пропорциональна оптическому поглощению. Концентрация частиц отрицательно коррелирует с хансеновской дистанцией между частицами ТМДС и растворителем, т. е. с увеличением дистанции между ними падает концентрация частиц в дисперсии. Следовательно, использование растворителя с  $\delta_{\text{hsp}}$ , близкими к параметрам дихалькогенида, способствует повышению концентрации эксфолиированных частиц.

Положение пика поглощения связано с размером эксфолируемых частиц: чем меньше частицы, тем сильнее пик поглощения сдвинут влево, в область коротких длин волн. Здесь наблюдается другая зависимость: абсолютное увеличение  $\delta_p$  и  $\delta_h$  приводит

**Таблица 4.** Коэффициенты корреляции Пирсона  $R_p$  между положением пика поглощения и характеристиками эксфолиационной среды

TMDC	$R_p(\delta_d)$	$R_p(\Delta\delta_d)$	$R_p(\delta_p)$	$R_p(\Delta\delta_p)$	$R_p(\delta_h)$	$R_p(\Delta\delta_h)$	$R_p(R_a)$
TaS <sub>2</sub>	0.07	-0.16	0.54	0.01	0.49	0.08	0.07
TaSe <sub>2</sub>	0.23	-0.32	0.55	-0.37	0.50	0.04	-0.08
TaTe <sub>2</sub>	-0.01	-0.14	0.44	-0.26	0.11	0.10	-0.01
VSe <sub>2</sub>	0.01	-0.36	0.70	-0.76	0.66	-0.29	-0.44
NbSe <sub>2</sub>	-0.06	-0.21	0.63	-0.65	0.68	0.17	-0.09

**Таблица 5.** Коэффициенты корреляции Спирмена  $R_s$  между положением пика поглощения и характеристиками эксфолиационной среды

TMDC	$R_s(\delta_d)$	$R_s(\Delta\delta_d)$	$R_s(\delta_p)$	$R_s(\Delta\delta_p)$	$R_s(\delta_h)$	$R_s(\Delta\delta_h)$	$R_s(R_a)$
TaS <sub>2</sub>	0.16	-0.01	0.37	0.01	0.24	0.17	0.17
TaSe <sub>2</sub>	0.24	-0.31	0.59	-0.39	0.49	-0.35	-0.21
TaTe <sub>2</sub>	0.03	-0.11	0.54	-0.18	0.26	0.02	0.00
VSe <sub>2</sub>	-0.06	-0.38	0.58	-0.87	0.70	-0.53	-0.55
NbSe <sub>2</sub>	-0.06	-0.03	0.49	-0.74	0.55	-0.15	-0.22

к увеличению размеров частиц, в то время как зависимость между  $\Delta\delta_{hsp}$  и положением пика проявляется слабее.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены дисперсии слоистых дихалькогенидов TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, TaTe<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub> и NbSe<sub>2</sub> в наборе растворителей и на основании данных об оптическом поглощении дисперсий рассчитаны хансеновские параметры этих соединений. Для проверки полученных данных рассчитан оптимальный состав смеси EtOH и толуола для стабилизации дисперсии TaTe<sub>2</sub>. Экспериментальные измерения оптического поглощения смесей EtOH и толуола в разных пропорциях подтвердили теоретические предсказания.

Выполнен анализ зависимости оптического поглощения от хансеновской дистанции между веществом и растворителем и показано наличие отрицательной корреляции между ними, т. е. установлено, что увеличение хансеновской дистанции между растворителем и веществом приводит к понижению концентрации вещества в дисперсии.

Зависимость размера формирующихся в процессе эксфолиации частиц от параметров растворителя можно на качественном уровне оценить по положению пика оптического поглощения. Обнаружена положительная корреляция между положением пика и  $\delta_p$  и  $\delta_h$ . Следовательно, выбор для эксфолиации

жидкой среды с более высокими полярным и водородным хансеновскими параметрами может приводить к увеличению размеров образующихся частиц.

Полученные результаты могут быть использованы для предсказания поведения низкоразмерных частиц слоистых дихалькогенидов в различных растворителях и для подбора наиболее эффективных эксфолиационных агентов для решения конкретных научных и практических задач. Методики расчета, использованные в этой статье, могут быть адаптированы для расчета хансеновских параметров других слоистых соединений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A. et al. // Science. 2011. V. 331. № 6017. P. 568. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>

2. *Hildebrand H.J.* Solubility of Non-electrolytes. N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1936. 203 p.
3. *Süß S., Sobisch T., Peukert W. et al.* // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 7. P. 1550.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.018>
4. *Venkatram Sh., Kim Ch., Chandrasekaran A., Ramp-rasad R.* // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. № 10. P. 4188.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00656>
5. *Садовников С.И.* // Журн. неорганической химии. 2023. V. 68. № 3. P. 411.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601559>
6. *Mathieu D.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 12. P. 17049.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02601>
7. *Gilliam M.S., Yousaf A., Guo Y., et al.* // Langmuir. 2021. V. 37. № 3. P. 1194.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03138>
8. *Cunningham G., Lotya M., Cucinotta C.S. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 4. P. 3468.  
<https://doi.org/10.1021/nn300503e>
9. *Kumar S., Pratap S., Joshi N. et al.* // Micro and Nanostructures. 2023. V. 181. P. 207627.  
<https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207627>
10. *Eaglesham D.J., Withers R.L., Bird D.M.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. № 3. P. 359.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/3/006>
11. *Xi X., Zhao L., Wang Z. et al.* // Nature Nanotech. 2015. V. 10. P. 765.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2015.143>
12. *Zhou L., Sun Ch., Li X. et al.* // Nano Express. 2020. V. 15. P. 20.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-020-3250-1>
13. *Mahajan M., Kallatt S., Dandu M. et al.* // Commun. Phys. 2019. V. 2. P. 88.  
<https://doi.org/10.1038/s42005-019-0190-0>
14. *Wu J., Peng J., Yu Zh. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 1. P. 493.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b11915>
15. *Yang W., Gan L., Li H. et al.* // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. P. 433.  
<https://doi.org/10.1039/C5QI00251F>
16. *Jia Y., Liao Y., Cai H.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2075.  
<https://doi.org/10.3390/nano12122075>
17. *Wang J., Guo C., Guo W. et al.* // Chinese Phys. B. 2019. V. 28. № 4. P. 046802.  
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/4/046802>
18. *Li H., Tan Y., Liu P. et al.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 40. P. 8945.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201602502>
19. *Wang F., Mao J.* // Mater. Horiz. 2023. V. 10. № 5. P. 1780.  
<https://doi.org/10.1039/D3MH00072A>
20. *Никонов К.С., Ильясов А.С., Бреховских М.Н.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1222.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090120>
21. *Yang L., Zhao R., Wu D. et al.* // Sensors. 2021. V. 21. № 1. P. 239.  
<https://doi.org/10.3390/s21010239>
22. *Hansen Ch.M.* Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. Boca Raton, London, NY: CRC Press, 2007. 544 p.
23. *Segets D., Gradl J., Taylor R.K. et al.* // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1703.  
<https://doi.org/10.1021/nn900223b>

## ESTIMATED HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS OF LOW-DIMENSIONAL VANADIUM, NIOBIUM AND TANTALUM DICHALCOGENIDES

**K. S. Nikonov<sup>a,\*</sup>, T. K. Menshikova<sup>a</sup>, M. N. Brekhovskikh<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: nikonovk.s@yandex.ru*

Low-dimensional flakes of transitional metal dichalcogenides TaX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te), VSe<sub>2</sub> and NbSe<sub>2</sub> were acquired using liquid-phase exfoliation process. Hansen solubility parameters of those dispersions were estimated by measuring extinction in a number of various liquid environments. Amount of low-dimensional particles of dichalcogenides in a sample increases with decrease of Hansen distance between dichalcogenide and exfoliation medium. We propose a method to qualitatively estimate the impact exfoliation medium has on the size of forming particles and demonstrate how decrease of the absolute value of  $\delta_{\text{polar}}$  and  $\delta_{\text{hydrogen}}$  in examined systems leads to decrease in size of forming flakes.

*Keywords:* transitional metal dichalcogenides, Hansen solubility parameters, liquid-phase exfoliation

УДК 54.057

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОТОРЕЗИСТА И НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА



© 2024 г. А. И. Серокурова<sup>а</sup>, С. А. Шарко<sup>а</sup>, Н. Н. Новицкий<sup>а</sup>, М. Н. Смирнова<sup>б</sup>,  
Г. Е. Никифорова<sup>б</sup>, Е. С. Романова<sup>б</sup>, В. А. Кецко<sup>б, \*</sup>, А. И. Стогний<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

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

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

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 31.10.2023 г.

Получено двухкомпонентное магнитодиэлектрическое покрытие на основе органической матрицы — фоторезиста серии ФП-9120, в который равномерно инкорпорирован порошок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ . Покрытие характеризуется сохранением свойств исходных компонентов и равномерным распределением частиц, обладает фазовой устойчивостью и стабильными магнитными свойствами, что позволяет применять его в СВЧ-области с малыми потерями.

**Ключевые слова:** покрытие фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ , РФА, РЭМ, магнитные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050046, **EDN:** YFMCMY

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно выросло число публикаций, посвященных синтезу и исследованию материалов и пленочных структур на основе ферритов, которые могут быть использованы в устройствах микроэлектроники [1–9].

подавляющее число публикаций по указанной тематике связано с созданием пленочных структур ферромагнетик–диэлектрик [10–16]. Это обусловлено многообразием существующих магнитных и диэлектрических материалов, комбинацией которых можно получать структуры с заданными свойствами. Однако существенным недостатком таких структур, удовлетворяющих требованиям микроэлектроники, являются высокая (850–950°C) температура кристаллизации и значительное рассогласование кристаллографических параметров их решеток с такими коммерческими полупроводниками, как Si, GaN и GaAs. При указанных температурах в процессе кристаллизации пленок ферритов в гетероструктурах возникают упругие напряжения и протекают нежелательные реакции компонентов на межфазной границе, что приводит к значительному уменьшению их функциональных характеристик [17].

Анализ литературы свидетельствует о том, что также растет интерес к созданию неоднородных функциональных магнитных материалов [18, 19]. К ним относятся композиты типа ферромагнитный материал–органический диэлектрик. Эти материалы и структуры объединяет их практическая значимость в качестве функциональных материалов для элементов наноэлектроники, спинтроники и магнитной памяти.

Отметим, что неоднородные магнитодиэлектрические материалы также могут использоваться в качестве защитных терморегулирующих покрытий. Для таких покрытий предъявляются повышенные требования к оптическим характеристикам, антистатическим свойствам, срокам эксплуатации, радиационной стойкости и рабочему диапазону температур [8].

В работах [20, 21] представлены результаты, полученные при изучении в области сантиметровых длин волн электрических свойств композитов, состоящих из парафинового воска и погруженных в него металлических частичек малого размера. Авторы называют такие материалы “искусственными” диэлектриками, подчеркивая этим, что электрические свойства такого композиционного материала резко отличаются от свойств основного (связующего) диэлектрика — парафина. В то же время использование в качестве диэлект-

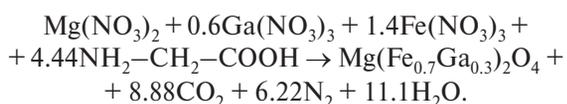
рика парафина ограничивает применение таких структур в условиях повышенных температур и не позволяет создавать эти структуры групповыми методами микроэлектроники.

В связи с этим целью настоящей работы было создание композиционного покрытия на основе наноразмерного порошка  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$  и фоторезиста серии ФП-9120. При этом способ получения покрытия должен быть совместимым со стандартными в микроэлектронике методами его нанесения и последующей финишной обработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошков  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_4$  проводили методом сжигания геля [22, 23]. Для этого стехиометрические количества карбонильного железа (ос. ч.), металлических галлия (ос. ч.) и магния (х. ч.) растворяли в разбавленной (1 : 3) азотной кислоте. Затем в раствор добавляли глицин ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  квалификации “ч. д. а.”), после чего реакционную смесь упаривали в открытой фарфоровой чаше при постоянном перемешивании на электрической плитке. По мере испарения воды раствор постепенно превращался в гель. При дальнейшем повышении температуры начиналась интенсивная реакция горения. В результате синтеза был получен мелкодисперсный порошок коричневого цвета.

Этот процесс можно описать следующим уравнением:



Синтез покрытий проходил в несколько этапов. На первом этапе готовили раствор смеси порошка  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_4$  и органического растворителя — фоторезиста серии ФП-9120 — в соотношении 1 : 4 мас. %.

Нанесение покрытия на подложку осуществляли методом центрифугирования. Для формирования равномерного слоя раствор смеси наносили на вращающуюся со скоростью 5000–7000 об/мин кварцевую пластину. При таком способе нанесения равномерное по толщине покрытие получали в течение 10 с.

С целью удаления растворителя из покрытия проводили его последующую сушку при температуре 85–100°C, после чего при необходимости наносили следующий слой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов осуществляли на дифрактометре Bruker

Advance D8 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в интервале углов  $2\theta$  10°–70° с шагом сканирования 0.0133°. Морфологию покрытия фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$  изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе MIRA3 (Tescan, Чехия). Температурные зависимости удельной намагниченности получали пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией  $B = 0.86$  Тл в интервале температур 80–500 К с шагом 5 К. Погрешность измерения составляла  $\pm 0.005$  Ам<sup>2</sup>/кг.

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) были измерены на спектрометре РЭ 1306 (Россия) на частоте  $F = 9.4$  ГГц при комнатной температуре в двух положениях образца относительно магнитного поля. Магнитное поле  $H$  прикладывалось перпендикулярно и касательно к образцу. Измеряли производную  $A$  сигнала  $S$  относительно магнитного поля  $A = dS/dH$ .

Для определения величины магнитонасыщения использовали универсальную измерительную систему (автоматизированный вибрационный магнитометр) Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic LTD, Лондон, UK). Измерения выполняли индукционным методом с погрешностью не более 1.5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен внешний вид покрытия, полученного на кварцевой подложке (а), и показано его изображение на экране после воздействия лазерного излучения с длиной волны 600 нм (б).

Как видно из рис. 1, покрытие является частично прозрачным в оптическом диапазоне частот лазерного излучения.

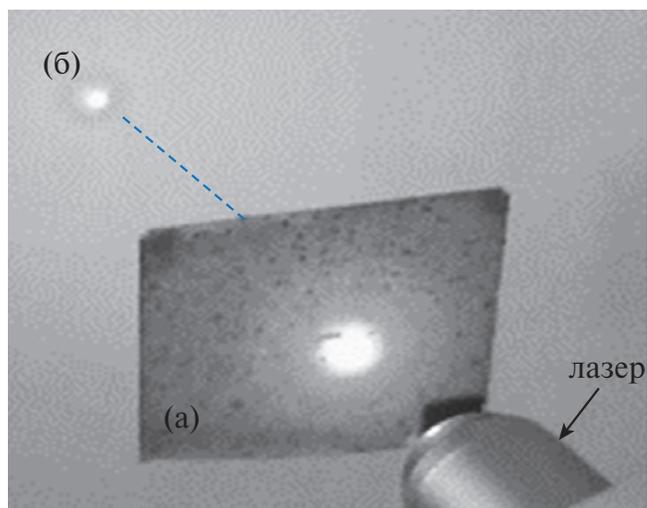
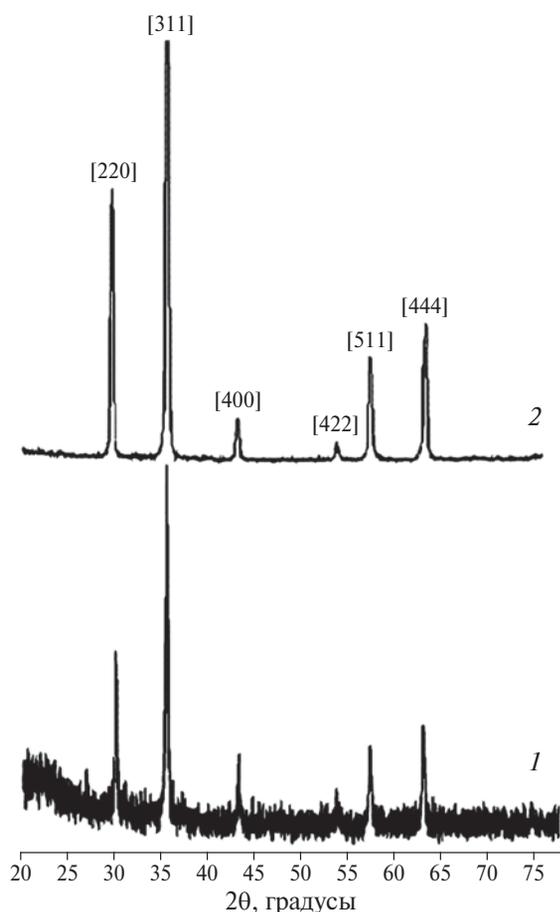


Рис. 1. Внешний вид покрытия на кварце (а) и его оптическая прозрачность (б).

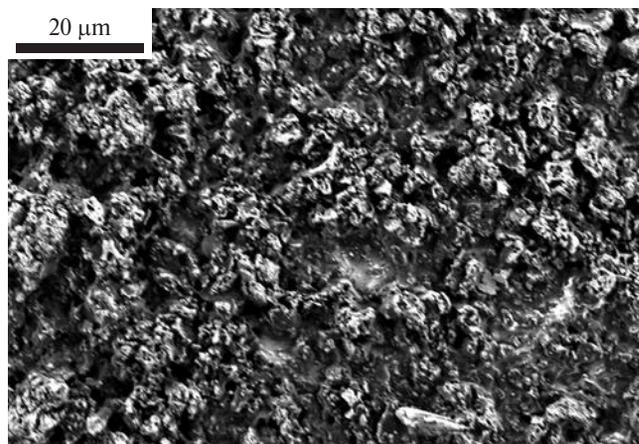


**Рис. 2.** Рентгенограмма покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$  (1) и объемного поликристаллического образца  $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_4$  (2).

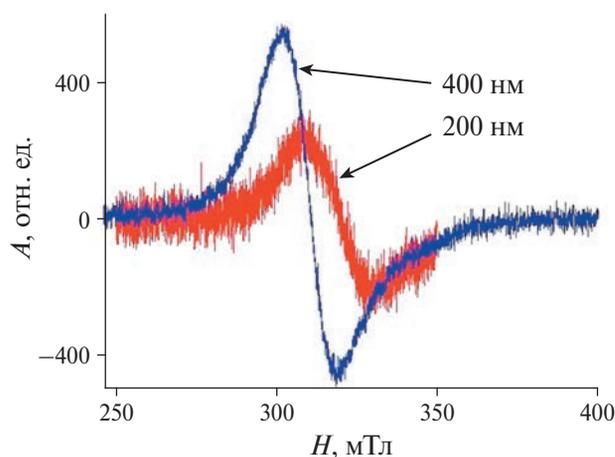
Сравнительный анализ рентгенограмм покрытия, состоящего из  $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$  и фоторезиста (рис. 2, кривая 1), с рентгенограммой объемного  $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_4$  (рис. 2, кривая 2) показал, что кристаллическая фаза шпинели, которая характеризуется шестью рефлексами на дифрактограмме, соответствует своему объемному аналогу [22].

На рис. 3 представлено РЭМ-изображение поверхности покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ . Видно, что в фоторезист равномерно инкорпорирован порошок  $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ . Покрытие характеризуется сплошностью слоя, равномерным распределением частиц, высокой адгезией и достаточно гладкой поверхностью.

Анализ спектров ФМР для пленок толщиной 400 и 200 нм (рис. 4) показал, что материал имеет максимум поглощения в спектре ФМР при частоте внешнего СВЧ-поля 9.4 ГГц, однако значения напряженности постоянного внешнего магнитного поля, амплитуда и вид максимумов в спектре ФМР зависят от толщины пленки.

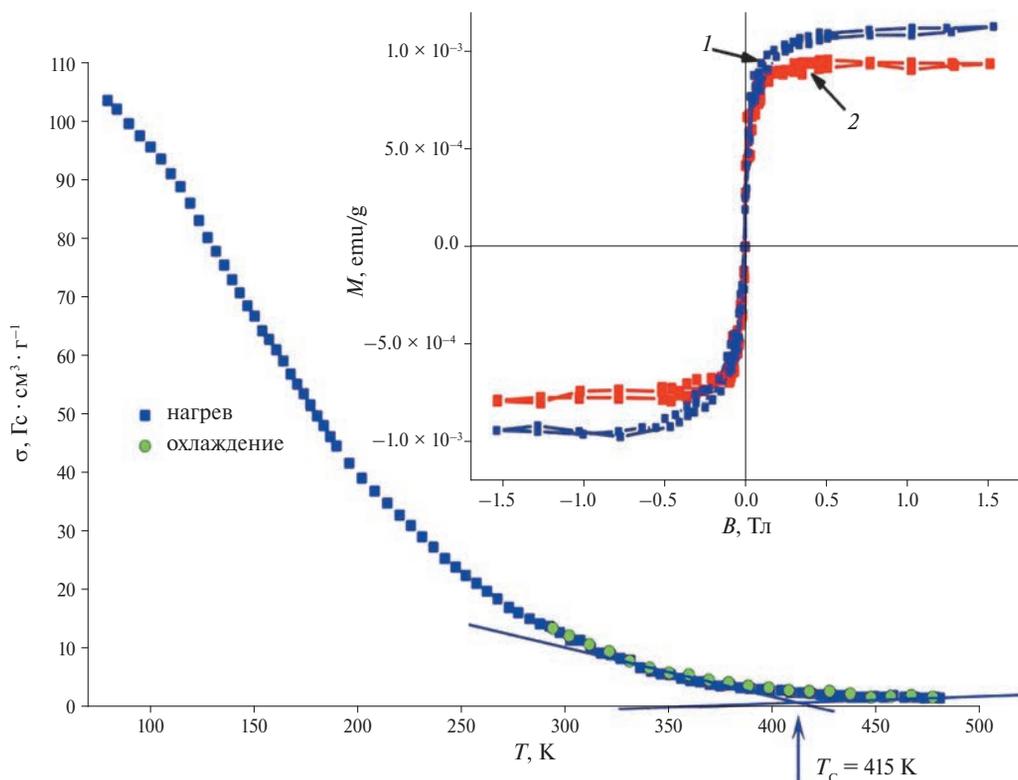


**Рис. 3.** РЭМ-изображение покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ .



**Рис. 4.** Спектр ФМР покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$  толщинами 200 нм и 400 нм при частоте внешнего СВЧ-поля 9.4 ГГц.

Ширина резонансной кривой составляет 166 Э для покрытия толщиной 400 нм и 213 Э для покрытия толщиной 200 нм (рис. 4). Резонансная кривая в спектре ФМР имеет характерный для сверхвысокочастотных ферритов вид, что указывает на магнитную однородность покрытий в области СВЧ. Данные магнитных измерений (рис. 5) показывают, что кривая намагниченности покрытия композита фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$  толщиной 200 нм выходит на насыщение уже при полях 0.2 Тл. Как видно из рис. 5, полевые зависимости намагниченности образца имеют вид, характерный для магнитомягких материалов, достигают насыщения даже в сравнительно небольших магнитных полях и характеризуются узкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой  $H_c = 12$  мТл. Намагниченность насыщения композита фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$  в пересчете



**Рис. 5.** Магнитные свойства покрытия на основе композита фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$  (1 — поле приложено перпендикулярно плоскости слоя; 2 — параллельно плоскости слоя).

на массу магнитного материала составляет  $33.2 \text{ (Гс} \cdot \text{см}^3\text{)}/\text{г}$ , что несколько выше по сравнению со значениями 28 и 18  $(\text{Гс} \cdot \text{см}^3)/\text{г}$ , полученными ранее в работах [24, 25]. Согласно [24], увеличение намагниченности может быть связано с увеличением размера частиц. Отсутствие выраженных аномалий на температурных (рис. 5) и полевых (рис. 5, вставка) зависимостях намагниченности свидетельствует о том, что исследуемый образец является однородным ферромагнетиком с равномерным распределением частиц в покрытии.

Совпадение кривых нагревания и охлаждения в разных циклах показывает отсутствие формирования примесных фаз в покрытии при высоких температурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что полученное магнитодиэлектрическое покрытие на основе композита фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$  характеризуется высокой адгезией, гладкой поверхностью и сплошностью слоев от 200 до 400 нм и является частично прозрачным в оптическом диапазоне излучений, а также обладает термостабильностью магнитных свойств в диапазоне температур от  $-25$  до  $+150^\circ\text{C}$ . Отдельно следует от-

метить технологичность синтеза данных материалов. Способ изготовления совместим со стандартными в микроэлектронике методами нанесения и последующей финишной обработки, включая формирование рельефа, травление и удаление фоторезиста. Это дает возможность формирования 1D-, 2D- и 3D-магнитных кристаллов и дискретных элементов МЭМС-структур.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-43-10004) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Т23РНФ-010). Исследования проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garskaite E., Gibson K., Leleckaite A. et al. // Chem. Phys. 2006. V. 323. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.055>

2. *Glazkova I.S., Smirnova M.N., Kondrat'eva O.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 547.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600387>
3. *Тетерин Ю.А., Смирнова М.Н., Маслаков К.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 904.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600135>
4. *Mkwaе P.S., Kortidis I., Kroon R.E.* // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 16252.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.079>
5. *McCloy J.S., Walsh B.* // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 7. P. 4253.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2238510>
6. *Park M.B., Cho N.H.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 231. P. 253.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3)
7. *Onbasli V.C., Goto T., Sun X. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25183.  
<https://doi.org/10.1364/OE.22.025183>
8. *Ishibashi T.* // J. Magn. Soc. Jpn. 2020. V. 44. № 5. P. 108.  
<https://doi.org/10.3379/msjmag.2009RV002>
9. *Nikitov S.A., Safin A.R., Kalyabin D.V. et al.* // Phys. Usp. 2020. V. 63. P. 945.  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.07.038609>
10. *Lutsev L.V., Dubovoy V.A., Stognij A.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 183903.  
<https://doi.org/10.1063/5.0007338>
11. *Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N.* // Ceramics. 2023. V. 6. P. 1415.  
<https://doi.org/10.3390/ceramics6030087>
12. *Karoblis D., Mazeika K., Raudonis R. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 7547.  
<https://doi.org/10.3390/ma15217547>
13. *Jiang X., Gerrit E., Bauer W. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 214418.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214418>
14. *Mezin N.I., Ulyanov A.N., Abramov V.A.* // Physica B. 2003. V. 327. P. 218.  
[https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(02\)01732-5](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(02)01732-5)
15. *Kostishin V.G., Mironovich A.Yu., Shakirzyanov R.I. et al.* // Russ. Usp. Prikl. Fiz. 2020. V. 8. № 5. P. 370.
16. *Гераськин А.А., Голикова О.Л., Беспалов А.В., Кецо В.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 87.  
<https://doi.org/10.7868/S020735281307010X>
17. *Nipan G.D., Stogniy A.I., Ketsko V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 85. P. 458.  
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n05ABEH004251>
18. *Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Mikhailov M.M. et al.* // Acta Astronautica. 2022. V. 193. P. 209.  
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.12.034>
19. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах. М: Физмат-лит., 2003. 175 с.
20. *Singh C., Nikolic M.V., Narang S.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 888. P. 161611.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161611>
21. *Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Yang H.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 2709.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.261>
22. *Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1354.
23. *Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 411.
24. *Гераскин А.А., Стогний А.И., Новицкий Н.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. № 3. Т. 59. С. 323.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14030064>
25. Handbook of Magnetic Materials / Ed. Buschow K.H.J. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. V. 16. 550 p.  
[https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(05\)16003-X](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(05)16003-X)

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAGNETODIELECTRIC COATINGS BASED ON PHOTORESIST AND NANO-SIZED $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ POWDER

A. I. Serokurova<sup>a</sup>, S. A. Sharko<sup>a</sup>, N. N. Novitsky<sup>a</sup>, M. N. Smirnova<sup>b</sup>, G. E. Nikiforova<sup>b</sup>,  
E. S. Romanova<sup>b</sup>, V. A. Ketsko<sup>b,\*</sup>, A. I. Stogniy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus on Materials Science, Minsk, 220072 Belarus,

<sup>b</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

A two-component magnetodielectric coating based on an organic matrix, photoresist of the FP-9120 series, in which  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_4$  powder is uniformly incorporated, has been obtained. It is characterized by preservation of the properties of the initial components. The coating is characterized by uniform distribution of particles, possesses phase stability and stable magnetic properties, which allows its application in the microwave region with low losses.

**Keywords:** coating photoresist/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ , RFA, SEM, magnetic properties

УДК 546.271

## СИНТЕЗ 1,10-ДИСУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ЕГО ТЕТРААЦЕТИЛАМИДНОГО ДИСУЛЬФОНИЕВОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2024 г. А. В. Голубев<sup>a,\*</sup>, Д. В. Балтовская<sup>a,b</sup>, А. С. Кубасов<sup>a</sup>, А. Ю. Быков<sup>a</sup>,  
К. Ю. Жижин<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<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>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9,  
Москва, 125047 Россия

\*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 06.01.2024 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

Предложен способ получения 1,10-дисульфанил-клозо-декаборатного аниона  $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2]^{2-}$  (**3**). Это соединение может быть легко получено в несколько этапов. Первый этап заключается в селективном введении цвиттер-иона йода по апикальным вершинам в клозо-декаборатный анион  $(1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{IPh})_2)$  (**1**). На втором этапе проводится замена данной группы на тиодиметилформамидную  $(1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SCHNMe}_2)_2)$  (**2**). На третьем этапе полученное производное подвергается гидразинолизу по замещенной позиции с образованием 1,10-дисульфанил-клозо-декаборатного аниона. Данное соединение по своим реакционным свойствам очень близко к замещенному по экваториальной позиции 2-сульфанил-клозо-декаборатному аниону  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{SH})]^{2-}$ , который может легко вступать в реакцию алкилирования в присутствии основания. В качестве примера использовали бромацетамид, что позволило получить тетраацетиламидное дисульфониевое производное клозо-декаборатного аниона  $(1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2)_2)$  (**4**). Полученные соединения охарактеризованы при помощи мультядерной ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии и элементного анализа. Структуры соединений **2**, **3**, **4** определены методом рентгеноструктурного анализа. На основании данных рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия в соединении **4**.

**Ключевые слова:** бороводороды, клозо-декаборатный анион, цвиттер-ион, PCA

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050052, **EDN:** YFLVVM

### ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора являются удобной платформой для получения большого числа соединений с одной или несколькими функциональными группами путем введения экзополлиэдрического заместителя. Благодаря этой возможности данные соединения находят широкое практическое применение: в медицине [1–6], нанокompозитах [7–9], в комплексообразовании [10–12], как жидкие кристаллы или ионные жидкости [13–16], как самостоятельные неорганические полимеры или в качестве включений в органические полимеры [7, 17], в потенциометрии и сенсорике [18–21], в качестве основы для создания нанометаллических катализаторов [22, 23].

Известно большое число соединений кластерных анионов бора, содержащих один экзополлиэдрический заместитель. В литературе имеется множество публикаций о методах получения таких соединений [24–27], например  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCCCH}_3]^-$  или  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3]^-$ . Несмотря на снижение заряда борного кластера, происходящее при образовании подобных производных кластерных анионов бора, соединения представляют собой однозарядные соли. Нейтральные соединения на основе борных полиэдров могут быть получены путем введения двух экзополлиэдрических заместителей, снижающих общий заряд системы. Одна из первых попыток получения таких соединений взаимодействием нитрита натрия и клозо-декаборатного аниона, сделанная Knoth, завершилась получением  $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{N}_2)_2$  [28]. Дальнейшие исследования по син-

тезу  $B_{12}H_{10}(S(CH_3)_2)_2$  были выполнены Hoffmann и Lipscomb [29]. Однако данные соединения не могут быть модифицированы по заместителю. Интересный подход был найден группой исследователей под руководством Kaszynski. Они предложили использовать в качестве промежуточного соединения *клозо*-декаборатный анион с цвиттер-ионом йода, который в дальнейшем можно заменить на любой другой интересующий заместитель [30]. В результате была проведена большая работа по развитию данного подхода. Получены функционализированные дизамещенные производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов с одинаковыми и различными группами [31–35], а также проведено исследование с карборанами и его замещенными производными [31, 36]. Указанные соединения нашли широкое применение, например, на их основе получены ионные жидкие кристаллы [30, 31, 37, 38], комплексы с металлами [39] и др. [40].

В настоящей работе представлена методика синтеза тетразамещенных производных *S,S*-*клозо*-декаборатного аниона  $1,10-B_{10}H_8(S(R)_2)_2$ , основанная на получении дизамещенного *клозо*-декаборатного аниона с цвиттер-ионом йода по двум апикальным вершинам борного полиэдра  $1,10-B_{10}H_8(I\text{Ph})_2$ , которые могут быть легко заменены на тиодиметилформамидную группу  $1,10-B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$ . В дальнейшем эта группа может быть подвергнута гидразинолизу с получением  $[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]^{2-}$ . Данное соединение может быть легко подвергнуто алкилированию с помощью любых алкилгалогенидов или их аналогов, например бромацетамида  $1,10-B_{10}H_8(S(CH_2C(O)NH_2)_2)_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.**  $K_2[B_{10}H_{10}]$  был получен по известной методике [41].  $PhI(OAc)_2$  (Sigma-Aldrich, 98%),  $BrCH_2CONH_2$  (Sigma-Aldrich, 98%),  $Cs_2CO_3$  (Sigma-Aldrich, 99%), уксусная кислота (Merck, 98%), петролейный эфир 40–70°C (Aldosa, х. ч.), дихлорметан (Aldosa, х. ч.) и ацетонитрил (Aldosa, х. ч.) были коммерчески доступны и не требовали дополнительной очистки.

**Элементный анализ** на углерод, водород, азот и серу проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ ФП “Люмекс”) в области 4000–400  $cm^{-1}$  с разрешением 1  $cm^{-1}$ . Образцы готовили в виде

спрессованных таблеток исследуемого вещества в КВг.

**ЯМР-спектры**  $^{11}B$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  растворов исследуемых веществ в DMSO- $d_6$  записывали в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трифторида бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture ( $\lambda MoK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [42]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [43]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами  $U_{изо} = 1.2U_{экр}(U_{изо})$  соответствующего неводородного атома ( $1.5U_{изо}$  для  $CH_3$ -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [44]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [45].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (2310260–2310263).

**Анализ поверхности Хиршфельда** был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [46]. Донорно-акцепторные пары визуализировали при помощи стандартного (высокого) разрешения поверхности и  $d_{норм}$ ; поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от –0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

**Синтез  $1,10-B_{10}H_8(I\text{Ph})_2$  (1)** проводили по описанной в литературе методике [32]. Исходную соль  $K_2B_{10}H_{10}$  (225 мг, 1.146 ммоль) растворяли в 10 мл 70%-ного водного раствора уксусной кислоты в колбе на 25 мл и охлаждали на ледяной бане до 0°C, после чего к реакционному раствору при постоянном перемешивании небольшими

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для соединений 2, 3 и 4а, 4б

Параметр	2	3	4а	4б
Брутто-формула	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>53</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> B <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> B <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
<i>M</i>	294.47	902.09	412.53	206.27
<i>T</i> , К	150	100	150	150
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , Å	6.9833(2)	10.854(3)	7.7440(3)	24.61(2)
<i>b</i> , Å	14.2471(5)	12.353(2)	10.2096(4)	8.478(5)
<i>c</i> , Å	16.9394(5)	20.182(3)	13.7716(4)	9.617(6)
$\alpha$ , град	95.1730(10)	90.926(6)	82.6770(10)	90
$\beta$ , град	98.9950(10)	105.346(11)	89.0600(10)	90
$\gamma$ , град	98.0830(10)	108.256(11)	69.3430(10)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1637.19(9)	2463.7(9)	1010.04(6)	2007(2)
<i>Z</i>	4	2	2	8
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.195	1.216	1.356	1.366
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.306	0.209	0.286	0.288
<i>F</i> (000)	616	944	428	856
Излучение MoK $\alpha$ , λ, нм	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Интервал углов 2 $\theta$ , град	2.906–60.274	3.492–60.124	2.984–60	3.31–59.92
Всего отражений	17667	20498	11184	14023
	9467	13996	5810	5576
Число независимых отражений	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0224, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0413]	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0239, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0646]	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0265, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0490]	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0475, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0647]
GOOF	1.018	1.046	1.026	1.022
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>0</sub>	0.0436, 0.1039	0.0637, 0.1416	0.0403, 0.0895	0.0388, 0.0823
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i>	0.0614, 0.1141	0.0905, 0.1555	0.0571, 0.0966	0.0474, 0.0862

порциями (раз в 2 мин) присыпали твердый PhI(OAc)<sub>2</sub> (812 мг, 2.52 ммоль). После полного добавления реагента реакционный раствор оставляли перемешиваться в течение 1 ч при 0°C, затем нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 1 ч. Полученный белый мелкодисперсный осадок отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали последовательно дистиллированной водой (2 × 20 мл), метанолом (2 × 20 мл) и петролейным эфиром (2 × 20 мл), затем полностью высушивали в глубоком вакууме с помощью пластинчато-роторного масляного насоса методом липофильной сушки. Окончательную очистку осуществляли методом флэш-хроматографии. Полученное вещество после сушки смешивали с силикагелем в ацетоне, после чего осторожно упаривали на роторном испарителе. Смесь силикагеля с веществом наносили на колонку с таким же количеством силикагеля, затем промы-

вали дихлорметаном. Полученную органическую фракцию упаривали и сушили в глубоком вакууме. Получено 468 мг (0.894 ммоль) 1,10-В<sub>10</sub>Н<sub>8</sub>(IPh)<sub>2</sub>. Выход 78%. Ниже представлены данные элементного анализа для C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>B<sub>10</sub>I<sub>2</sub>.

	С	Н
Найдено, %:	27.25;	3.37.
Для C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> B <sub>10</sub> I <sub>2</sub> вычислено, %:	27.49;	3.46.

ЯМР-спектр <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 7.7 (s, 2В, В1, В10), -22.9 (d, 8В, В2–В9). ЯМР-спектр <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 8.09 (dd, 4Н, Ph), 7.53 (t, 2Н, Ph), 7.38 (t, 4Н, Ph), 1.50–0.20 (br, 8Н, В10Н8). ЯМР-спектр <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 135.9 (Ph), 132.0 (Ph), 131.3 (Ph), 105.4 (Ph). ИК-спектр (KBr): 3055, 2924, 2855, 2540, 2497, 1580, 1563, 1468, 1441, 1383, 1324, 1265, 1173, 1109, 1065, 1010, 991, 823, 732, 703, 677, 652, 449 см<sup>-1</sup>.

**Синтез 1,10- $B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$  (2)** проводили по методике [30]. Соль 1,10- $B_{10}H_8(I\text{Ph})_2$  (400 мг, 0.763 ммоль) растворяли в 5 мл тиодиметилформамида в колбе на 25 мл и нагревали до 80°C в атмосфере аргона при постоянном перемешивании в течение 48 ч. Полученный реакционный раствор упаривали в глубоком вакууме с двумя ловушками (ледяная и пустая). Затем к оставшемуся твердому остатку приливали 15 мл диэтилового эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 мин. Полученный оранжевый осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2 × 10 мл) и досушивали в глубоком вакууме. Получено 198 мг (0.672 ммоль) 1,10- $B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$ . Выход 88%. Результаты элементного анализа для  $C_6H_{22}B_{10}N_2S_2$  представлены ниже.

	C	H	N	S
Найдено, %:	24.35;	7.40;	9.33;	21.58.
Для $C_6H_{22}B_{10}N_2S_2$ вычислено, %:	24.47;	7.53;	9.51;	21.77.

ЯМР-спектр  $^{11}B\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.9 (s, 2B, B1, B10), -24.3 (d, 8B, B2–B9). ЯМР-спектр  $^1H$  ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.70 (s, 1H, SCH), 3.52 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 3.46 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.20–0.20 (br, 8H,  $B_{10}H_8$ ). ЯМР-спектр  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 188.0 (SCH), 48.9 ( $NCH_3$ ), 41.9 ( $NCH_3$ ). ИК-спектр (KBr): 3023, 2935, 2856, 2484, 1594, 1459, 1439, 1415, 1362, 1136, 1045, 990, 930, 871, 850, 813, 733, 703, 520, 412  $cm^{-1}$ . Монокристаллы, пригодные для рентгенструктурного анализа, получали медленным изотермическим упариванием ацетонитрильного раствора целевого соединения.

**Синтез  $(Bu_4N)_2[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]$  (3).** Соль 1,10- $B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$  (150 мг, 0.509 ммоль) растворяли в 10 мл ацетонитрила в колбе на 25 мл и приливали 2 мл концентрированного водного раствора гидразина, после чего реакционную смесь нагревали до 60°C до полного растворения и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч в атмосфере аргона при постоянном перемешивании. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, приливали 2 экв. 40%-ного водного раствора (660 мкл)  $(Bu_4N)OH$  (264 мг, 1.018 ммоль), и раствор приобретал темно-желтую окраску. Далее раствор упаривали на ротормном испарителе, к полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После этого воду убирали декантированием, приливали 10 мл новой дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и еще 10 мин обрабатывали на ультразвуковой

ванне. Полученный светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали последовательно дистиллированной водой (2 × 20 мл), петролейным (2 × 20 мл) и диэтиловым эфиром (2 × 20 мл) и досушивали в глубоком вакууме. Получено 289 мг (0.433 ммоль)  $(Bu_4N)_2[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]$ . Выход 85%. Данные элементного анализа  $C_{32}H_{82}B_{10}N_2S_2$  представлены ниже.

	C	H	N	S
Найдено, %:	57.51;	12.30;	4.08;	9.49.
Для $C_{32}H_{82}B_{10}N_2S_2$ вычислено, %:	57.60;	12.39;	4.20;	9.61.

ЯМР-спектр  $^{11}B\{^1H\}$  ( $(CD_3)_2CO$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.5 (s, 2B, B1, B10), -25.0 (d, 8B, B2–B9). ЯМР-спектр  $^1H$  ( $(CD_3)_2CO$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.41 (m, 8H,  $NCH_2$ ), 1.78 (m, 8H,  $NCH_2CH_2$ ), 1.43 (m, 8H,  $CH_2CH_3$ ), 0.97 (m, 8H,  $CH_3$ ), 1.20–0.20 (br, 8H,  $B_{10}H_8$ ). 0.28 (s, 2H, SH). ЯМР-спектр  $^{13}C\{^1H\}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 57.5 ( $Bu_4N^+$ ), 23.1 ( $Bu_4N^+$ ), 19.2 ( $Bu_4N^+$ ), 13.5 ( $Bu_4N^+$ ). ИК-спектр (KBr): 2961, 2935, 2874, 2460, 1481, 1380, 1151, 1122, 1069, 1027, 990, 868, 740  $cm^{-1}$ . Монокристаллы, пригодные для рентгенструктурного анализа, получали парофазным насыщением ацетонитрильного раствора соли с 2 экв.  $(Ph_4P)Cl$  диэтиловым эфиром.

**Синтез 1,10- $B_{10}H_8(S(CH_2C(O)NH_2)_2)_2$  (4).** Соль  $(Bu_4N)_2[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]$  (250 мг, 0.375 ммоль), бромацетамид  $BrCH_2C(O)NH_2$  (207 мг, 1.5 ммоль) и  $Cs_2CO_3$  (122 мг, 0.375 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 10 мл диметилформамида. Полученный реакционный раствор кипятили при температуре 80°C в атмосфере аргона в течение 3 ч, после чего смесь оставляли остывать до комнатной температуры и упаривали на ротормном испарителе. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне. Полученный мелкодисперсный порошок отфильтровывали и промывали последовательно дистиллированной водой (2 × 10 мл) и диэтиловым эфиром (2 × 10 мл). Целевое соединение досушивали в глубоком вакууме. Получено 136 мг (0.33 ммоль) соединения 1,10- $B_{10}H_8(S(CH_2C(O)NH_2)_2)_2$ . Выход 88%. Данные элементного анализа для  $C_8H_{24}B_{10}N_4O_4S_2$  приведены ниже.

	C	H	N	S
Найдено, %:	23.15;	5.75;	13.47;	15.39.
Для $C_8H_{24}B_{10}N_4O_4S_2$ вычислено, %:	23.29;	5.86;	13.58;	15.54.

ЯМР-спектр  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.9 (s, 2B, B1, B10),  $-24.3$  (d, 8B, B2–B9). ЯМР-спектр  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.92 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 7.54 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 4.41, 4.18 (dd, 8H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.20–0.20 (br, 8H,  $\text{B}_{10}\text{H}_8$ ). ЯМР-спектр  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 165.9 ( $\text{CO}$ ), 48.0 ( $\text{SCH}_2$ ). ИК-спектр (KBr): 3454, 3425, 3317, 3208, 2927, 2926, 2909, 2525, 2510, 2489, 1657, 1615, 1592, 1389, 1231, 1147, 997, 918, 885, 866, 846, 762, 690, 602, 551, 518  $\text{cm}^{-1}$ . Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным изотермическим упариванием водно-ацетонитрильного раствора целевого соединения при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) и при температуре  $4^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удобным методом селективного введения заместителя в борный полиэдр является описанный ранее метод функционализации через цвиттер-ион йода с последующей заменой данной группы на тиодиметилформамидную [30]. Дальнейший процесс получения тетразамещенных производных ди-*S,S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с функциональными группами по апикальным позициям  $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SR}_2)_2]^{2-}$  можно проводить по методикам, аналогичным описанным для сульфонио-*клозо*-декаборатного аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ . Для этого можно использовать реакцию гидразинолиза тиодиметилформамидной группы до тиольной группы с последующим ее алкилированием (схема 1).

Контроль за процессом на всех стадиях можно осуществлять с помощью  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии (рис. 1). В результате гидразинолиза тио-диметилформамидной группы в соединении **3** сигналы от апикальных и экваториальных атомов бора смещаются в область сильного поля на 3.4 и 0.7 м.д. соответственно, тогда как последующее алкилирование полученного дисульфониевого *клозо*-

декаборатного аниона  $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2]^{2-}$  бромацетамидом  $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  в присутствии основания приводит к обратному смещению сигналов в слабое поле на 5.4 и 0.7 м.д. соответственно для апикальных и экваториальных атомов бора в соединении **4**. При этом сигнал от замещенной позиции атома бора в полиэдре существенно уширяется.

По данным  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, в спектрах соединения **3** наблюдаются сигналы от тетрабутиламмониевого катиона и сигнал в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре при 0.28 м.д., соответствующий протонам при атоме серы в сульфониевой группе. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре соединения **4** наблюдается исчезновение сигналов от катиона и появление сигналов от органической части в замещенных позициях, при этом сигналы от атомов водорода в амидных группах находятся при 7.92 и 7.54 м.д. Сигналы от  $\text{CH}_2$ -групп представляют собой сигнал в виде дублета дублетов с “эффектом крыши”, что связано с химической неэквивалентностью данных атомов водорода, поскольку они являются энантиомерными (диастереотопными) вокруг прохерального *S*-центра. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре наблюдаются сигналы при 165.9 и 48.0 м.д., принадлежащие карбамидной и  $\text{CH}_2$ -группе соответственно.

В ИК-спектре соединения **3** наблюдается картина, аналогичная таковой для монозамещенного сульфонио-*клозо*-декаборатного аниона  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  [47]. Более интересную информацию, согласно результатам ИК-спектроскопии, дает соединение **4** (рис. 2). Однако вследствие большого количества возможных водородных связей, что приводит к уширению полос в ИК-спектре, объектом исследования служил образец целевого соединения, перекристаллизованного из смеси ацетонитрила и воды (5 : 2). В ИК-спектре присутствует группа полос в интервале 3454–3208  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для водородных связей

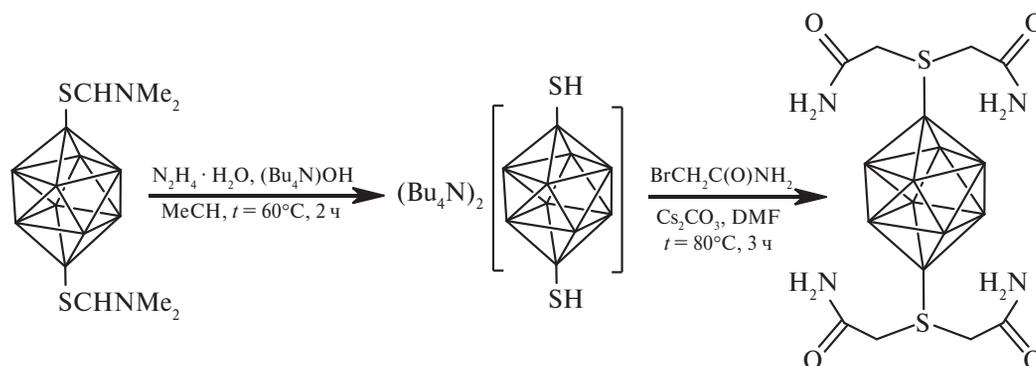
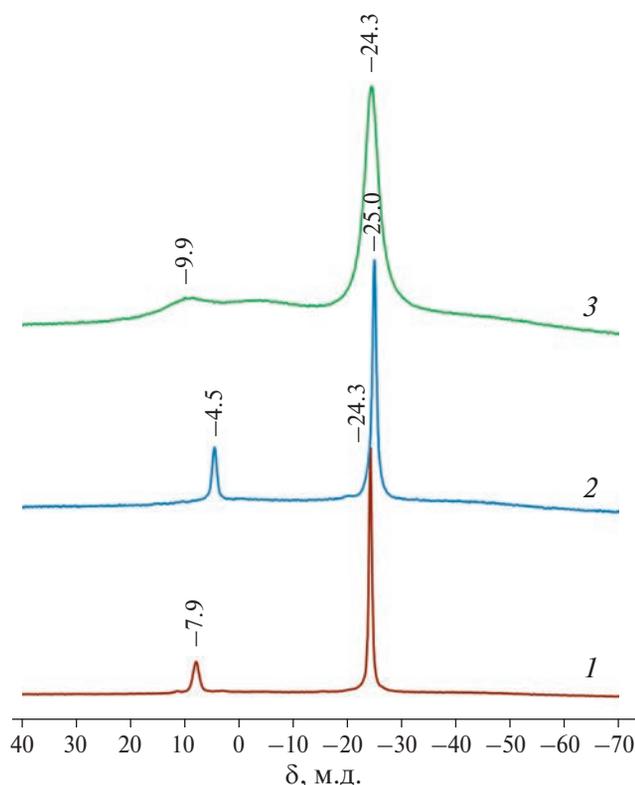


Схема 1. Схема синтеза тетразамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона

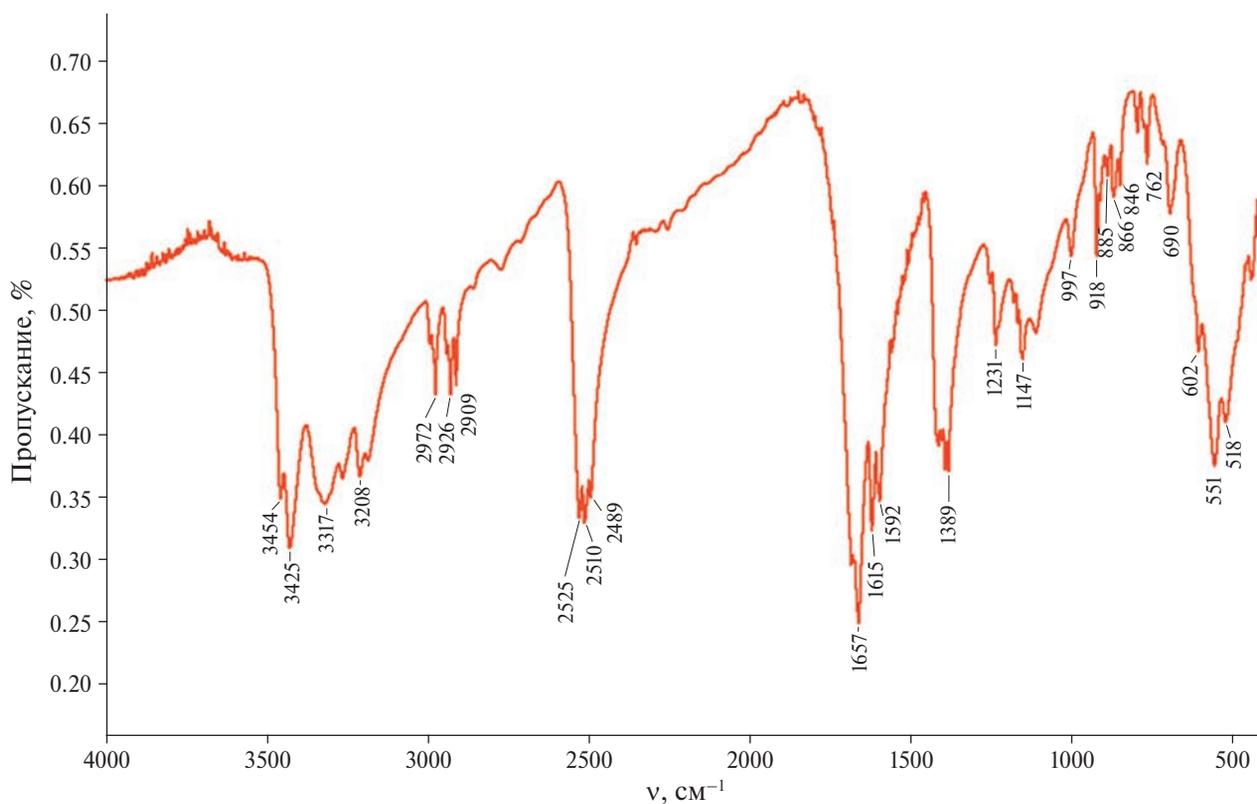


**Рис. 1.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектры соединений  $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SCHNMe}_2)_2$  (1),  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2]$  (2) и  $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2)_2$  (3).

N–H...O–C и валентных колебаний N–H. Валентные колебания C–H  $\text{CH}_2$ -группы регистрируются при 2972, 2926 и 2909  $\text{cm}^{-1}$ . В области 2500–2450  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается расщепление характеристичной полосы валентных колебаний B–H из-за образования водородных связей между борным остовом и  $\text{NH}_2$ -группой по типу N–H...H–B.

Кристаллы соединения **2**, полученные изотермическим упариванием ацетонитрильного раствора при комнатной температуре, кристаллизуются в триклинной элементарной ячейке ( $P\bar{1}$ ), кристаллографически независимая часть которой содержит по две молекулы  $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SCHNMe}_2)_2$ , различающиеся поворотом двух фрагментов тиомочевины друг относительно друга ( $17.8^\circ$  и  $15.9^\circ$ ) (рис. 3). Кристаллы соединения **3** получены парофазным насыщением ацетонитрильного раствора соли диэтиловым эфиром. Соединение кристаллизуется в триклинной элементарной ячейке ( $P\bar{1}$ ) в виде сольвата  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2] \cdot \text{MeCN}$ . Строение отдельного аниона представлено на рис. 3.

Кристаллы **4a** получены изотермическим упариванием водно-ацетонитрильного раствора соединения при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) (триклинная элементарная ячейка, пр. гр.  $P\bar{1}$ ), в то время как кристаллизация при температуре  $4^\circ\text{C}$



**Рис. 2.** ИК-спектр соединения  $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2)_2$ .

приводит к образованию кристаллов **4b** (орторомбическая элементарная ячейка, пр. гр.  $Pna2_1$ ). Соединения **4a** и **4b** (рис. 4) являются конформационными изомерами и различаются значением двугранного угла  $C1S1S2C5$  ( $17.8^\circ$  и  $76.4^\circ$ ).

В кристаллической ячейке соединений **4a** и **4b** две из четырех ацетамидных групп образуют сетку сильных водородных связей  $NH...OC$ , в первом случае образуются “ступеньки” из молекул  $1,10-B_{10}H_8(S(CH_2CONH_2)_2)_2$ , во втором — 3D-сетка. Две другие ацетамидные группы связывают эти каркасы между собой благодаря связям  $NH...NB$  (рис. 5).

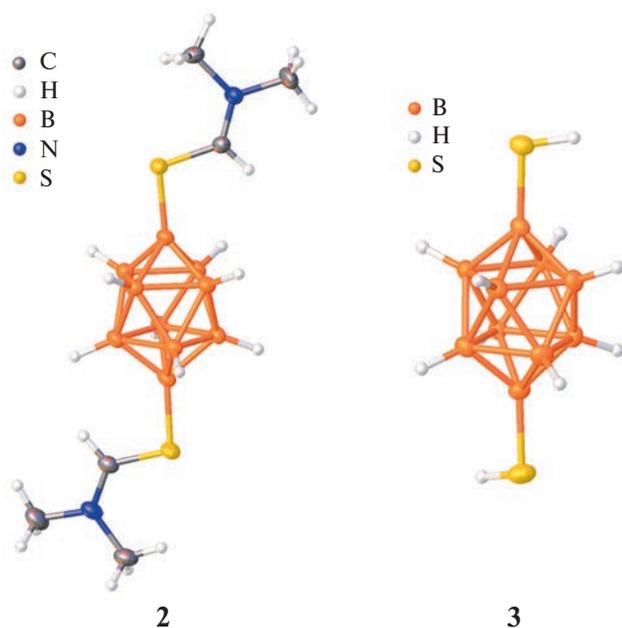


Рис. 3. Строение соединения **2** и аниона в соединении **3**.

Длины связи  $B-S$  в полученных соединениях лежат в диапазоне  $1.856(2)–1.879(3)$  Å и соответствуют аналогичным связям для экваториально замещенных производных [48] (табл. 2).

Подтверждение данных ИК-спектроскопии о наличии возможных как классических, так и неклассических водородных взаимодействий можно получить с помощью анализа поверхности Хиршфельда. Анализ тонкой структуры в соединении **4**, закристаллизованном в двух кристаллических формах, показал два основных типа межмолекулярных взаимодействий ( $BH...HN$  и  $NH...O$ ), представленных в виде красных пятен и пунктирных зеленых и синих линий для кристаллических упаковок **4a** и **4b** соответственно (рис. 6, 7). В обоих конформациях кристаллических решеток соединения **4** средние значения  $d_e$  и  $d_i$  практически

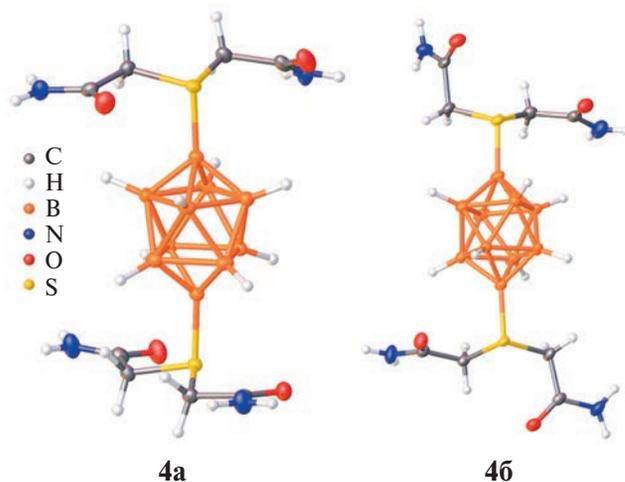


Рис. 4. Строение соединений **4a** и **4b**.

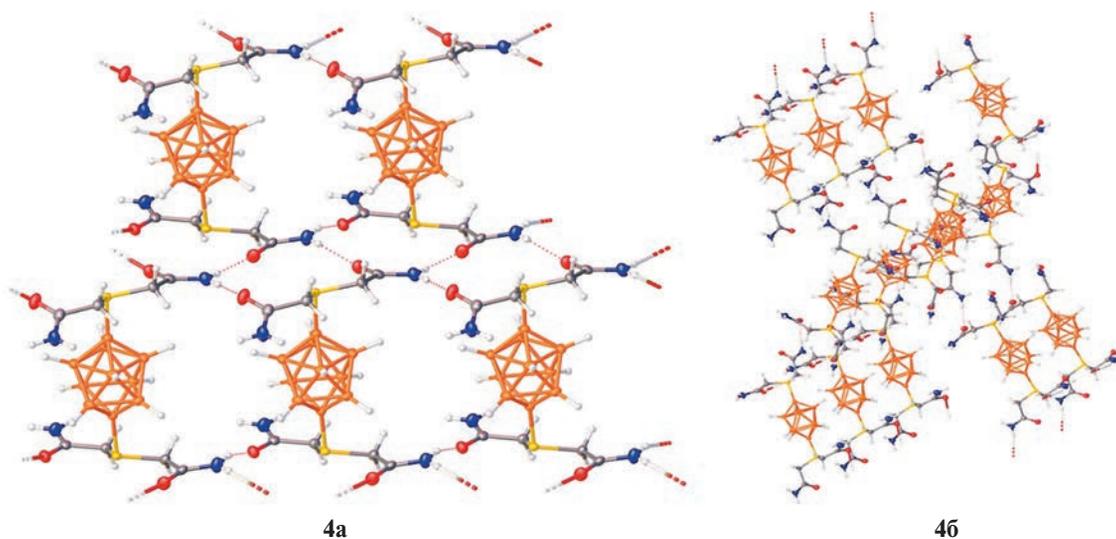
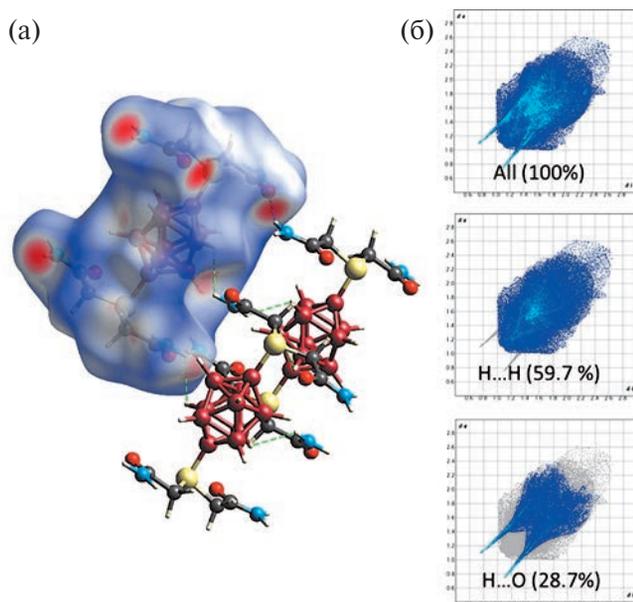
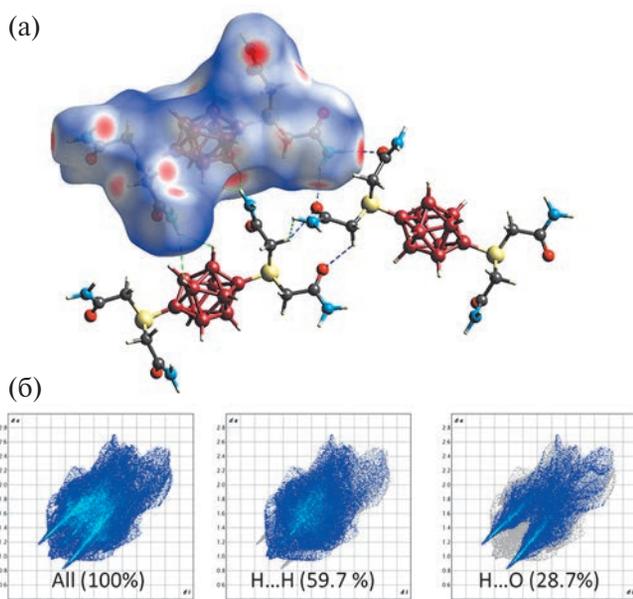


Рис. 5. Строение пространственных конформеров в кристаллических решетках **4a** и **4b**.

идентичны и составляют  $\sim 1.88$  и  $1.85$  Å. Общий процент поверхности в конформере **4a**, приходящийся на контакты Н...Н и Н...О, составляет 59.7 и 28.7% соответственно. Тогда как в конформере **4б** он существенно отличается и составляет 53.9 и 33.4%.



**Рис. 6.** а)  $d_{\text{ном}}$ -Поверхность Хиршфельда соединения **4** в пространственной упаковке конформера **4a**, б) 2D-развертка поверхности Хиршфельда и границы контактов Н...О и Н...Н.



**Рис. 7.** а)  $d_{\text{ном}}$ -Поверхность Хиршфельда соединения **4** в пространственной упаковке **4б**, б) 2D-развертка поверхности Хиршфельда и границы контактов Н...О и Н...Н.

**Таблица 2.** Длины связи В–S в соединениях 2–4

Соединение	В–S, Å
<b>2</b>	1.856(2)
	1.869(2)
<b>3</b>	1.879(3)
	1.877(3)
<b>4a</b>	1.870(2)
	1.866(2)
<b>4б</b>	1.860(3)
	1.873(3)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения 1,10-дисульфанил-клозо-декаборатного аниона через селективное введение цвиттер-иона йода по апикальным положениям борного остова с последующей функционализацией тиодиметилформамидом и дальнейшим гидразиолизом указанной группы. Данное производное по своим реакционным свойствам очень близко к 2-сульфанил-клозо-декаборатному аниону и аналогично ему может вступать в реакции алкилирования. В зависимости от условий кристаллизации тетраацетиламидное производное дисульфанил-клозо-декаборатного аниона способно образовывать несколько различных пространственных конформаций, что связано с наличием большого числа межмолекулярных водородных взаимодействий (НН...О, НН...НВ) в соединении.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования (запись ЯМР-спектров, РСА) выполнены в центре коллективного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00082). <https://rscf.ru/project/23-73-00082/>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hawthorne M.F.* // *Angew. Chem. Int. Ed. English.* 1993. V. 32. № 7. P. 950. <https://doi.org/10.1002/anie.199309501>

2. *Sivaev I.B., Bregadze V.V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. № 11. P. 1433.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
3. *Ali F., S Hosmane N., Zhu Y.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
4. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214042.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
5. *Gao S., Zhu Y., Hosmane N.* // *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine* / Eds. Hey-Hawkins E., Teixidor C.V. Hoboken: Wiley, 2018. P. 371.  
<https://doi.org/10.1002/9781119275602.ch3.4>
6. *Matveev E.Y., Garaev T.M., Novikov S.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 670.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
7. *Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al.* // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 10. P. 1955.  
<https://doi.org/10.1039/c1nj20228f>
8. *Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 1. P. 453.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
9. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 9. P. 1125.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
10. *Shakirova O.G., Daletskii V.A., Lavrenova L.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 6. P. 650.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
11. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1673.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
12. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 628.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
13. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 657.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600314>
14. *Knapp C.* // *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications* / Eds. Reedijk J., Poepelmeier K.R. Elsevier, 2013. P. 651.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
15. *Justus E., Vöge A., Gabel D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. № 33. P. 5245.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200800770>
16. *Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 3. P. 889.  
<https://doi.org/10.1021/ic801448w>
17. *Green M.D., Long T.E.* // *Polym. Rev.* 2009. V. 49. № 4. P. 291.  
<https://doi.org/10.1080/15583720903288914>
18. *Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Urusov Y.I. et al.* // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 7. P. 666.  
<https://doi.org/10.1134/s1061934811070070>
19. *Spokoyny A.M.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 5. P. 903.  
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-13-01-13>
20. *Turyshv E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al.* // *Talanta.* 2022. V. 241. P. 123239.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>
21. *Bae Y.S., Spokoyny A.M., Farha O.K. et al.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 20. P. 3478.  
<https://doi.org/10.1039/b927499e>
22. *Dziedzic R.M., Waddington M.A., Lee S.E. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 8. P. 6825.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b19302>
23. *Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1537.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
24. *Matveev E.Y., Levitskaya V.Y., Novikov S.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1928.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601532>
25. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Selivanov N.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 658.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362360048X>
26. *Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 3. P. 295.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
27. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1639.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
28. *Knott W.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. V. 88. № 5. P. 935.  
<https://doi.org/10.1021/ja00957a013>
29. *Wright J., Kaczmarczyk A.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. № 6. P. 1972.
30. *Kaszynski P., Huang J., Jenkins G.S. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A: Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. V. 260. № 1. P. 315.  
<https://doi.org/10.1080/10587259508038705>
31. *Ringstrand B., Kaszyński P.* // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. № 2. P. 214.
32. *Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. № 6. P. 1144.  
<https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
33. *Kaszyński P., Ringstrand B.* // *Angew. Chem.* 2015. V. 54. № 22. P. 6576.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
34. *Hietsoi O., Kapuściński S.P., Friedli A.C. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1284. P. 135324.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135324>
35. *Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 6. P. 851.  
<https://doi.org/10.1039/d1cc06485a>
36. *Jankowiak A., Kanazawa J., Kaszynski P. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 747. P. 195.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.05.034>
37. *Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 10. P. 2616.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
38. *Ringstrand B., Jankowiak A., Johnson L.E. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 11. P. 4874.  
<https://doi.org/10.1039/c2jm15448j>

39. Guschlbauer J., Shaughnessy K.H., Pietrzak A. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. № 15. P. 2504. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00269>
40. Voinova V.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 678. <https://doi.org/10.1134/S003602362360017X>
41. Muetterties E.L., Balthis J.H., Chia Y.T. et al. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 3. P. 444. <https://doi.org/10.1021/ic50013a030>
42. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison, 2018.
43. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
44. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
45. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
46. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. V. 54. P. 1006. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
47. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 507. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
48. 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>

## SYNTHESIS OF 1,10-DISULFANYL-*CLOSO*-DECABORATE ANION AND ITS TETRAACETYLAMIDEDISULFONIUM DERIVATIVE

A. V. Golubev<sup>a,\*</sup>, D. V. Baltovskaya<sup>a,b</sup>, A. S. Kubasov<sup>a</sup>, A. Yu. Bykov<sup>a</sup>,  
K. Yu. Zhizhin<sup>a</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: golalekseival@mail.ru

A method has been proposed for the preparation of 1,10-disulfanyl-*closo*-decaborate anion [1,10-B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(SH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(**3**). This compound can be easily prepared in several steps. The first stage consists of selective introduction of the zwitterion of iodine at the apical vertices into the *closo*-decaborate anion (1,10-B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(IPh)<sub>2</sub>(**1**)). At the second stage, this group is replaced by thiodimethylformamide (1,10-B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(SCHNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(**2**)). At the last third stage, the resulting derivative undergoes hydrazinolysis at the substituted position with the formation of 1,10-disulfanyl-*closo*-decaborate anion. This compound in its reaction properties is very close to the substituted 2-sulfanyl-*closo*-decaborate anion at the equatorial position [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(SH)]<sup>2-</sup>, which can easily undergo an alkylation reaction in the presence of a base. Bromoacetamide was used as an example, which made it possible to obtain a tetraacetylamide di-sulfonium derivative of the *closo*-decaborate anion (1,10-B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(S(CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(**4**)). The resulting compounds were characterized using multinuclear NMR spectroscopy on <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C nuclei, IR spectroscopy and elemental analysis. The structures of compounds **2**, **3**, **4** were determined by X-ray diffraction analysis. Based on X-ray diffraction data and Hirschfeld surface analysis, crystal packing and intermolecular interactions in compound **4** were studied.

**Keywords:** borohydrides, *closo*-decaborate anion, zwitterion, X-ray diffraction

УДК 546.47

## ПОЛИМЕРНЫЕ 2-ИОДОТЕРЕФТАЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

© 2024 г. М. А. Бондаренко<sup>а, \*</sup>, А. С. Загузин<sup>а</sup>, П. А. Абрамов<sup>а</sup>, В. П. Федин<sup>а</sup>,  
Д. А. Жеребцов<sup>б</sup>, С. А. Адонин<sup>а, б, с</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Южно-Уральский государственный университет,  
пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

<sup>с</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: bondarenko@niic.nsc

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Синтезированы новые гетеролигандные металлоорганические координационные полимеры на основе лантанидов и 2-иодтерефталат-анионов (2-I-BDC)  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{DMF}$ ,  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 0.5\text{DMF}$ ,  $[\text{Eu}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  и  $[\text{Yb}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4.25\text{DMF}$  и методом РСА определено их строение.

**Ключевые слова:** самарий, европий, иттербий, координационные полимеры, терефталаты

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050069, **EDN:** YFKDJT

### ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) относятся к активно исследуемым классам соединений в неорганической химии, материаловедении и смежных областях на протяжении уже нескольких десятилетий [1–8]. Возможность направленного дизайна структур [9–12] и варьирования их свойств за счет выбора металлоцентра и органических лигандов открывает обширные перспективы получения функциональных материалов, обладающих управляемыми каталитическими [9, 13–15], сорбционными [4, 10, 16], оптическими [17–20], магнитными [21–23], сенсорными [24–26] и другими свойствами [27–31]. Относительная простота синтетических методик дополнительно стимулирует интерес к данной теме.

Важную роль играет выбор органических лигандов, поскольку это напрямую позволяет определять топологию МОКП, в том числе их пористость (если таковая имеет место). Так, используя лиганды различной структурной жесткости, можно варьировать размер и геометрию образующихся пор, изменять степень взаимопрорастания каркасов

[32–36], а также приводить к формированию МОКП разной размерности [33, 37–39]. Применение дополнительных N- или O-донорных лигандов является еще одним способом управления как кристаллической структурой, так и свойствами материалов [40, 41]. Однако помимо вышеописанных факторов важную роль играют нековалентные взаимодействия (преимущественно водородная связь, а также другие виды связи [42–47]), определяющие свойства МОКП (особенно сорбционные и фотофизические).

Производные ароматических карбоновых кислот относятся к классическим, наиболее часто используемым линкерным лигандам. Вместе с тем число работ, посвященных МОКП с 2-иодтерефталат-анионами, весьма незначительно. Ранее нами был получен и охарактеризован ряд Zn-содержащих МОКП на основе различных иодзамещенных кислот с изучением люминесцентных и сорбционных характеристик [48–50]. В настоящей работе мы сосредоточили внимание на попытках получения новых каркасов на основе Ln(III) и анионов 2-иодтерефталевой кислоты (2-I-BDC). В результате получены структурные данные для четырех новых

МОКП:  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{DMF}$  (**1**),  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 0.5\text{DMF}$  (**2**),  $[\text{Eu}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  (**3**) и  $[\text{Yb}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4.25\text{DMF}$  (**4**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и методы.** Все реактивы получали из коммерчески доступных источников и использовали без дополнительной обработки. 2-Иодтерефталевая кислота была получена по методике [51] (через диазотирование 3-аминотерефталевой кислоты с последующей реакцией с KI) с количественным выходом.

**Синтез соединений 1–4.** Навески 40.8 мг (0.11 ммоль)  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  (**1** и **2**),  $\text{Eu}$  (**3**)) и 32.1 мг (0.16 ммоль)  $\text{H}_2\text{-ibdc}$  в 5.0 мл DMF помещали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10–15 мин, после чего выдерживали при 120°C на протяжении 48 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. В результате наблюдали

образование небольших бесцветных кристаллов (смеси **1** + **2** либо **3** соответственно).

Соединение **4** было получено по аналогичной методике при использовании 49.4 мг (0.11 ммоль)  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Рентгеноструктурный анализ.** Строение комплексов **1–4** установлено по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$ - и  $\phi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием программы SADABS [52]. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [53] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2019/3 [54] в программе ShelXle [55]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Атомы водорода молекул воды не были локализованы. Во всех структурах присутствует сложное разупорядочение молекул DMF, справиться

Таблица 1. Детали рентгеноструктурных экспериментов для соединений 1–4

Параметр	1	2	3	4
Брутто-формула	$\text{C}_{32.50}\text{H}_{27.50}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_{17}\text{Sm}_2$	$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_{16.50}\text{Sm}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{Eu}_2\text{I}_3\text{N}_6\text{O}_{18}$	$\text{C}_{30.25}\text{H}_{23.25}\text{I}_3\text{N}_{2.25}\text{O}_{17.25}\text{Yb}_2$
$M_r$	1413.47	1410.97	1611.50	1421.04
Сингония, пр. гр.	Моноклиная, $Pn$	Моноклиная, $Pn$	Триклиная, $P\bar{1}$	Моноклиная, $P2_1/n$
$a, b, c, \text{ \AA}$	11.3098 (13), 11.5570 (13), 22.331 (3)	11.3058 (5), 11.5480 (5), 23.4453 (9)	11.2885 (5), 11.5406 (5), 13.3428 (6)	11.4945 (5), 22.5675 (9), 19.5377 (8)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	90, 95.750 (4), 90	90, 103.642 (1), 90	115.345 (2), 106.828 (1), 93.186 (2)	90, 95.290 (2), 90
$V, \text{ \AA}^3$	2904.2 (6)	2974.6 (2)	1470.93 (12)	5046.5 (4)
$Z$	2	2	1	4
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	3.65	3.56	3.75	5.58
Размер кристалла, мм	$0.09 \times 0.06 \times 0.01$	$0.20 \times 0.10 \times 0.03$	$0.13 \times 0.13 \times 0.04$	$0.22 \times 0.22 \times 0.10$
$T_{\min}, T_{\max}$	0.550, 0.745	0.574, 0.746	0.577, 0.746	0.530, 0.747
$N_{hkl}$ измеренных, независимых и $c [I > 2\sigma(I)]$	26974, 11750, 9255	46547, 16409, 12926	19196, 8219, 6697	68588, 19299, 14471
$R_{\text{int}}$	0.073	0.055	0.043	0.061
Область сканирования по $\theta$ , град	$\theta_{\max} = 26.4, \theta_{\min} = 2.5$	$\theta_{\max} = 29.6, \theta_{\min} = 1.8$	$\theta_{\max} = 29.6, \theta_{\min} = 1.9$	$\theta_{\max} = 33.3, \theta_{\min} = 2.0$
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}, \text{ \AA}^{-1}$	0.626	0.695	0.695	0.772
Диапазон $h, k, l$	$h = -14 \rightarrow 14, k = -14 \rightarrow 14, l = -27 \rightarrow 27$	$h = -15 \rightarrow 15, k = -16 \rightarrow 16, l = -32 \rightarrow 32$	$h = -14 \rightarrow 15, k = -15 \rightarrow 16, l = -18 \rightarrow 18$	$h = -17 \rightarrow 17, k = -34 \rightarrow 34, l = -27 \rightarrow 30$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.078, 0.209, 0.99	0.074, 0.202, 1.04	0.059, 0.168, 1.07	0.073, 0.164, 1.09
$\Delta_{\max}, \Delta_{\min}, e \text{ \AA}^{-3}$	3.18, -1.55	3.02, -3.70	3.50, -1.72	5.89, -3.73
Абсолютный структурный параметр	0.075 (18)	0.42 (4)	—	—

с которым удалось в случае соединений **1** и **4** только с помощью процедуры SQUEEZE [56] в программе PLATON [57]. Следует отметить наличие позиционного разупорядочения DMF/H<sub>2</sub>O в терминальных позициях атомов лантаноидов, которое, по-видимому, присутствует во всех структурах. В случае комплекса **4** атомы иттербия разупорядочены по двум позициям с заселенностью 0.7/0.3, уточнение аналогичного разупорядочения для лигандного окружения не привело к стабильным результатам. Поэтому в таблице расстояний (табл. 2) приведены данные только для Yb1A–O и Yb2A–O. Вокруг атомов иттербия присутствует довольно большая остаточная электронная плотность (~10% от электронной плотности атома иттербия), которая не может быть описана в рамках ориентационного разупорядочения. Авторы связывают этот факт с неправильным учетом поглощения или сложным двойникованием кристалла.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2296267-2296270) и доступны по запросу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **1–4** были получены методом сольвотермального синтеза, часто применяемого в химии МОКП. К сожалению, несмотря на многочисленные попытки, нам не удалось выделить чистые фазы **1–4**, хотя, согласно данным рентгенофазового анализа, они всегда присутствуют в продуктах и их образование сопровождается осаждением неидентифицируемых примесей.

Строение **1–4** было установлено методом РСА монокристаллов. Параметры элементарных ячеек соединений **1** и **2** (табл. 1) довольно близки (моноклинная сингония, пр. гр. *Pn*), а наблюдаемое различие углов моноклинности (95.750(4)° и 103.642(1)° соответственно) вызвано появлением дополнительного ориентационного разупорядочения лигандов 2-I-BDC (рис. 1). В связи с этим кардинально отличается число сольватных молекул DMF, найденное с использованием SQUEEZE. Основным строительным блоком этих кристаллических структур являются нейтральные димеры [Sm<sub>2</sub>(2-I-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4-x</sub>] (рис. 2б), в которых может находиться разное число координированных молекул воды и DMF. Атомы Sm<sup>3+</sup> эквивалентны

Таблица 2. Избранные геометрические параметры (Å) для соединений **1–4**

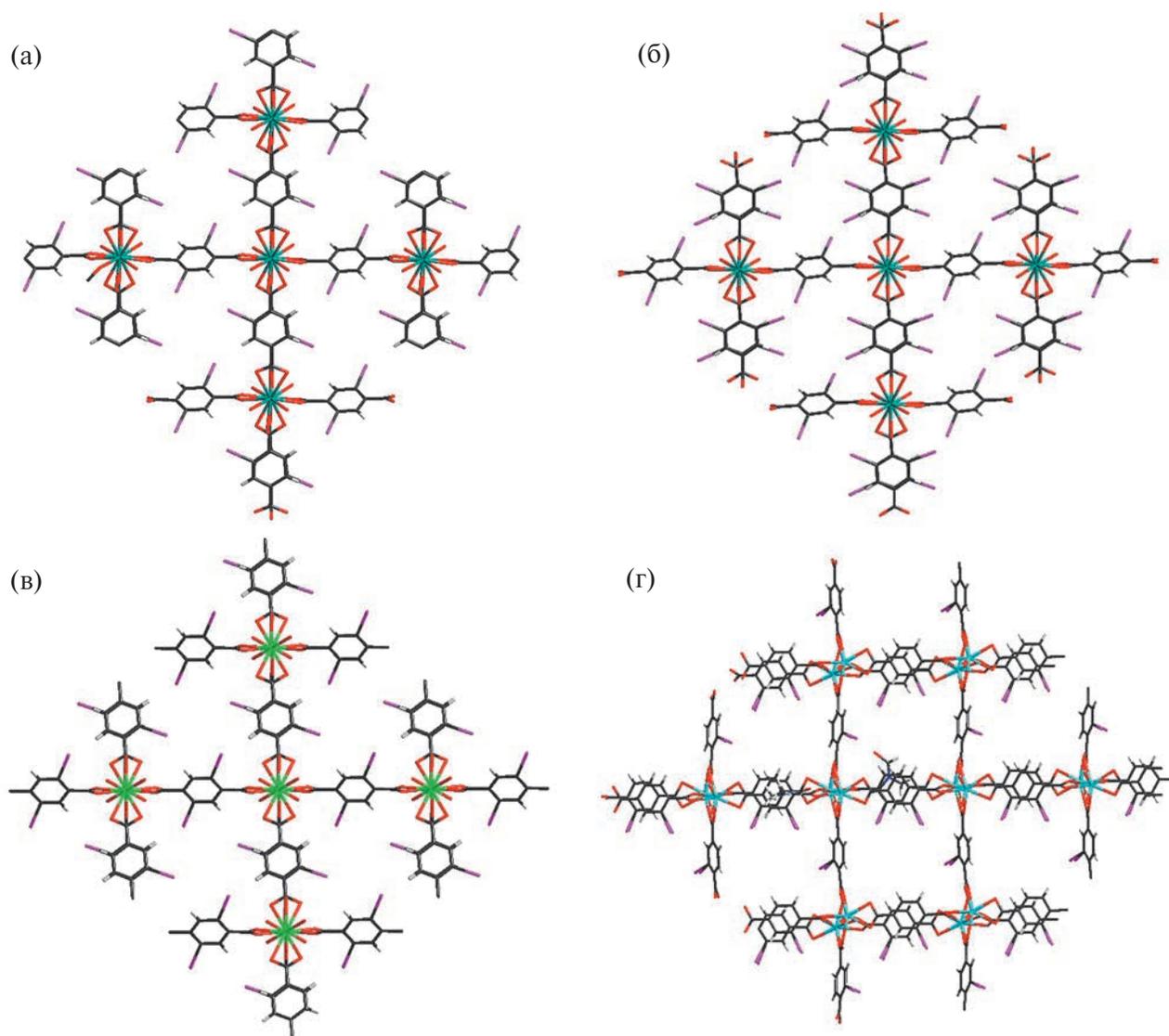
1		2		3		4	
O1—Sm1 <sup>i</sup>	2.379 (18)	Sm1—O1	2.424 (17)	Eu1—O1	2.394 (5)	O2—Yb2A	2.292 (6)
O2—Sm2 <sup>i</sup>	2.381 (14)	Sm1—O2	2.523 (14)	Eu1—O2	2.462 (5)	O3—Yb2A	2.372 (5)
O3—Sm1	2.375 (14)	Sm1—O3	2.400 (13)	Eu1—O3	2.370 (5)	O4—Yb2A	2.336 (5)
O4—Sm2	2.378 (14)	Sm1—O8	2.387 (13)	Eu1—O4 <sup>v</sup>	2.379 (4)	O5—Yb1A	2.169 (7)
O5—Sm1	2.491 (14)	Sm1—O10 <sup>iv</sup>	2.359 (15)	Eu1—O5	2.379 (4)	O5—Yb2A	2.973 (6)
O6—Sm1	2.662 (14)	Sm1—O11	2.51 (4)	Eu1—O5 <sup>v</sup>	2.673 (4)	O6—Yb1A	2.945 (6)
O6—Sm2	2.392 (15)	Sm1—O12	2.630 (12)	Eu1—O6 <sup>v</sup>	2.488 (5)	O6—Yb2A	2.325 (6)
O7—Sm2 <sup>ii</sup>	2.457 (15)	Sm1—O15 <sup>ii</sup>	2.412 (13)	Eu1—O8 <sup>vi</sup>	2.497 (4)	O7—Yb1A	2.394 (6)
O8—Sm2 <sup>ii</sup>	2.474 (15)	Sm1—O16 <sup>ii</sup>	2.525 (12)	Eu1—O9 <sup>vi</sup>	2.434 (5)	O8—Yb1A	2.239 (5)
O9—Sm1 <sup>iii</sup>	2.500 (14)	Sm2—O3	2.637 (12)			O9—Yb2A	2.278 (5)
O10—Sm1 <sup>iii</sup>	2.464 (14)	Sm2—O4	2.484 (15)			O10—Yb2A	2.264 (6)
O11—Sm1	2.488 (18)	Sm2—O5	2.404 (16)			O11—Yb2A <sup>iv</sup>	2.350 (6)
O13—Sm1	2.399 (17)	Sm2—O6	2.39 (5)			O12—Yb2A <sup>iv</sup>	2.499 (5)
O14—Sm2	2.463 (19)	Sm2—O7	2.392 (13)			O13—Yb1A	2.345 (7)
O15—Sm2	2.49 (2)	Sm2—O9 <sup>iv</sup>	2.387 (13)			O14—Yb1A <sup>ii</sup>	2.375 (5)
O16—Sm2	2.503 (14)	Sm2—O12	2.386 (12)			O15—Yb1A <sup>ii</sup>	2.373 (6)
O17—Sm1	2.393 (15)	Sm2—O13 <sup>iii</sup>	2.455 (13)			O16—Yb1A <sup>vii</sup>	2.444 (6)
O17—Sm2	2.672 (14)	Sm2—O14 <sup>iii</sup>	2.508 (12)			O17—Yb1A <sup>vii</sup>	2.369 (5)
		Sm2—O18	2.45 (4)				

Примечание. Коды симметрии: <sup>i</sup> $x - 1, y, z$ ; <sup>ii</sup> $x, y + 1, z$ ; <sup>iii</sup> $x, y - 1, z$ ; <sup>iv</sup> $x + 1, y, z$ ; <sup>v</sup> $-x + 1, -y, -z + 1$ ; <sup>vi</sup> $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; <sup>vii</sup> $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 3/2$ .

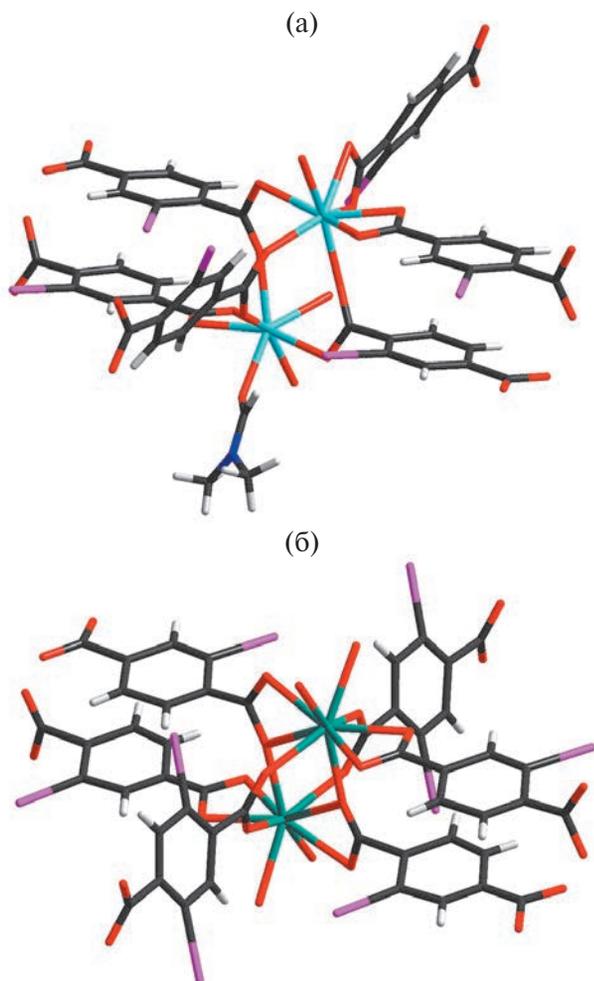
и имеют КЧ = 9. В кристаллических структурах  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]$  связаны дикарбоксилатными лигандами в слой (рис. 1). При этом координированные молекулы воды и DMF направлены в межслоевое пространство.

Комплекс **3** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр.  $P\bar{1}$ . Однако основным строительным блоком кристаллической структуры является все тот же centrosymmetric димер  $[\text{Eu}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_4]$ . Атомы  $\text{Eu}^{3+}$  эквивалентны и имеют КЧ = 9. Стоит отметить, что координированные молекулы DMF имеют 100%-ную занятость, что влияет на заполнение пространства между слоями в кристаллической упаковке.

Комплекс **4** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/n$ . Его структура представляет собой 2D-координационный полимер (рис. 1г), состоящий из нейтральных димеров  $[\text{Yb}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Атомы  $\text{Yb}^{3+}$  имеют КЧ = 9, но не являются эквивалентными. В координационной сфере атома  $\text{Yb}^{3+}$  первого типа находится одно координационное место, которое может занимать молекула воды или DMF, а в координационной сфере атома  $\text{Yb}^{3+}$  второго типа таких позиций три, одна из которых занята молекулой DMF на 100% (рис. 2а). Такое перераспределение лигандов приводит к формированию слоев, отличных от наблюдаемых в кристаллических структурах **1–3**



**Рис. 1.** Строение слоя в кристаллических структурах  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{DMF}$  (а),  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 0.5\text{DMF}$  (б),  $[\text{Eu}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  (в) и  $[\text{Yb}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4.25\text{DMF}$  (г). Цветовые обозначения атомов: изумрудный — Sm, салатовый — Eu, голубой — Yb, серый — C, белый — H, синий — N, красный — O, розовый — I.



**Рис. 2.** Строение димеров  $[\text{Yb}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3]$  (а) и  $[\text{Sm}_2(2\text{-I-BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (б). Цветовые обозначения атомов: изумрудный — Sm, голубой — Yb, серый — С, белый — Н, синий — N, красный — О, розовый — I.

(рис. 1г). Скорее всего, этот эффект обусловлен снижением ионного радиуса лантаноида в ряду от  $\text{Sm}^{3+}$  (для КЧ = 9 он составляет 1.132 Å) до  $\text{Yb}^{3+}$  (для КЧ = 9 он равен 1.042 Å) (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена серия лантаноидных МОКП на основе 2-иодтерефталевой кислоты. Во всех случаях каркасы двумерные; использование иодзамещенных лигандов не привело к формированию супрамолекулярных контактов типа галогенной связи между слоями. В отсутствие вспомогательных О-донорных лигандов дополнительные координационные места заняты молекулами растворителей —  $\text{H}_2\text{O}$  и DMF. Мы предполагаем, что серия

МОКП на основе  $\text{Ln}^{3+}$  и различных иодзамещенных лигандов будет расширяться и станет возможным выделение чистых фаз и их развернутое исследование.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019) и частично при поддержке Минобрнауки РФ (структурная характеристика образцов (121031700313–8), синтез лигандов (720000Ф.99.1.Б385AA13000)).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al.* // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 48. P. 14261. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201904585>
2. *Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 515. P. 120050. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2020.120050>
3. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 89. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020025>
4. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 43. P. 17260. <https://doi.org/10.1021/JACS.9B08322>
5. *Zalomaeva O.V., Chibiryaev A.M., Kovalenko K.A. et al.* // *J. Catal.* 2013. V. 298. P. 179. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2012.11.029>
6. *Knebel A., Geppert B., Volgmann K. et al.* // *Science* (80—). 2017. V. 358. № 6361. P. 347. <https://doi.org/10.1126/science.aal2456>
7. *Gorbunova Y.G., Fedin V.P., Blatov V.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 4. P. RCR5050. <https://doi.org/10.1070/RCR5050>
8. *Ponomareva V.G., Kovalenko K.A., Chupakhin A.P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 38. P. 15640. <https://doi.org/10.1021/ja305587n>
9. *Hossain A., Meera M.S., Mukhanova E.A. et al.* // *Small*. 2023. V. 19. № 26. P. 2300492. <https://doi.org/10.1002/smll.202300492>
10. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 46. P. 20561. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202008132>
11. *Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 8. P. 895. <https://doi.org/10.1070/rcr5011/xml>
12. *Ananikov V.P., Khokhlova E.A., Egorov M.P. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. № 2. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.03.001>

13. Maksimchuk N.V., Kholdeeva O.A., Kovalenko K.A. et al. // *Isr. J. Chem.* 2011. V. 51. № 2. P. 281.  
<https://doi.org/10.1002/IJCH.201000082>
14. Copéret C., Comas-Vives A., Conley M.P. et al. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 2. P. 323.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.chemrev.5b00373>
15. Chughtai A.H., Ahmad N., Younus H.A. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 19. P. 6804.  
<https://doi.org/10.1039/C4CS00395K>
16. Zhao S.Z., Yang Y., Lu R. et al. // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 674. P. 131912.  
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.131912>
17. Hu Z., Deibert B.J., Li J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 16. P. 5815.  
<https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>
18. Cui Y., Yue Y., Qian G. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1126.  
<https://doi.org/10.1021/CR200101DF>
19. Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Son A.G. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2023. V. 557. P. 121654.  
<https://doi.org/10.1016/J.ICA.2023.121654>
20. Kulachenkov N.K., Orlioglo B., Vasilyev E.S. et al. // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. № 66. P. 9964.  
<https://doi.org/10.1039/D3CC02180G>
21. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 7. P. 5364.  
<https://doi.org/10.1021/CR3001884>
22. Cherevko A.I., Nikovskiy I.A., Nelyubina Y.V. et al. // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. № 22. P. 3881.  
<https://doi.org/10.3390/POLYM13223881/S1>
23. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 10. P. 664.  
<https://doi.org/10.1134/S107032842110002X>
24. Zhou Q., Yang D., Huang X. et al. // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2023. V. 303. P. 123241.  
<https://doi.org/10.1016/J.SAA.2023.123241>
25. Ma Y., Leng Y., Huo D. et al. // *Food Chem.* 2023. V. 429. P. 136850.  
<https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.136850>
26. Shabalina A.V., Sharko D.O., Glazyrin Y.E. et al. // *Sensors.* 2021. V. 21. № 23. P. 7851.  
<https://doi.org/10.3390/S21237851/S1>
27. Nasalevich M.A., Becker R., Ramos-Fernandez E.V. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 8. № 1. P. 364.  
<https://doi.org/10.1039/C4EE02853H>
28. Poryvaev A.S., Larionov K.P., Albrekht Y.N. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. № 20. P. 13846.  
<https://doi.org/10.1039/D3CP01063E>
29. Guseynikova O., Elashnikov R., Švorčík V. et al. // *Sens. Actuators B: Chem.* 2023. V. 394. P. 134332.  
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2023.134332>
30. Cheng L., Zuo L., Yan S. et al. // *Desalination.* 2023. V. 565. P. 116832.  
<https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2023.116832>
31. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1105.  
<https://doi.org/10.1021/CR200324T>
32. Yin X., Zhang X. // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. № 10. P. 3057.  
<https://doi.org/10.1039/D0QM00352B>
33. Li S., Wang T., Tang D. et al. // *Adv. Sci.* 2022. V. 9. № 30. P. 2203712.  
<https://doi.org/10.1002/ADVS.202203712>
34. Wan J., Liu D., Xiao H. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 31. P. 4316.  
<https://doi.org/10.1039/D0CC00700E>
35. Jayaramulu K., Masa J., Morales D.M. et al. // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. № 11. P. 1801029.  
<https://doi.org/10.1002/ADVS.201801029>
36. Kim M., Cahill J.F., Fei H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 43. P. 18082.  
<https://doi.org/10.1021/JA3079219>
37. Ban Y., Yang W. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 55. № 21. P. 3162.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.2C00434>
38. Makiura R., Motoyama S., Umemura Y. et al. // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. № 7. P. 565.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2769>
39. Li Y.-S., Liang F.-Y., Bux H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 3. P. 548.  
<https://doi.org/10.1002/ANIE.200905645>
40. Demakov P.A., Ryadun A.A., Fedin V.P. // *Inorganics.* 2022. V. 10. № 10. P. 163.  
<https://doi.org/10.3390/INORGANICS10100163/S1>
41. Abasheeva K.D., Demakov P.A., Dybtsev D.N. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 8. P. 1349.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476622080169>
42. Sahoo S.C., Kundu T., Banerjee R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 44. P. 17950.  
<https://doi.org/10.1021/JA2078637>
43. Hartlieb K.J., Holcroft J.M., Moghadam P.Z. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 7. P. 2292.  
<https://doi.org/10.1021/JACS.5B12860>
44. Liefbrig J., Jeannin O., Fourmigué M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 16. P. 6200.  
<https://doi.org/10.1021/JA400740V>
45. Tulchinsky Y., Hendon C.H., Lomachenko K.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 16. P. 5992.  
<https://doi.org/10.1021/JACS.7B02161>
46. Yao R.X., Cui X., Jia X.X. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 18. P. 9270.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01312>
47. Matemb Ma Ntep T.J., Gramm V.K., Ruschewitz U. et al. // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 64. P. 8900.  
<https://doi.org/10.1039/D2CC02665A>
48. Zaguzin A.S., Mahmoudi G., Zubkov F.I. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. № 7. P. 414.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328423700616>

49. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 4. P. 1305.  
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES27041305>
50. Zaguzin A.S., Sukhikh T., Sokolov M.N. et al. // *Inorganics*. 2023. V. 11. № 5. P. 192.  
<https://doi.org/10.3390/INORGANICS11050192/S1>
51. Christine T., Tabey A., Cornilleau T. et al. // *Tetrahedron*. 2019. V. 75. № 52. P. 130765.  
<https://doi.org/10.1016/J.TET.2019.130765>
52. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Area Detector Adsorption Correction. Institute for Inorganic Chemistry, University of Gottingen, Germany. 1996.
53. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
54. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
55. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
56. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 9.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
57. Spek A.L. // *Acta Crystallogr.* 2009. V. 65. P. 148.  
<https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>

## POLYMERIC LANTHANIDE 2-IODOTEREPHTHALATES: SYNTHESIS AND STRUCTURE

M. A. Bondarenko<sup>a, \*</sup>, A. S. Zaguzin<sup>a</sup>, P. A. Abramov<sup>a</sup>, V. P. Fedin<sup>a</sup>,  
D. A. Zhrebtsov<sup>b</sup>, S. A. Adonin<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup>*South Ural State University,  
Chelyabinsk, 454080 Russia*

<sup>c</sup>*Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Irkutsk, 664033 Russia*

\*e-mail: bondarenko@niic.nsc

Four new heteroligand metal-organic coordination polymers based on lanthanides and 2-iodoterephthalate anions (2-I-BDC) were synthesized — [Sm<sub>2</sub>(2-I-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·6DMF (**1**), [Sm<sub>2</sub>(2-I-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>2.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>]·0.5DMF (**2**), [Eu<sub>2</sub>(2-I-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>]·2DMF (**3**) and [Yb<sub>2</sub>(2-I-BDC)<sub>3</sub>(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·4.25DMF (**4**), the structure of which was determined by X-ray diffraction.

*Keywords:* samarium, europium, ytterbium, coordination polymers, terephthalates

УДК 546.661+548.312.4

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОНЗАМЕЩЕННЫХ ГЕРМАНАТОВ $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА АПАТИТА

© 2024 г. А. А. Васин<sup>а,\*</sup>, М. Г. Зуев<sup>а</sup>, И. Д. Попов<sup>а</sup>, И. В. Бакланова<sup>а</sup>, Е. В. Заболоцкая<sup>а</sup><sup>а</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: andrey-htt@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Изучено влияние замещения в анионной подрешетке неорганических люминофоров, активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , со структурой типа апатита групп  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  на  $[\text{PO}_4]^{3-}$  на их люминесцентные и кристаллохимические свойства. Синтезирован ряд твердых растворов с общей формулой  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$  ( $x = 0.18, 0.3, 0.48, 0.6, 0.78$ ). Методами люминесцентной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса показано восстановление  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  в структуре синтезированных кристаллофосфоров. Для соединений с  $x = 0.18$  и  $0.48$  показано влияние состава на силу кристаллического поля, действующего на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Фононная подрешетка изучена при помощи методов ИК- и КР-спектроскопии. Показано снижение интегральной интенсивности люминесценции для выбранного типа замещения. Полученные данные могут быть использованы при создании эффективных люминофоров для таких технологических областей, как создание сцинтилляционных детекторов, телевизионных устройств и фотодиодов.

**Ключевые слова:** электродипольные и магнитодипольные переходы, оптические центры, ЭПР-спектры,  $f-f$ -переходы

DOI: 10.31857/S0044457X24050073, EDN: YFGXIG

### ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры на основе соединений РЗЭ известны как эффективные источники зеленого [1–3], синего [4–6], красного [7–9] и белого [10–12] свечения. Одним из преимуществ трехвалентных ионов РЗЭ является наличие узких линий высвечивания, связанных с запрещенными по четности внутриконфигурационными ( $f-f$ ) переходами, что обуславливает высокий уровень монохроматичности излучения.

Матрицы германата со структурой типа апатита позволяют получить эффективные люминофоры [13, 14] при активации ионами РЗЭ. Особенностью структуры таких соединений является наличие двух неэквивалентных позиций:  $4f$  и  $6h$ . Первая формируется катионами, расположенными внутри тригональных “трехшапочных” призм, вершины которых образованы девятью ионами  $\text{O}^{2-}$ , образующими связи Т–О в группах  $[\text{TO}_4]$  (Т = Si [15], Ge [16], Р [17], В [18] и т.д.). Центры  $6h$  с моноклинным типом симметрии расположены в плоскостях  $z = 0.25$  и  $0.75$  и окружены шестью ионами кислорода, входящими в состав тетраэдров анионных групп, и одним ионом так называемого свободного кислорода,

который образует полуковалентные связи  $\text{M}^{n+}-\text{O}$  ( $n = 1$ , М — ионы щелочных металлов;  $n = 2$ , М — ионы щелочноземельных металлов;  $n = 3$ , М — ионы редкоземельных металлов;  $n = 4$ , ионы актиноидов и лантаноидов, такие как  $\text{Th}^{4+}$  или  $\text{Ce}^{4+}$ ), формирующие треугольные винтовые каналы. Кроме того, возможны варианты структур апатита с незаполненными каналами  $6_3$  [19, 20].

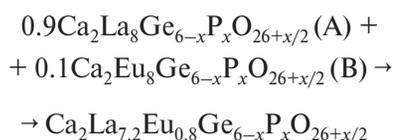
Наличие двух неэквивалентных центров обуславливает широкую вариативность спектральных характеристик для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  вследствие изменения интенсивности оранжевой и красной линий высвечивания.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе синтеза получали соединения  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$  (компоненты А) и  $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$  (компоненты В). Исходные вещества  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) растворяли в 20 мл концентрированной азотной кислоты. Оксид  $\text{GeO}_2$  переводили в раствор при помощи 25 мл 1.5%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  растворяли в воде. После добавления в раствор, содержащий  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  (Ln = La, Eu), сухой одноводной

лимонной кислоты в молярном соотношении 3 : 1 в случае  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  и 2 : 1 в случае  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , полученную смесь приливали к раствору, содержащему аммиачный комплекс германия и ионы  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . Полученный раствор выпаривали до образования ксерогеля, содержащего цитратные комплексы металлов и германия. В процессе последующей термообработки при температурах 200–900°C и скорости подъема температуры 50 град/ч происходило разложение органометаллической композиции с образованием наноразмерных зерен пиролитического углерода, спекание тонкодисперсной оксидной фазы и выгорание углерода. Окончательный отжиг проводили при температуре 1100°C в течение 30 ч.

На втором этапе из компонентов А и В по реакции:



методом твердофазного синтеза после совместного перетирания в агатовой ступке в присутствии этилового спирта и отжига при 1100°C в течение 50 ч были получены целевые образцы.

Анализ фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония), съемка в геометрии Брэгга–Брентано. Расчет параметров элементарной ячейки и фазового состава проводили с использованием программы PowderCell 2.4. Морфологию поверхности образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6390 (Япония), количественный элементный анализ зерен — при помощи приставки EDX. Для проведения люминесцентных измерений в импульсном режиме использовали спектрофлуориметр Cary Eclipse Varian (Австралия), оборудованный импульсной Хе-лампой с эквивалентной мощностью 75 кВт (ширина импульса 2 мкс). Для измерения спектров люминесценции в режиме непрерывного сканирования применяли спектрофлуориметр Edinburgh Instruments FS5 (Великобритания), источником возбуждения служила безозоновая Хе-лампа мощностью 450 Вт. Сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от образцов записывали на ЭПР-спектрометре SMS 8400 (АДАНИ, Беларусь), оснащенный системой термостатирования образца (точность поддержания температуры 0.3 К). ИК-спектры образцов регистрировали при помощи ИК-фурье-спектрометра Vertex 80 (Брукер, США, спектральное разрешение <math><0.07 \text{ см}^{-1}</math>). Для записи КР-спектров использовали конфокальный рамановский

микроскоп Renishaw inVia Qontor (спектральное разрешение  $0.3 \text{ см}^{-1}$ : значение полной ширины к полувысоте), для записи колебательных спектров — твердотельный лазер с выставленной мощностью 15 мВт с длиной волны 785 нм, для записи спектров люминесценции в области 560–603 нм — твердотельный лазер с длиной волны 532 нм в качестве источника возбуждения.

Кроме того, в качестве образца сравнения при анализе кристаллохимических параметров и интегральной интенсивности люминесценции синтезированных образцов использовали люминофор  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ , методика синтеза и свойства которого описаны в работе [21].

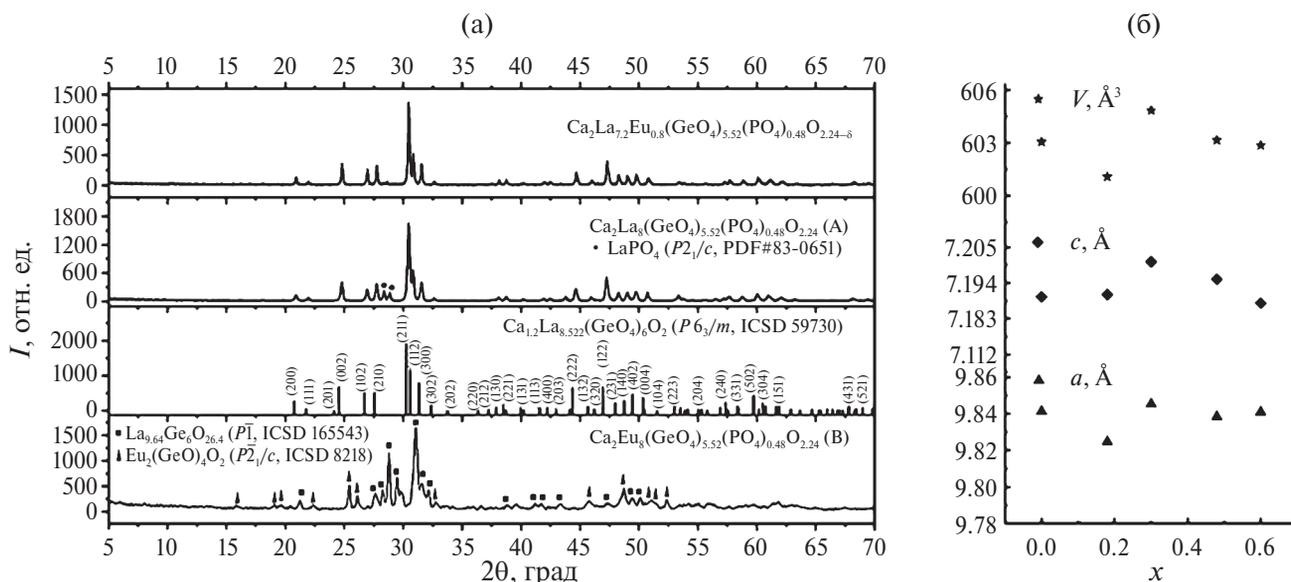
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### РФА образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-8}$ (I)

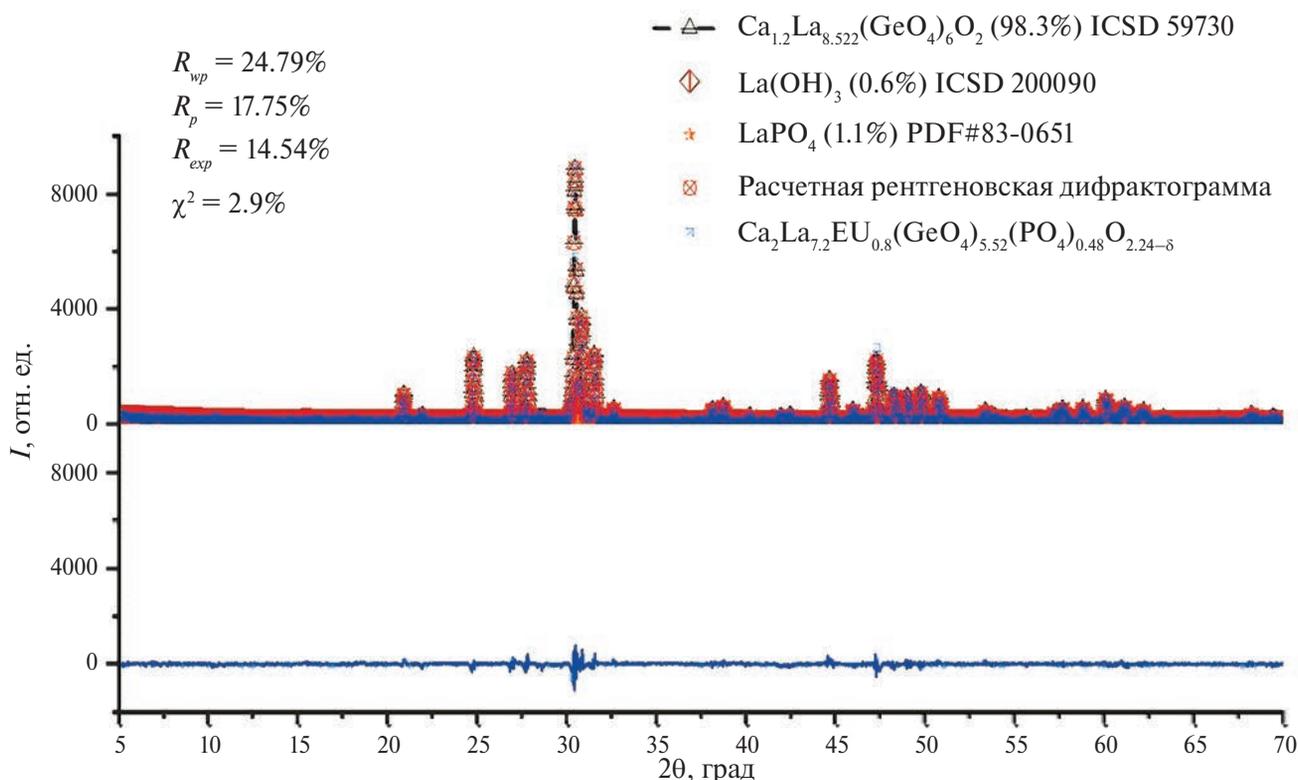
На рис. 1а представлены рентгеновские дифрактограммы образцов **1**. Установлено, что при кристаллизации данные соединения с  $x = 0, 0.18$  и  $0.3$  образуют чистую фазу типа апатита (карточка ICSD 59730) с пр. гр.  $P6_3/m$ . В образцах с  $x = 0.48$  и  $0.6$  присутствуют пики в области от 28° до 30°, соответствующие незначительному содержанию (мас. %) примесных фаз  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{LaPO}_4$ : 0.6 и 1.1% (рис. 2, рис. S1) соответственно для образцов с  $x = 0.48$  и  $0.4$ , 0.9% для образца с  $x = 0.6$ . Для образца с  $x = 0.78$  характерно наличие моноклинных примесных фаз  $\text{LaPO}_4$  (4.4%, пр. гр.  $P2_1/c$ ),  $\text{Eu}_2(\text{GeO}_4)\text{O}$  (4.8%, пр. гр.  $P2_1/c$ ),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (1.6%). В работе [22] приведено максимальное соотношение  $P : \text{Si} = 1 : 5$  в анионзамещенных силикатах со структурой типа апатита. При большем соотношении наблюдается образование примесной моноклинной фазы  $\text{LaPO}_4$ . Следует отметить, что поскольку структуры гидроксида лантана и основной фазы аналогичны (пр. гр.  $P6_3/m$ ), появление пиков примесной фазы  $\text{La}(\text{OH})_3$  может быть обусловлено изоморфным замещением ионов  $\text{O}^{2-}$  на группы  $\text{OH}^-$  в каналах свободного кислорода.

Соединения А имеют структуру, близкую к таковой для образцов **1**, и состоят на 94% из фазы типа апатита, тогда как соединения В кристаллизуются в виде двухфазной смеси: основная фаза (69%) имеет триклинную структуру с пр. гр.  $P\bar{1}$  (карточка ICSD 165543, рис. 1а), примесная фаза — моноклинную структуру типа  $\text{Eu}_2(\text{GeO}_4)\text{O}$ . Кроме того, для всех образцов А характерно присутствие примесных пиков, аналогичных тем, которые наблюдались для образца **1** с  $x = 0.78$ .

Таким образом, при образовании твердых растворов замещения (**1**) спеканием составов В с со-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$ ,  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24}$  и  $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24}$  (а), концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$  (б) (1) (б).



**Рис. 2.** Анализ фазового состава образца  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$ .

ставами А структура растворителя (А) и растворяемого вещества (В) оказывается различной. В связи с этим на графиках концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки для образцов

1 наблюдается разрыв между  $x = 0.18$  и  $0.3$  (рис. 16), погрешности расчета параметров  $a$  и  $c$  лежат в диапазоне от  $0.0006$  до  $0.0011 \text{ \AA}$ . На изменение параметра  $a$  влияние оказывает замещение ионов  $\text{Ge}^{4+}$ ,

расположенных в позициях  $6h$ , на ионы  $P^{5+}$ , поэтому при низком содержании фосфора до  $x = 0.18$  мы наблюдаем отсутствие изменения параметра  $c$  и уменьшение параметра  $a$ . При более высоких значениях  $x$  (от 0.3 до 0.6) отмечается резкое уменьшение параметров  $a$ ,  $c$  и, соответственно, объема элементарной ячейки, так как средняя длина связи  $Ge-O$  в тетраэдрах  $[GeO_4]$  составляет  $1.73 \text{ \AA}$  [23], а  $P-O$  в фосфатных группах —  $1.51 \text{ \AA}$  [24], т.е. объем тетраэдров  $[TO_4]$  ( $T = Ge, P$ ) при увеличении  $x$  уменьшается. Кроме того, на снижение значений кристаллохимических параметров в области  $x$  от 0.3 до 0.6 оказывает влияние распределение ионов  $Eu^{3+}$  преимущественно в позиции  $6h$  и увеличение содержания ионов  $La^{3+}$  в позиции  $4f$ , что приводит к росту концентрации отрицательно заряженных кальциевых дефектов, сжатию полиэдров  $[Me(4f)O_9]$  и уменьшению параметра  $c$ .

*Растровая электронная микроскопия образцов*  
 $Ca_2La_{7.2}Eu_{0.8}(GeO_4)_{6-x}(PO_4)_xO_{2+x/2-\delta}$  (1)

На рис. 3а представлено электронно-микроскопическое изображение образца **1** с  $x = 0.48$ , на котором видны зерна сферической формы со средним размером  $\sim 0.8$  мкм. Субмикронный размер частиц и их форма обусловлены низкими температурами синтеза и образованием аморфной углеродной фазы на одном из этапов синтеза, выступающей в качестве адсорбента, препятствующего образованию агломератов, вырастающих в зерна большого размера при отжиге.

На рис. 3б, S2 показано равномерное распределение  $Ge$  и  $P$  по поверхности зерен на глубине  $< 0.5$  мкм ниже поверхности измерения.

*Люминесцентная спектроскопия образцов*  
 $Ca_2La_{7.2}Eu_{0.8}(GeO_4)_{6-x}(PO_4)_xO_{2+x/2-\delta}$  (1)

При импульсном режиме сканирования были измерены спектры в интервале  $550-750$  нм. В спектрах наблюдается серия узких линий в красной и оранжевой областях, обусловленных переходами из долгоживущего основного возбужденного состояния  ${}^5D_0$  (рис. 4а). Пики при 613, 621 и 626 нм связаны с электродипольным переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , пики при 584, 590 и 596 нм — с разрешенным магнитодипольным переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Отношение  $R/O = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ , где  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$  — интегральная интенсивность линий перехода в красной области;  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  — интегральная интенсивность линий магнитодипольного перехода, позволяющая оценить симметрию локального кристаллического окружения оптических центров. Полученные значения  $R/O$  для образцов **1** равны: 3.30 для образца

с  $x = 0$ ; 3.44 для  $x = 0.18$ ; 3.63 для  $x = 0.3$ ; 3.50 для  $x = 0.48$ ; 3.57 для  $x = 0.6$ . Таким образом, соотношение  $R/O$  для всех допированных образцов больше, чем для чистого германата, т.е. локальное окружение  $Eu^{3+}$  в образцах с  $x > 0$  искажено сильнее. Также на рис. 3а представлен пик невырожденного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (578 нм), три плохо разрешенные штарковские компоненты (686, 699 и 704 нм), соответствующие электродипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , и слабая линия с пиком при 653 нм, соответствующая переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ .

Несмотря на то, что в области  $x$  от 0 до 0.3 локальное окружение ионов  $Eu^{3+}$  сильно искажается, что должно приводить к росту интенсивности линий сверхчувствительного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , интегральная интенсивность свечения (рис. 4в) падает, это может свидетельствовать о росте безызлучательных потерь в этой области, обусловленных снижением длины связи  $T-O$  ( $T = Ge, P$ ) и, соответственно, увеличением длины связи  $Eu-O$  [25].

Люминесценция образцов возбуждалась источником с длиной волны 278 нм. Указанная длина волны соответствует полосе возбуждения в состоянии с переносом заряда (СТВ ТВ, charge transfer band — полоса с переносом заряда), возникающее при переходе электрона с внешней  $2p$ -оболочки иона  $O^{2-}$  на  $4f$ -оболочку иона  $Eu^{3+}$  (рис. 4б). Внутрицентрические ( $f-f$ ) переходы из основного состояния  ${}^7F_0$  происходят на уровни:  ${}^5D_4$  (367 нм),  ${}^5G_1$  (374 нм),  ${}^5L_7$  (380 нм),  ${}^5L_6$  (394 нм),  ${}^5D_3$  (414 нм),  ${}^5D_2$  (462 нм),  ${}^5D_1$  (пики 526, 532 и 536 нм) и  ${}^5D_0$  (577 нм). Интенсивность полосы возбуждения в состоянии с переносом заряда выше интенсивности линий переходов  $f-f$ . Поэтому наиболее эффективно свечение образцов возбуждается через СТВ.

Кривые затухания люминесценции (рис. 4г, S3) были аппроксимированы двойной экспоненциальной функцией:

$$I = I_0 + I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

где  $I_0, I_1, I_2$  — параметры интенсивности, определяемые при аппроксимации,  $t$  — время высвечивания,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена жизни двух различных компонент. Время жизни образцов **1** в состоянии  ${}^5D_0$  было определено из выражения:

$$\tau = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2}. \quad (2)$$

Полученные значения времен жизни образцов **1** составили: 1.079 мс для  $x = 0.18$ ; 0.893 мс для  $x = 0.3$ ; 1.073 мс для  $x = 0.48$  и 0.955 мс для  $x = 0.6$ .

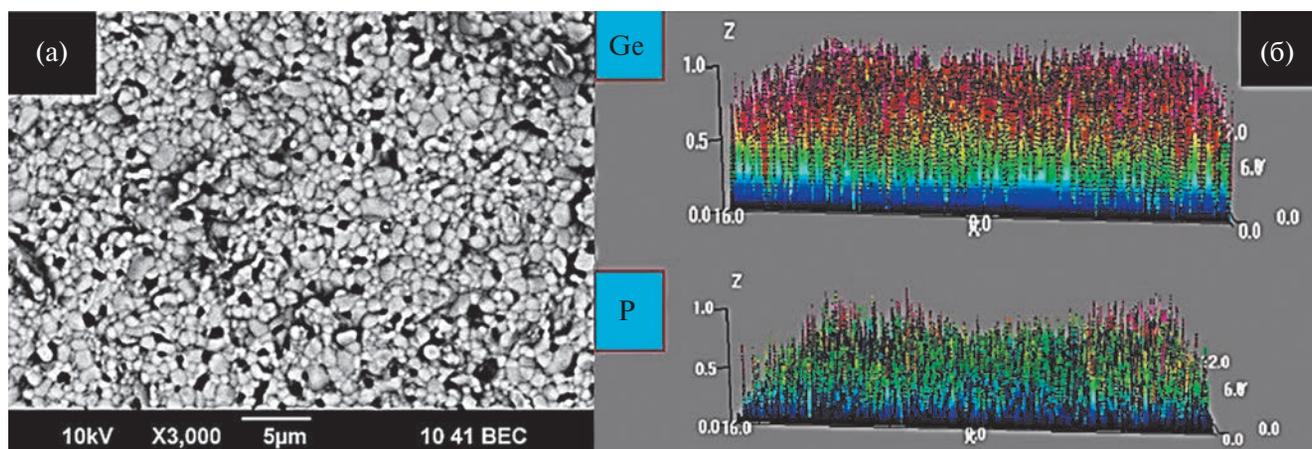


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) и распределение Ge и P по поверхности образца  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-6}$  (б).

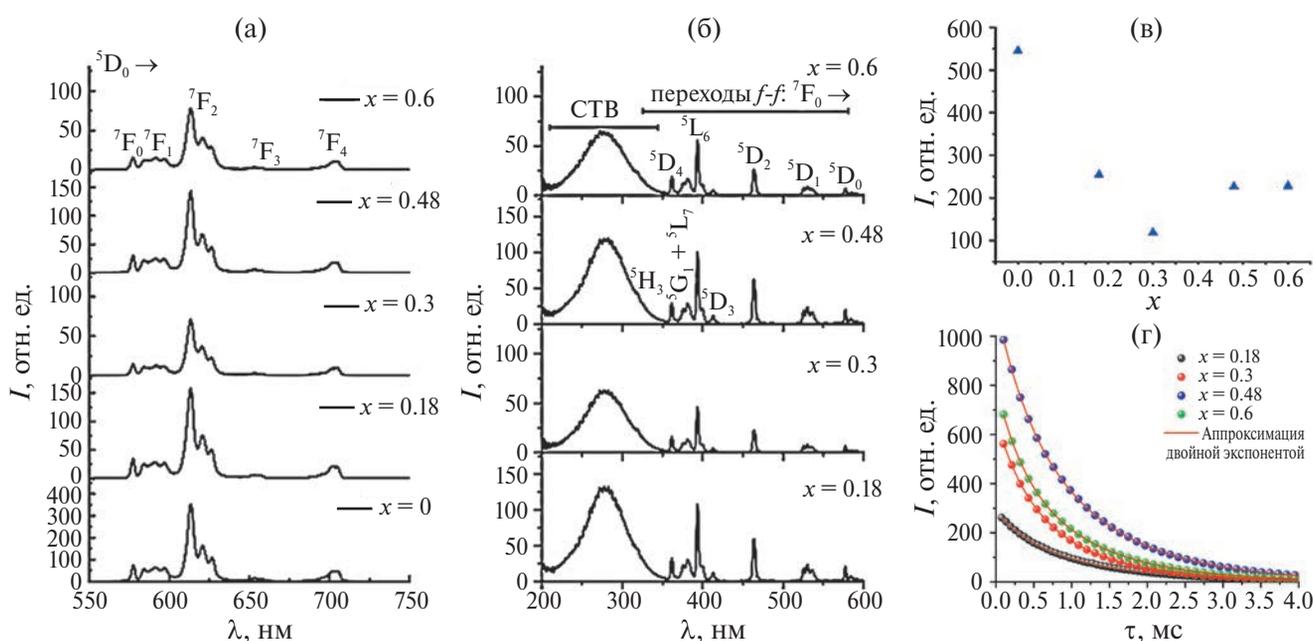


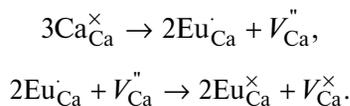
Рис. 4. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{exc}} = 278 \text{ nm}$ ) (а), фотовозбуждения ( $\lambda_{\text{cm}} = 613 \text{ nm}$ ) (б), зависимости интегральной интенсивности люминесценции ( $\lambda_{\text{exc}} = 278 \text{ nm}$ ) от  $x$  (в), кривые затухания люминесценции  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-6}$  (г).

*ЭПР-спектроскопия образцов*  
 $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-6}$  (1)

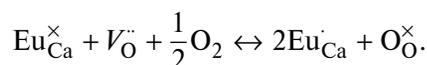
В спектрах ЭПР (рис. 5а), измеренных при комнатной температуре, зарегистрирован ряд сигналов, свидетельствующих об образовании парамагнитных центров, связанных с ионами  $\text{Eu}^{2+}$ . Узкий сигнал с фактором Ландэ ( $g$ -фактор) от 4.24 до 4.26 свидетельствует о присутствии ионов  $\text{Eu}(\text{II})$  в позициях с уровнем симметрии, близким к аморфному состоянию, и может быть отнесен к парамагнитным центрам в позициях  $6h$  (класс симметрии  $C_3$ ). Широкий сигнал в области от 250 до 450 мТл расщепляется на компоненты с  $g = 1.96, 2, 2.09, 2.26$  и может

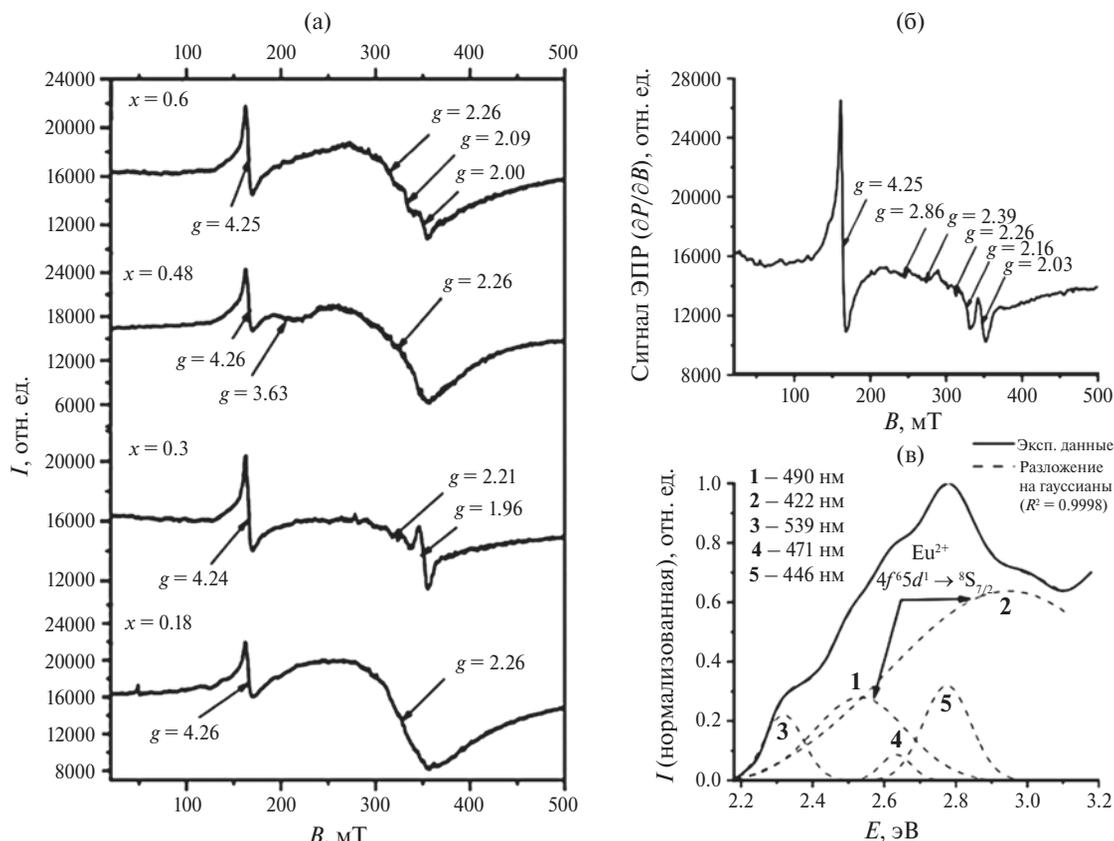
быть отнесен к ионам  $\text{Eu}^{2+}$ , расположенным в позициях  $4f$  (класс симметрии  $C_3$ ). Механизм восстановления  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  может быть представлен в виде следующей схемы [26].

Замещение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$ :



Условие равновесия с газовой фазой:





**Рис. 5.** Спектры ЭПР образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$  ( $T = 298$  К) (а), образца  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.4}(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{2.3-\delta}$  ( $T = 124$  К) (б), спектр фотолюминесценции образца  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.7}(\text{PO}_4)_{0.3}\text{O}_{2.15-\delta}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  нм) (в).

Таким образом, процесс образования  $\text{Eu}^{2+}$  приводит к возникновению кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ).

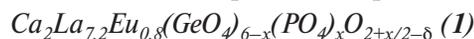
Измерения спектров ЭПР в потоке жидкого азота при температуре 124 К (рис. 5б) позволили за счет снижения влияния температурного расширения решетки разрешить дополнительные сигналы с  $g = 2.39$  и  $2.86$ , отвечающие термически нестабильным быстрым процессам релаксации между триплетными расщепленными состояниями уровня  $^8\text{S}_{7/2}$ . Кроме того, происходит уширение сигналов с распадом широкой полосы, отвечающей центрам  $\text{C}_3$ .

При сканировании спектров эмиссии образцов (рис. 5в) в режиме непрерывного возбуждения регистрируются также сигналы от двух оптических центров, сформированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , которые представлены широкими полосами 1 и 2 с пиками при 490 и 422 нм соответственно и связаны с переходами  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ . По формуле (3) [27] для энергии пика полосы эмиссии:

$$E = Q \left[ 1 - \left( \frac{V}{4} \right)^{\frac{1}{V}} \times 10^{\frac{-nE_a r}{80}} \right], \quad (3)$$

где  $Q$  – положение нижнего края  $d$ -полосы свободного иона (для  $\text{Eu}^{2+}$   $Q = 34000 \text{ см}^{-1}$ );  $V$  – валентность иона (для  $\text{Eu}^{2+}$   $V = 2$ );  $n$  – число анионов-лигандов, координирующих ион  $\text{Eu}^{2+}$ ;  $E_a$  – энергия сродства к электрону атомов, формирующих анионные группы (для оксидов, силикатов и германатов данная величина находится в диапазоне 2.0–2.5 эВ);  $r$  – ионный радиус катионов, которые замещаются ионами  $\text{Eu}^{2+}$  (в нашем случае были взяты эффективные ионные радиусы  $\text{Ca}^{2+}$ ), мы можем сделать вывод, что полоса 1 относится к центрам  $6h$ , а полоса 2 – к центрам  $4f$ . Также на эмиссию ионов  $\text{Eu}^{2+}$  накладываются линии высвечивания ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , обусловленные переходами из высших возбужденных состояний, в частности 3, 4 и 5 с пиками при 539, 471 и 446 нм, которым соответствуют переходы  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$  и  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ .

#### ИК- и КР-спектроскопия образцов



ИК- и КР-спектры (рис. 6) проанализированы методом декомпозиции спектра как суммы гауссовых функций, результаты представлены в табл. 1. В КР-

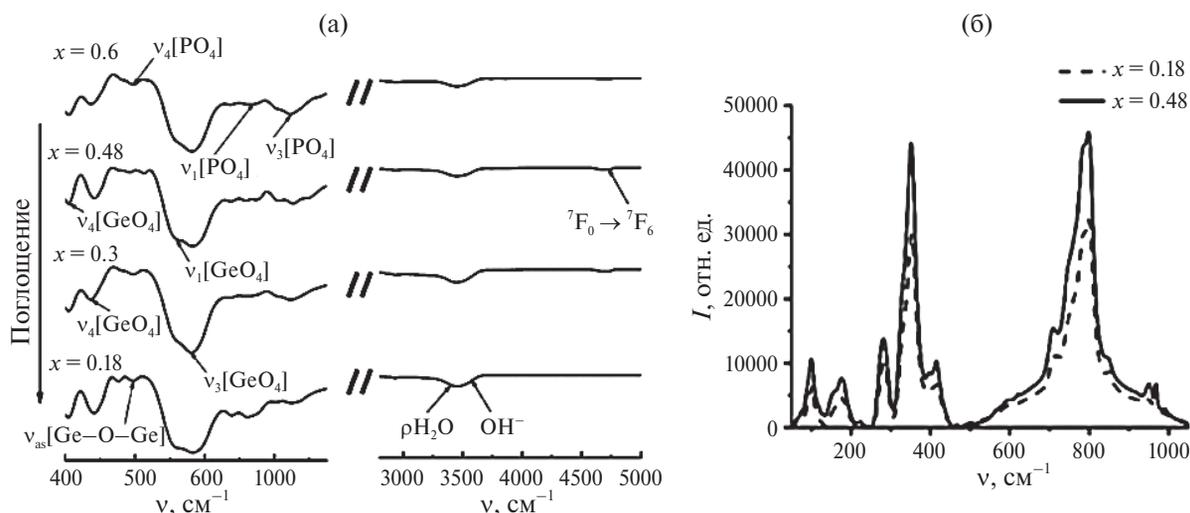


Рис. 6. Спектры ИК (а), КРС (б) ( $\lambda = 785$  нм) образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ .

спектрах наиболее интенсивными являются полосы симметричных колебаний  $\nu_2$  связей Ge–O (деформационные колебания изгиба, соответствующие модам в области  $350\text{--}380\text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных колебаний  $\nu_3$  (валентные колебания растяжения в области  $760\text{--}860\text{ см}^{-1}$ ). Регистрируются также пики при  $707\text{--}710$  и  $765\text{--}769\text{ см}^{-1}$  [23], соответствующие симметричным валентным колебаниям  $\nu_1$ , и пики при  $394$ ,  $414\text{--}416\text{ см}^{-1}$  асимметричных  $\nu_4$  деформационных колебаний связи Ge–O. Набор пиков в области от  $890$  до  $1100\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям связи P–O [28]. Пики при  $507\text{--}509$  и  $603\text{--}606\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к асимметричным колебаниям изгиба P–O.

Полоса с пиком при  $281\text{ см}^{-1}$  соответствует трансляционным колебаниям связи La(Eu)–O с кислородом, входящим в состав тетраэдров  $[\text{TO}_4]$  ( $\text{T} = \text{Ge}, \text{P}$ ). Наличие полос с пиками при  $557$ ,  $659$  и  $624\text{ см}^{-1}$  (в ИК-спектрах –  $630\text{ см}^{-1}$ ) указывает на то, что часть тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$  полимеризована в цепочки, содержащие связи Ge–O–Ge [29]. В ИК-спектрах наиболее интенсивные полосы соответствуют асимметричным колебаниям связи T–O ( $\text{T} = \text{Ge}, \text{P}$ ). В области  $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  были зарегистрированы четыре полосы (табл. 1), отвечающие валентным колебаниям структурных гидроксогрупп  $\text{OH}^-$ , а также модам межслоевых молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , что может свидетельствовать об адсорбции атмосферной влаги на поверхности зерен с образованием связей типа M–OH. В области  $4000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  зарегистрированы моды слабой интенсивности, которые можно отнести к электронным переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , в частности, по положению пиков полос поглощения может быть идентифицирован переход  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  (длина волны  $\sim 2.2\text{ мкм}$ ).

На рамановском микроскопе было инициировано возбуждение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  лазером с длиной волны  $532\text{ нм}$ . По результатам анализа невырожденного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (рис. 7а), проведенного путем разложения на гауссианы, ион  $\text{Eu}^{3+}$  занимает две неэквивалентные позиции. При разложении на гауссианы линии перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (рис. 7б) были определены энергии трех штарковских компонент ( $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ ) для обоих неэквивалентных оптических центров, затем по уравнениям (4)–(8) [30] коэффициенты линейной комбинации кристаллического поля (КП)  $B_0^2$  и  $B_2^2$ , а также параметр  $S^2$ , являющийся силовой скалярной константой КП:

$$E_c = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3}, \quad (4)$$

$$E_1 = E_c + 0.2B_0^2, \quad (5)$$

$$E_2 = E_c - 0.1B_0^2 + 0.245B_2^2, \quad (6)$$

$$E_3 = E_c - 0.1B_0^2 - 0.245B_2^2, \quad (7)$$

$$S^2 = \left[ \frac{1}{5} \left( (B_0^2)^2 + 2(B_2^2)^2 \right) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 2. По приведенным данным видно, что и параметры  $B_0^2$ ,  $B_2^2$ , и силовой параметр КП для обоих центров образца с  $x = 0.48$  меньше, чем для образца с  $x = 0.18$ , что указывает на снижение ковалентности связи Eu–O в образце с большим значением  $x$ , которое сопровождается снижением интенсивности электродиольных переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Таблица 1.** Частоты полос колебаний структурных элементов кристаллической решетки образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7,2}\text{Eu}_{0,8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-6}$  (I)

$x$	ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $R^2 = 0.9990$ )*	КР ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $R^2 = 0.9992$ )*	$x$	ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $R^2 = 0.9989$ )*	КР ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $R^2 = 0.9987$ )*	Отнесение	
0.18	4729		0.48	4727		${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ( $\text{Eu}^{3+}$ )	
	4684			4675			
	4631			4623			
	3458			3553		$\text{OH}^-$	
	3140			3444		Сигнал от $\text{H}_2\text{O}$	
	2930			3238		$\text{OH}^-$	
	1064			2949			
	982	981		1094		$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	
	935	937		1046			
		916			992		
		844			949	952	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$
		801			890		
	773	783				829	$\nu_3(\text{GeO}_4^{4-})$
		769				801	
	706	710			775	783	$\nu_1(\text{GeO}_4^{4-})$
		691				765	
		659			705	707	$\nu_3(\text{GeO}_4^{4-})$
		603				682	$\nu_3(\text{GeO}_4^{4-})$
		557			630	624	$\nu_s(\text{Ge-O-Ge})+$
		507				606	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$
	484					509	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$
	405	414			485		$\nu_4(\text{GeO}_4^{4-})$
		394			410	416	
		371				371	$\nu_2(\text{GeO}_4^{4-})$
		352				351	
		331				328	
		282				281	$\text{La}(\text{Eu})\text{-O}$ , $\text{T}(\text{Ge}(\text{P})\text{O}_4)$
		177				179	$\text{T}(\text{GeO}_4)$ и $\text{L}(\text{GeO}_4)$
	152			167			
	123				Т- и L-моды колебаний Ca, La, Eu		
	100			98			
	73						

\* Квадраты коэффициента корреляции, показывающие качество описания экспериментальных данных суммой гауссиан.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в структуру германата, аналогичную структуре апатита, функциональных групп  $\text{PO}_4^{3-}$  приводит к снижению интегральной интенсивности свечения за счет большей величины фоновой энергии связи P–O по сравнению с Ge–O, увеличению безызлучательных потерь и ослаблению перекрытия волновых функций  $6p$ -оболочек иона  $\text{Eu}^{3+}$  с  $2p$ -орбиталями  $\text{O}^{2-}$  вследствие более слабого действия КР. Однако процесс образования ионов  $\text{Eu}^{2+}$

значительно расширяет возможности использования полученных образцов в телевизионной технике за счет появления сине-зеленых дополнительных полос в спектре.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность сотруднику лаборатории физико-химических методов анализа И.В. Волкову за помощь в измерении КР-спектров.

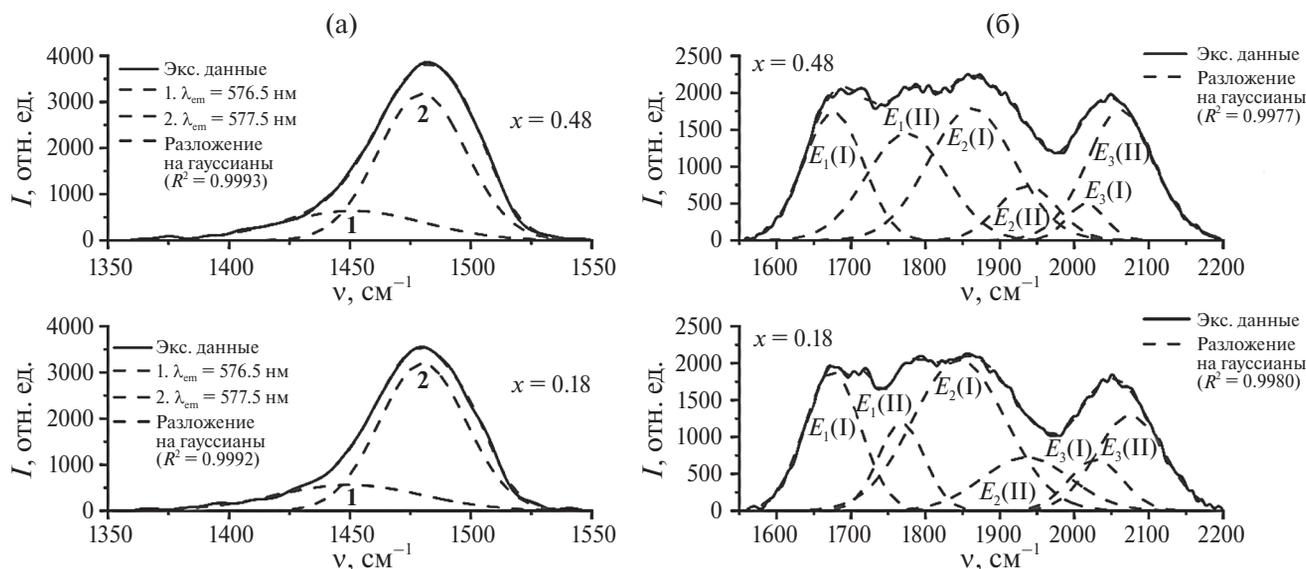


Рис. 7. КР-спектры ( $\lambda = 532$  нм) образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ , переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (а),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (б).

Таблица 2. Параметры КП для образцов I ( $T = 298$  К)

Параметр	$x = 0.18$		$x = 0.48$	
	центр I	центр II	центр I	центр II
$E_1, \text{см}^{-1}$	17122	17029	17120	17022
$E_2, \text{см}^{-1}$	16952	16862	16935	16860
$E_3, \text{см}^{-1}$	16768	16722	16781	16735
$E_c, \text{см}^{-1}$	16947	16871	16945	16872
$B_0^2, \text{см}^{-1}$	875	790	875	750
$B_2^2, \text{см}^{-1}$	378	286	316	257
$S^2, \text{см}^{-1}$	459	397	439	373

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890026-6), а также при поддержке гранта РНФ (проект № 22-19-00293).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Анализ фазового состава образца  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$ .

Рис. S2. Электронно-микроскопическое изображение (а). Распределение Ge и P по поверхности образца  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{5.52}(\text{PO}_4)_{0.48}\text{O}_{2.24-\delta}$  (б).

Рис. S3. Кривые затухания люминесценции образцов  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 278$  нм,  $\lambda_{\text{em}} = 613$  нм).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Naveen Kumar A., Ramachandra Naik, Revathi V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 14. P. 100392. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100392>
- Krut'ko V.A., Komova M.G., Pominova D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 14. P. 2256. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602069>
- Kalusniak S., Castellano-Hernandez E., Yalzinoglu H. et al. // Appl. Phys. B. 2022. V. 128. № 33. <https://doi.org/10.1007/s00340-022-07759-1>
- Nikitina Yu.O., Petrakova N.V., Demina A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1067. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080179>
- Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Демина А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 951. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080171>
- Qingfeng Guo, Libing Liao, Stefan Lis et al. // J. Lumin. 2018. V. 196. P. 285. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.051>
- Ignjatović N.L., Mančić L., Vuković M. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 16305. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52885-0>
- Никофоров И.В., Дейнеко Д.В., Спасский Д.А. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 859. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19070121>
- Rodriguez-Garci M.M., Ciric A., Ristic Z. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 7474. <https://doi.org/10.1039/D1TC01330K>

10. *Vijay Singh, Lakshminarayana G., Nimitha S. et al.* // *Optik*. 2021. V. 227. P. 165935.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165935>
11. *Liu H., Liao L., Aksenov S.M. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 16. P. 23300.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.043>
12. *Sha Jiang, Xiaoxia Luo, Yingling Liu et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 106. P. 428.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.038>
13. *Ziwei Zhou, Niumiao Zhang, Jiayu Chen et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 65. P. 411.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.014>
14. *Thangavel Sakthivel, Liangling Sun, Balaji Devakumar et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 32948.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA06607H>
15. *Shaoying Wang, Qi Sun, Balaji Devakumar et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 804. P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.388>
16. *Lei Shi, Ya-jie Han, Zhi-xin Ji et al.* // *J. Mater. Sci-Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 19561.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02328-3>
17. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 667. P. 9.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.021>
18. *Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Bin-Siang Tsai et al.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 199.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.025>
19. *Lii-Cherng Leu, Sherin Thomas, Mailadil Thomas Sebastian et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 8. P. 2625.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04388.x>
20. *Denisova L.T., Molokees M.S., Golubeva E.O, Galiak-hmetova N.A.* // *J. Siberian Fed. Universe.* 2022. V. 15. № 1. P. 128.  
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0277>
21. *Денисова Л.Т., Молоkees М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 861.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22070089>
22. *Vasin A.A., Zuev M.G., Zabolotskaya E.V. et al.* // *J. Lumin.* 2015. V. 168. P. 26.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.019>
23. *Teterskii A.V., Stefanovich S.Yu., Turova N.Ya.* // *Inorg. Mater.* 2006. V. 42. № 5. P. 340.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168506030150>
24. *Yuanyuan Zhang, Lefu Mei, Haikun Liu et al.* // *J. Rare Earths.* 2023. V. 41. № 5. P. 673.  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.05.013>
25. *Ardhaoui K., Rogez J., Ben Chérifa A. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 86. № 2. P. 553.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-005-7369-1>
26. *Ishchenko A.V., Zuev M.G., Vasin A.A. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 169. P. 137.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.09.003>
27. *Jun Yang, Cuikun Lin, Chunxia Li et al.* // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 1673.  
<https://doi.org/10.1002/chin.200940010>
28. *Zhishua Leng, Wei Yang, Weifeng Huang et al.* // *J. Lumin.* 2019. V. 213. P. 133.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.020>
29. *Stammeier J.A., Purgstaller B., Hippler D. et al.* // *Methods X.* 2018. V. 5. P. 1241.  
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.09.015>
30. *Taqiullah S.M., Thamraa Alshahrani, Mohammad Shariq et al.* // *J. Taibah University Sci.* 2022. V. 16. № 1. P. 820.  
<https://doi.org/10.1080/16583655.2022.2119770>
31. *Chukova O., Nedilko S., Scherbatskyi V.* // *J. Lumin.* 2010. V. 130. P. 1805.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.014>

## SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF A ANION-SUBSTITUTED GERMANATES $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ WITH AN APATITE-TYPE STRUCTURE

A. A. Vasin<sup>a,\*</sup>, M. G. Zuev<sup>a</sup>, I. D. Popov<sup>a</sup>, I. V. Baklanova<sup>a</sup>, E. V. Zabolotskaya<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, 620990 Russia*

\*e-mail: andrey-htt@yandex.ru

The aim of this research work is to study the effect of substitution in the anionic lattice of inorganic phosphors activated by  $\text{Eu}^{3+}$  ions with an apatite-type structure of  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  by  $[\text{PO}_4]^{3-}$  groups on their luminescent and crystal chemical properties. A number of solid solutions with the general formula  $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$  (1) have been synthesized. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in the structure of synthesized crystal phosphors has been shown by methods of luminescent spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR). For compounds with  $x = 0.18$  and  $0.48$ , the effect of the composition on the strength of the crystal field acting on  $\text{Eu}^{3+}$  ions is shown. The phonon sublattice was studied using IR and Raman spectroscopy methods. A decrease in the integral luminescence intensity is shown for the selected type of illumination. The obtained data can be used to create effective phosphors for such technological fields as the creation of scintillation detectors, television devices and photodiodes.

*Keywords:* electric and and magnetic dipole transitions, optical centers, EPR spectra

УДК 546.271–386

## ЗАМЕЩЕННОЕ ПРОИЗВОДНОЕ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА НА ОСНОВЕ ПАРА-ЙОД-L-ФЕНИЛАЛАНИНА — НОВОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДЛЯ БНЗТ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ВИЗУАЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ КТ

© 2024 г. М. Н. Рябчикова<sup>a</sup>, А. В. Нелюбин<sup>b</sup>, Ю. А. Финогенова<sup>c</sup>,  
В. А. Скрибичский<sup>c, d</sup>, А. П. Жданов<sup>b, \*</sup>, А. А. Липенгольц<sup>c, d</sup>, Е. Ю. Григорьева<sup>c</sup>,  
К. Ю. Жижин<sup>b</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

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

<sup>c</sup>Национальный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России, Каширское ш., 23, Москва, 115522 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

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

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Получено замещенное производное клозо-додекаборатного аниона  $[V_{12}H_{11}NH=C(CH_3)NHC_2H_4-4-I-C_6H_4(COOCH_3)]^-$ , содержащее в своей структуре элементы для векторной доставки и диагностики методами лучевой визуализации. Строение соединения установлено методами мультіядерной ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии. Для водных растворов соединения  $Na[V_{12}H_{11}NH=C(CH_3)NHC_2H_4-4-I-C_6H_4(COOCH_3)]$  измерена рентгенологическая плотность и изучено распределение препарата в органах лабораторных животных методом КТ.

**Ключевые слова:** клозо-додекаборатный анион, бор-нейтронозахватная терапия, рентгеновская компьютерная томография, йодсодержащие производные

DOI: 10.31857/S0044457X24050088, EDN: YFBRER

### ВВЕДЕНИЕ

Тераностические препараты, объединяющие в себе лечебную и диагностическую функции, играют важную роль в развитии современных методов лечения, в том числе для персонализированной медицины. Такие соединения могут включать различные типы диагностических и терапевтических агентов [1–4].

Рентгеновская компьютерная томография (КТ) является простым и удобным методом для прижизненного скрининга биораспределения новых перспективных соединений, содержащих рентгеноконтрастный агент (йод, гадолиний, золото или др.) [5, 6]. Также для клинического применения бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) крайне важно получать количественные данные по распределению борсодержащего препарата в тканях

пациента для планирования и проведения терапии. Использование борсодержащих соединений, включающих рентгеноконтрастный агент, позволило бы использовать КТ для количественной оценки содержания бора в тканях пациента, направляемого на БНЗТ.

Развитие БНЗТ на сегодняшний день направлено на поиск новых препаратов с таргетной доставкой изотопа  $^{10}B$ . Такие препараты должны обладать высокой степенью функциональной пригодности (накопление в опухолевом узле не менее 15 (мкг В)/г при соотношении T/N не менее 3), возможностью оценки накопления такого соединения с помощью методов прижизненной визуализации [7–10].

Для функционализации клозо-додекаборатного аниона применяют процессы модификации аминокислот [11–13], гидроксигрупп [14, 15] и меркаптогрупп [16, 17],

реакции нуклеофильного раскрытия циклических ониевого заместителей [18, 19], нуклеофильного присоединения к кратным связям [20–24], реакции *in situ*-замещения атомов галогенов [25–27] и фенилиодониевых групп [28–31].

В настоящей работе впервые получено замещенное производное на основе 4-йод-L-фенилаланина. Показана принципиальная возможность использования данного соединения для БНЗТ и лучевой визуализации методом КТ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектры получали для растворов исследуемых соединений в  $\text{CD}_3\text{CN}$ . При регистрации спектров  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  в качестве внутренних стандартов использовали сигналы дейтерированного растворителя, при регистрации спектров  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  внешним стандартом служил раствор  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре ФТ-08 Инфралюм в диапазоне волновых чисел  $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Регистрацию спектров проводили в виде тонких пленок раствора исследуемого вещества в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в подходящем растворителе записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu). Масс-спектры регистрировали в режиме непосредственного введения. Ширина спектрального окна ( $m/z$ ) составляла от 100 до 1000 Да, напряжение детектора — 1.55 кВ, скорость распыления — 1.50 л/мин, напряжение ЭСИ — 4.50 кВ.

ОФ-ВЭЖХ проводили на изократической ВЭЖХ-системе Knauer: детектор PDA Smartline 2800, насос Smartline 1000, колонка Диасфер-110-C18  $250 \times 4.6$  мм. Образец вводили вручную, петля имела объем 20 мкл. В качестве элюента А использовали 99.8/0.2  $\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ , в качестве элюента В — 100% MeCN.

Препаративную ОФ-ВЭЖХ проводили на хроматографе FPLC серии Unique AutoPure100 M402 с УФ-детектором, автоматическим коллектором фракций и петлей объемом 1000 мкл на колонке Hawach Spherical C18 Flash Column SLC18SP10025PF. Фракции, содержащие целевое вещество объемом 15 мл, собирали в автоматическом режиме по сигналу УФ-детектора на длине волны 254 нм. Элюент А — 99.8/0.2  $\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ , элюент В — 100% MeCN, скорость потока 20 мл/мин (0 мин — 30% А, 25 мин — 60% А).

**Исследование фантома с веществом методом КТ.** Рентгенологическую плотность вещества определяли методом КТ с использованием доклинического трехмодального томографа ПЭТ/ОФЭКТ/КТ Vector 6 (MiLabs, Нидерланды). Сканирование фантома с микропробирками, содержащими вещество в различных концентрациях (4), проводили при анодном напряжении рентгеновской трубки 50 кВ, токе 0.21 мА и времени экспозиции одной проекции 75 мс. Реконструкцию КТ-изображения выполняли автоматически с преобразованием Радона с использованием встроенного ПО MiLabs Res 12.00. Постобработку изображения осуществляли с помощью программного обеспечения  $\pi$ -mod.

Органические растворители L-фенилаланин, трифторуксусная кислота и тетрафенилборат натрия марок “х. ч.” и “о. с. ч.” были приобретены в коммерческих источниках (Химмед, ПанЭко, ABCR) и использовались без дополнительной очистки.

### Синтез и очистка исходных веществ

$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCCCH}_3)]$  (1) получали по методике [32].

**4-I-L-фенилаланин  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-I})\text{COOH}$  (2).** Растворяли 0.1 моль L-фенилаланина в смеси 90 мл ледяной уксусной кислоты и 11.9 мл концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0.04 моль  $\text{I}_2$  и 0.021 моль  $\text{NaIO}_3$ . Реакционный раствор нагревали при  $70^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Полноту протекания реакции контролировали методом ВЭЖХ по исчезновению пика исходного фенилаланина. После завершения реакции к раствору приливали 300 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром. Водный слой охлаждали льдом и титровали 5%-ным раствором NaOH до pH 6. Полученный осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Выход целевого продукта составил 55%.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.45 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.3$  Гц), 6.77 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.1$  Гц), 4.03 (т, 1H, CH,  $J = 6.5$  Гц), 2.91 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 170.7 (COOH), 137.9 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.2 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 92.7 (C-I), 53.6 (CH), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ). ВЭЖХ (А : В = 70 : 30):  $\tau_{\text{уд}} = 6.3$  мин,  $\lambda_{\text{max}} = 204, 231$  нм.

**Гидрохлорид метилового эфира 4-I-L-фенилаланина  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-I})\text{COOCH}_3$  (3).** Суспендировали 0.035 моль соединения 2 в 500 мл

безводного метанола. Реакционную массу охлаждали до  $-15^{\circ}\text{C}$  и по каплям приливали 0.1 моль тионилхлорида, поддерживая температуру ниже  $-10^{\circ}\text{C}$ . После добавления всего тионилхлорида реакционный раствор нагревали до кипения и кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 5 ч. После охлаждения реакционный раствор упаривали на роторном испарителе до сиропообразного состояния, к полученному остатку приливали 0.5 л сухого диэтилового эфира. Полученный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.66 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.3$  Гц), 6.94 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.3$  Гц), 4.23 (т, 1H, CH,  $J = 6.7$  Гц), 3.70 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.12 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.8 (COOH), 138.2 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 93.0 (C-I), 53.8 (CH), 53.6 ( $\text{CH}_3$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ). ВЭЖХ (A : B = 65 : 35):  $\tau_{\text{уд}} = 9.3$  мин,  $\lambda_{\text{max}} = 203, 232$  нм.

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHС(CH<sub>3</sub>)СН(CH<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I)СООСН<sub>3</sub>)] (4).** Суспендировали 0.68 г (2 ммоль) гидрохлорида метилового эфира 4-*I*-фенилаланина в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , реакционную массу охлаждали на ледяной бане и приливали 200 мкл (0.145 г, 1.44 ммоль) триэтиламина. Суспензию перемешивали в течение 10 мин, приливали к ней раствор 0.424 г (1 ммоль) соединения **1**. Ледяную баню убрали

и довели температуру раствора до комнатной. Промывали 0.1 М раствором HCl до кислой реакции среды, сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , после чего упаривали на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме. Выход **(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHС(CH<sub>3</sub>)СН(CH<sub>2</sub>С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I)СООСН<sub>3</sub>)]** 92%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-7.0$  (с, 1В, В-N),  $-15.5$  (м, 11В, В-H(B(2-11))), В-H (B12)).  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.5–0.0 (уш. м, 11H, В-H), 8.29 (уш. д,  $J = 9.7$  Гц, 1H, NH=C(NH)-CH<sub>3</sub>), 7.67 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.11 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.74 (уш. с, 1H, NH=C(NH)-CH<sub>3</sub>), 4.41 (тд,  $J = 9.1, 4.8$  Гц, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.73 (с, 3H, COOCH<sub>3</sub>), 3.23–2.90 (м, 10H, Bu<sub>4</sub>N, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1.73 (с, 3H, NH=C(NH)-CH<sub>3</sub>), 1.60 (п, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.34 (геп, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 0.96 (т,  $J = 7.3$  Гц, 12H, Bu<sub>4</sub>N).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 171.1 (COOCH<sub>3</sub>), 165.4 (NH=C(NH)-CH<sub>3</sub>), 138.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.1 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 93.2 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 59.4 (Bu<sub>4</sub>N), 58.7 (COOCH<sub>3</sub>), 53.4 (CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 39.3 (CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 19.0 (NH=C(NH)-CH<sub>3</sub>), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N). ИК-спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3403, 3307, 3250  $\nu$ (N-H), 2493  $\nu$ (B-H), 1747  $\nu$ (C=O), 1647  $\nu$ (C=N). MS(ESI)  $m/z = 487.2259$  (найдено для **[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH-C(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I)COOCH<sub>3</sub>)]**, вычислено для **{[A]-}** 487.2242).

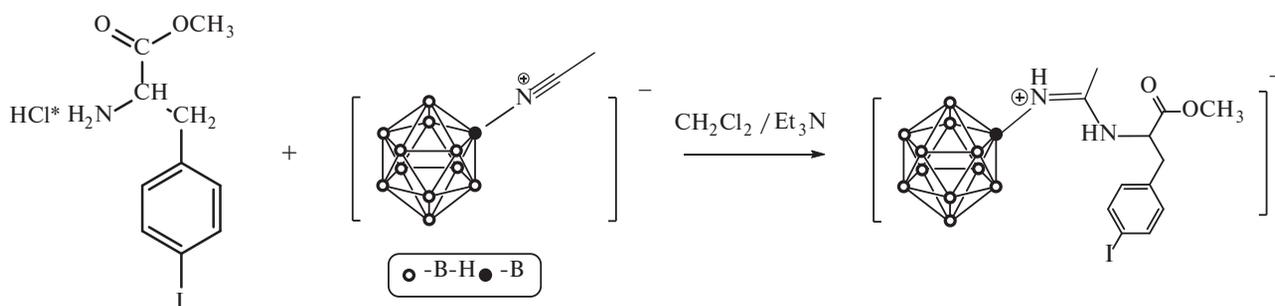


Рис. 1. Схема получения производного клозо-додекаборатного аниона на основе метилового эфира 4-йод-*L*-фенилаланина.

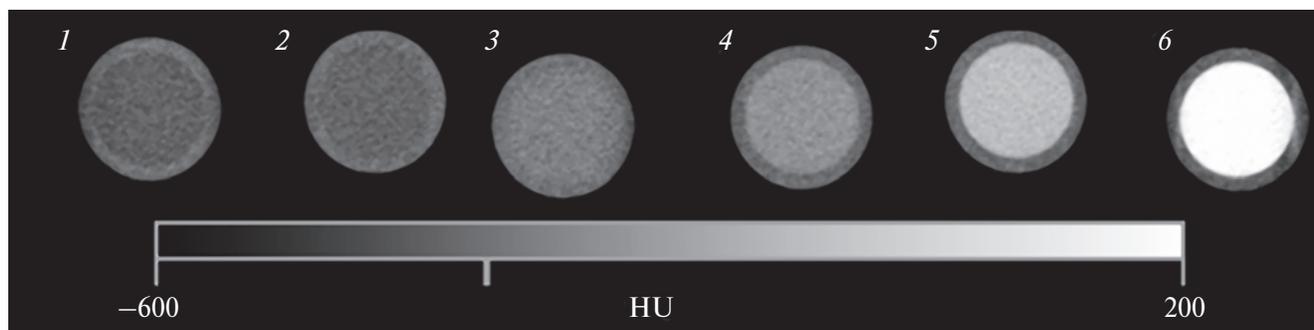


Рис. 2. КТ-изображение микропробирок с различной концентрацией йода. 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2.5, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20 мг/мл.

$\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOCH}_3)]\text{Na}$  (**5**). В 100 мл метанола растворяли 1.1 г (1.5 ммоль) соединения **4**. Готовили раствор 0.5 г (1.46 ммоль)  $\text{Na}[\text{BPh}_4]$  в 30 мл воды. Растворы сливали при интенсивном перемешивании и отфильтровывали полученный осадок. Маточный раствор концентрировали на ротаторном испарителе и очищали с помощью препаративной ОФ-ВЭЖХ. Фракции, содержащие целевой продукт (по данным аналитической ВЭЖХ), объединяли и упаривали на ротаторном испарителе. Выход  $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOCH}_3)]$  73%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): -7.1 (с, 1В, В-N), -15.7 (м, 11В, В-N(B(2-11)), В-N(B12)).  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.34 (уш. с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$ ), 7.31 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2Н,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.11 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2Н,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.33 (уш. с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$ ), 4.40 (тд,  $J = 9.0, 5.3$  Гц, 1Н,  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.79 (с, 3Н,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.23-2.90 (м, 2Н,  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1.70 (с, 3Н,  $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.0 ( $\text{COOCH}_3$ ), 165.4 ( $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$ ), 138.0 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 136.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.1 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 93.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 58.6 ( $\text{COOCH}_3$ ), 53.4 ( $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ), 39.3 ( $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ), 19.2 ( $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения биораспределения потенциальных агентов для БНЗТ методом КТ требуется введение в его состав тяжелых атомов, поглощающих рентгеновское излучение ( $Z > 52$ ). Наиболее подходящим для этого тяжелым элементом является йод.

Как было показано, единственный используемый в настоящее время агент для БНЗТ бор-фенилаланин поглощается опухолевыми клетками за счет активного транспорта при участии трансмембранного переносчика аминокислот LAT-1 [33]. Данный белок гиперэкспрессируется широким рядом клеток различных злокачественных опухолей. Ключевой особенностью LAT-1 является его сродство к аминокислотам, содержащим объемные гидрофобные боковые цепи, и способность распознавать не только протеиногенные аминокислоты, но и их искусственные аналоги. Таким образом, в качестве векторной группы нами был выбран 4-*I*-фенилаланин (**2**). Данное производное было синтезировано по известной методике [34]. Поскольку аминокислоты плохо растворяются в органических растворителях, для получения борилированного производного был использован метиловый эфир 4-*I*-фенилаланина (**3**). Реакция взаимодействия нитрильных производных со сложными эфирами аминокислот хорошо изучена, характеризуется высоким выходом и не требует дополнительных стадий очистки (рис. 1).

Для исследования биораспределения *in vivo* необходимо получение растворимых в воде натриевых солей. Натриевые соли борилированных амидинов *клозо*-додекаборатного аниона являются аморфными и имеют переменный состав из-за своей гигроскопичности. Для уменьшения влияния свободной карбоксильной группы и упрощения дальнейших операций было решено не проводить удаление сложноэфирной защитной группы. Натрие-

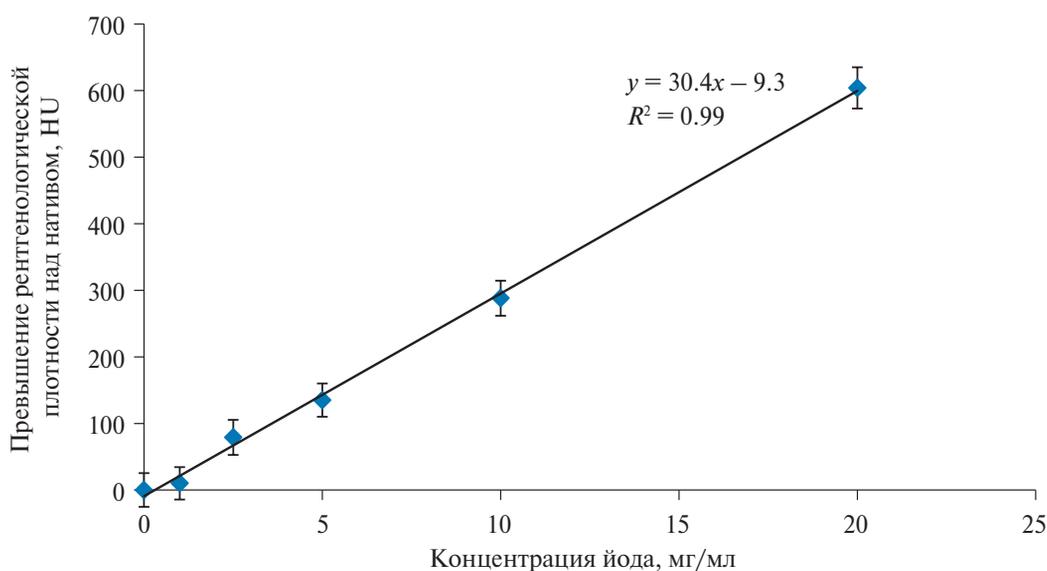


Рис. 3. График зависимости превышения рентгенологической плотности над чистым растворителем от концентрации йода.

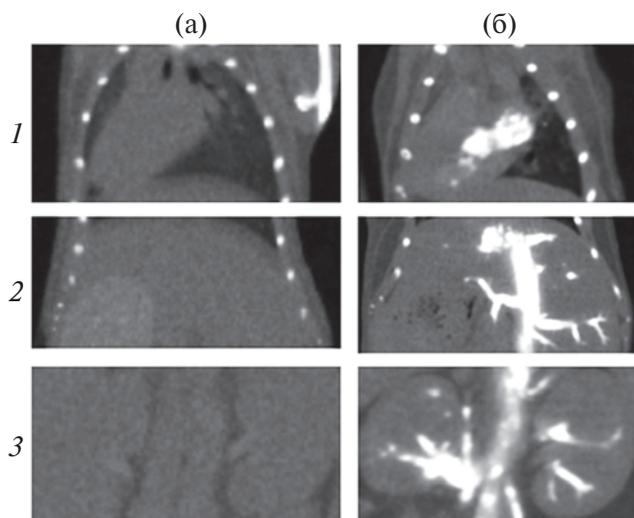


Рис. 4. Корональный срез КТ-изображения области грудной клетки мыши и сердца (1), области паренхимы печени (2), области почек (3) до введения препарата (а) и после (б).

вую соль конъюгата клозо-додекаборатного аниона с эфиром I-фенилаланина получали по известной методике путем замены катиона тетрабутиламония с помощью тетрафенилбората натрия. Для очистки целевого производного **4** от потенциально токсичных микропримесей использовали метод обращенной фазовой препаративной ВЭЖХ. Состав фракций, полученных после разделения, контролировали с помощью аналитической ВЭЖХ. Площадь пика целевого соединения в каждой из собранных фракций и итоговом производном составляла не менее 99% от общей площади хроматограммы при отсутствии четко выраженных пиков других соединений, что соответствует требованиям, предъявляемым к препаратам для БНЗТ для проведения клинических исследований.

Далее рентгенологическую плотность синтезированных соединений исследовали методом КТ. Для этого были приготовлены растворы соединения **4** с концентрацией йода 0, 1, 2.5, 5, 10, 20 мг/мл. Содержимое каждой микропробирки оконтуривали на КТ-изображении для достижения максимальной площади области интереса, не содержащей в себе пузырьков воздуха или стенок микропробирки (рис. 2). В полученной области интереса вычисляли значение рентгенологической плотности и ее стандартное отклонение. По полученным данным была построена зависимость превышения рентгенологической плотности над растворителем в единицах Хаунсфилда (HU) от концентрации йода в образце (рис. 3).

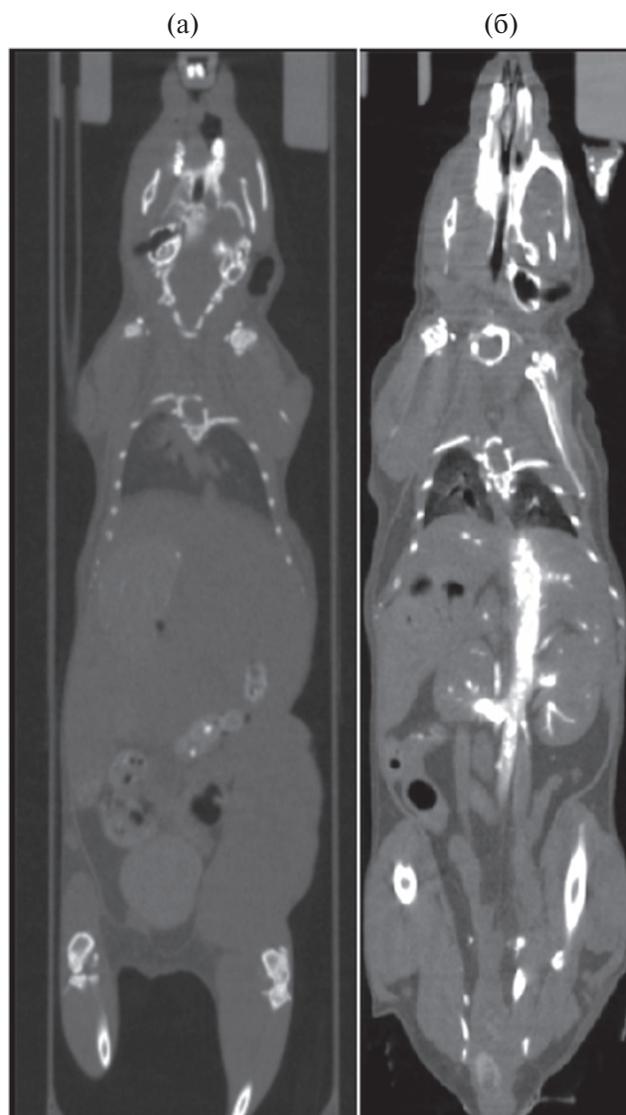


Рис. 5. Корональный срез КТ-изображения до введения препарата (а) и после (б).

Полученная зависимость аппроксимируется линейной функцией с коэффициентами  $f(x) = 30.4x - 9.3$  и коэффициентом корреляции  $R^2 > 0.99$ .

Далее исследовали биораспределение полученного конъюгата в организме лабораторных мышей *in vivo* методом КТ. Для этого был приготовлен раствор производного с концентрацией  $86 \pm 5$  мг/мл по йоду. Полученный раствор объемом 0.2 мл вводили внутривенно лабораторной мыши линии Balb/c массой 24.3 г. Мышь пала в течение 30 с после инъекции. Далее проводили микроКТ-исследование мыши *post mortem*. На рис. 4 и 5 представлены КТ-изображения органов и тканей, где наиболее достоверно визуализируется распределение вещества на момент гибели животного.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что предложенный метод исследования распределения потенциальных БНЗТ-агентов с помощью метода компьютерной томографии позволяет визуализировать распределение данного соединения в организме. Однако для проведения дальнейших исследований требуется предварительное определение максимальной переносимой дозы препарата. Также для повышения эффективности данного подхода необходимо создание препаратов, содержащих большее число атомов йода в исследуемых соединениях.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21–13–00450). <https://rscf.ru/project/21-13-00450/>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Эксперименты проводили в соответствии с этическими стандартами экспериментов на животных и были одобрены локальным этическим комитетом НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина. Метод эвтаназии соответствовал статье 6 и Приложению IV Директивы 2010/63/EU.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar R., Shin W.S., Sunwoo K. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 19. P. 6670. <https://doi.org/10.1039/c5cs00224a>
2. Huang H., Lovell J.F. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. № 2. P. 1603524. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603524>
3. Nicolson F., Kircher M.F. // Molecular Imaging: Principles and Practice / Eds. Ross B.D., Gambhir S.S. Academic Press, 2021. P. 655. P. 655. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816386-3.00040-5>
4. Las'kova Yu.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
5. Lipengolts A.A., Finogenova Y.A., Skribitsky V.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 24. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.3390/ijms24010070>
6. Skribitsky V.A., Finogenova Yu.A., Lipengolts A.A. et al. // Phys. Atom. Nuclei. 2022. V. 85. № 9. P. 1598. <https://doi.org/10.1134/S1063778822090356>
7. Lux F., Sancey L., Bianchi A. et al. // Nanomedicine. 2015. V. 10. № 11. P. 1801. <https://doi.org/10.2217/nnm.15.30>
8. Popova T.V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074>
9. Li J., Shi Y., Zhang Z. et al. // Bioconjugate Chem. 2019. V. 30. № 11. P. 2870. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00578>
10. Kuthala N., Vankayala R., Li Y.N. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 31. P. 1700850. <https://doi.org/10.1002/adma.201700850>
11. Hoffmann S., Justus E., Ratajski M. et al. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 11. P. 2757. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.02.037>
12. Justus E., Vöge A., Gabel D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. № 33. P. 5245. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800770>
13. Sivaev I.B., Bruskin A.B., Nesterov V.V. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. № 25. P. 5887. <https://doi.org/10.1021/ic990013h>
14. Goswami L., Ma L., Chakravarty S. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 52. № 4. P. 1694. <https://doi.org/10.1021/ic3017613>
15. Goswami L.N., Chakravarty S., Cai Q.Y. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2021. V. 4. № 9. P. 6658. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00717>
16. Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al. // J. Fluor. 2021. V. 31. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
17. Iguchi Y., Michiue H., Kitamatsu M. et al. // Biomaterials. 2015. V. 56. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.03.061>
18. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/b715363e>
19. Prikaznov A.V., Bragin V.I., Davydova M.N. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2007. V. 72. № 12. P. 1689. <https://doi.org/10.1135/cccc20071689>
20. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
21. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1776. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601106>
22. Nelyubin A.V., Sokolov M.S., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1751. <https://doi.org/10.1134/S003602362260109X>

23. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1390.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090096>
24. Nelyubin A.V., Klyukvin I.N., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 684.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362360048X>
25. Himmelspach A., Finze M., Vöge A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 3–4. P. 512.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201100458>
26. Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 7. P. 1544.  
<https://doi.org/10.1021/ic9712075>
27. Kultyshev R.G., Liu S., Leung H.T. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 10. P. 3199.  
<https://doi.org/10.1021/ic020600u>
28. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 795.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060133>
29. Kaszyński P., Ringstrand B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
30. Tokarz P., Kaszyński P., Domagała S. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 70.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.035>
31. Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 10. P. 2616.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
32. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Inorganics (Basel). 2022. V. 10. № 11. P. 196.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110196>
33. Datta A., Cruickshank G.S. // Cancer Res. 2009. V. 69. № 5. P. 2126.  
<https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-08-2345>
34. Boyle T.P., Bremner J.B., Coates J.A. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 3. P. 1001.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.07.001>

## THE SUBSTITUTED DERIVATIVE OF CLOSO-DODECABORATE ANION BASED ON *PARA*-IODO-L-PHENYLALANINE IS A NOVEL COMPOUND FOR BNCT WITH CT IMAGING CAPABILITY

M. N. Ryabchikova<sup>a</sup>, A. V. Nelyubin<sup>b</sup>, Yu. A. Finogenova<sup>c</sup>, V. A. Skribitsky<sup>c,d</sup>,  
A. P. Zhdanov<sup>b,\*</sup>, A. A. Lipengolts<sup>c,d</sup>, E. Yu. Grigorieva<sup>c</sup>, K. Yu. Zhizhin<sup>b</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>National Research University Higher School of Economics, 101000, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

<sup>c</sup>Blokhin National Medical Research Center of Oncology, Ministry of Health of the Russian Federation, 115478, Moscow, Russia

<sup>d</sup>National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409, Moscow, Russia

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

A substituted derivative of *closo*-dodecaborate anion [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH=C(CH<sub>3</sub>)NHCH<sub>2</sub>CH-4-I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOCH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> containing in its structure elements for vector delivery and diagnostics by beam imaging methods was obtained. The structure of the co-compound was established by multinuclear NMR spectroscopy and ESI-mass spectrometry. For aqueous solutions of the compound Na[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH=C(CH<sub>3</sub>)NHCH<sub>2</sub>CH-4-I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOCH<sub>3</sub>)], the X-ray density was measured and the distribution of the drug in the organs of laboratory animals was studied by computer tomography.

**Keywords:** *closo*-dodecaborate anion, BNCT, X-Ray computer tomography, iodine-containing derivatives

УДК 666.653.2+621.318.1+539.216.1+549.731.1+620.187+541.141

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА И ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

© 2024 г. С. Н. Иванин<sup>a, b, \*</sup>, В. Ю. Бузько<sup>a, c</sup>, Р. П. Якупов<sup>a</sup>, И. В. Сухно<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149,  
Краснодар, 350040 Россия

<sup>b</sup>Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина, ул. Калинина, 13,  
Краснодар, 350044 Россия

<sup>c</sup>Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2,  
Краснодар, 350072 Россия

\*e-mail: ivanin18071993@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Синтезированы наноразмерный порошок и наноструктурированные волокна никель-цинкового феррита состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Методом РФА доказано, что полученные образцы соответствуют фазе никель-цинкового феррита. Установлено, что волокна на основе никель-цинкового феррита обладают большим параметром кристаллической решетки и размером кристаллитов, чем синтезированный наноразмерный порошок. Методом РЭМ показано, что исследуемые образцы состоят из наноразмерных частиц: 20–60 нм для порошка и 20–40 нм для волокон. Оптическим методом диффузного отражения определена ширина запрещенной зоны для образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , которая составила 1.58 эВ для волокон и 1.67 эВ для порошка. Исследована фотокаталитическая деградация метиленового синего под действием образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  различной морфологии. Установлено, что большей фотокаталитической активностью обладает образец наноструктурированных волокон  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , так как степень деградации метиленового синего составляет 26% для нановолокон и 18% для нанопорошка.

**Ключевые слова:** фотокатализ, никель-цинковый феррит, нанопорошок, волокна, электроформование

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050093, **EDN:** YEXKLX

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные ферриты 3d-металлов являются важными технологическими материалами. Они находят применение в широком спектре отраслей, включая экологическую [1, 2] и техносферную безопасность [3–6]. Это связано с их высокой фотокаталитической активностью [7–11], благодаря чему их можно поставить в основу недорогой и экологически чистой технологии очистки сточных или иных загрязненных вод [12–15].

Как известно [9, 14], фотокаталитическое окисление органических соединений в водных средах основано на реакционных свойствах фотогенерированных электронно-дырочных пар, поэтому на эффективность фотокатализа в наибольшей степени влияют электронная структура и морфология поверхности используемого фотокатализатора [16–18]. Наиболее изученным и распространенным фотока-

тализатором является наноразмерный диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) [19–21]. Его популярность как фотокатализатора связана с его нетоксичностью, дешевизной, фото- и химической устойчивостью, а также высокой фотокаталитической активностью. Однако значительная ширина запрещенной зоны для наночастиц диоксида титана (>3 эВ) обуславливает ограничение эффективного поглощения солнечного света в видимой области спектра (~5% [22]), что накладывает ограничения на его практическое применение.

В связи с этим актуальной задачей является поиск неорганических фотокатализаторов с более узкой шириной запрещенной зоны, которые позволят эффективно использовать в качестве источника возбуждения видимый рассеянный свет солнца и искусственных ламп. При этом желательно, чтобы полупроводниковый фотокатализатор, помимо высокой ультрадисперсности, обладал выраженными

магнитными свойствами, что позволит его эффективно рециклировать [9, 23, 24]. Одним из таких материалов является никель-цинковый феррит эквивалентного состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [25], ширина запрещенной зоны которого значительно меньше (от 2.5 до 1.47 эВ) [26], чем у диоксида титана, и хорошо соответствует энергетическому потенциалу рассеянного солнечного света и света от искусственных ламп.

Фотокаталитические свойства различных образцов микро- и нанопорошков никель-цинкового феррита хорошо известны [24, 27–31]. В связи со сравнительно низкой реакционной способностью ферритов в фотокатализе предпринимаются попытки их модификации, в основном химической, которые заключаются в замене переходного металла в никель-цинковом феррите [31]. В данной работе мы предлагаем метод модификации никель-цинкового феррита для его применения в качестве фотокатализатора, направленный на изменение его микроструктуры, а именно на получение наноструктурированных волокон никель-цинкового феррита. Ранее наноразмерные порошки [32] и микроволокна на основе  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  показали высокую эффективность при удалении различных органических красителей из водных растворов [33].

В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез наноразмерного порошка и волокон на основе никель-цинкового феррита, исследование их микроструктуры, оптических свойств и фотокаталитической активности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** В работе использовали  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.), глицин (ч. д. а.), поливиниловый спирт (ч., CAS № 9002-89-5), метиленовый синий (ч. д. а., ТУ 2463-044-05015207-97). Метиленовый синий применяли в качестве целевого органического соединения для исследования эффективности фотокаталитического разложения.

**Синтез порошка никель-цинкового феррита.** Наноразмерный порошок феррита  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  получали пирохимическим глицин-нитратным (G-N) золь-гель методом, который позволяет получать высокопористые ультрадисперсные нанопорошки феррита [34, 35], в отличие от других методов синтеза [25, 26, 36–39]. В процессе синтеза исходные  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и глицин при отношении G/N = 0.5 растворяли в бидистиллированной воде и нагревали до выпаривания воды и получения (через стадию образова-

ния золя) высоковязкого металлокомплексного геля, который при дальнейшем нагревании постепенно выгорал с образованием наноразмерного порошка феррита. Глицин использовали в качестве органического комплексообразователя и топливного компонента для протекания синтеза феррита. Далее полученный порошок никель-цинкового феррита отжигали в муфельной печи при температуре 600°C в течение 1 ч, скорость нагрева составляла 40 град/мин.

**Синтез волокон никель-цинкового феррита.** Синтез волокон никель-цинкового феррита проводили методом электроформования на установке собственной разработки (рис. 1) [40], позволяющей формировать волокна из раствора, стекающего под действием гравитационной силы по вертикально ориентированному формовочному электроду — металлическому проводу, в котором проволока сечением 0.2 мм намотана на проволоку сечением 1 мм. Образующиеся волокна собирали на заземленный вращающийся цилиндрический коллектор, находящийся на расстоянии 10 см от формовочного электрода. Разницу потенциалов (18 кВ) между формовочным электродом и коллектором создавали за счет их подключения к источнику высокого напряжения.

Раствор для получения волокнистого материала никель-цинкового феррита методом электроформования получали растворением порошка поливинилового спирта в бидистиллированной воде в соотношении 1 : 9 по массе и добавлением необходимого стехиометрического количества кристаллогидратов нитратов металлов. С учетом химической формулы  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  стехиометрические количества исходных кристаллогидратов нитратов металлов добавляли в соответствующих отношении

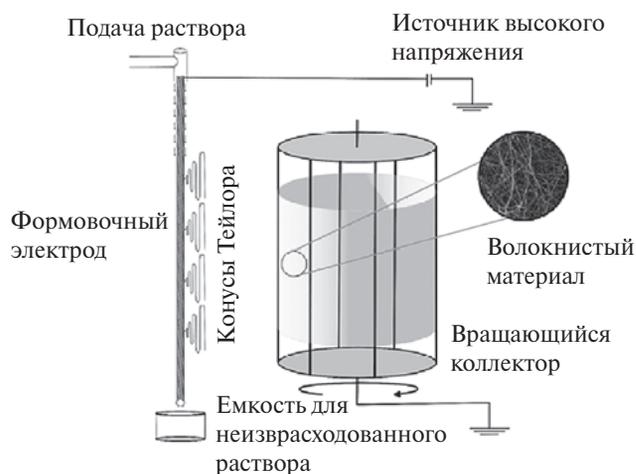


Рис. 1. Схема установки для электроформования безыгольного типа.

(1) количествах в раствор поливинилового спирта (10%) с перемешиванием до полного растворения при  $W = 0.20$ .

$$m_p/m_n = W, \quad (1)$$

где  $m_p$  — масса волокнообразующего компонента в формовочном растворе, г;  $m_n$  — масса солей прекурсоров в формовочном растворе, г;  $W$  — соотношение волокнообразующих компонентов и неорганических солей в формовочном растворе.

Перед электроформованием маточный раствор нагревали до температуры  $85^\circ\text{C}$  для уменьшения вязкости. Полученный в ходе процесса электроформования волокнистый материал сушили в вакуумном сушильном шкафу VD 23 и далее отжигали в муфельной печи при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, скорость нагрева составляла  $40$  град/мин.

Для определения структуры порошка и волокон  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  применяли метод порошкового рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000). Образец исследовали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $70^\circ$  с интервалом сканирования  $0.02^\circ$ , использовали  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Измерения проводили при комнатной температуре. Расчет размеров кристаллитов в образцах проводили с помощью метода Шеррера по уравнению (2):

$$D = K\lambda / \beta \sin\theta, \quad (2)$$

где  $D$  — средний размер кристаллитов, нм;  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера, равная  $0.9$  для частицы сферической формы);  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\text{\AA}$ ;  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и в единицах  $2\theta$ );  $\theta$  — угол дифракции (брегговский угол, рад).

Исследования микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе сверхвысокого разрешения Jeol JSM 7500F. Регистрацию спектров диффузного отражения для определения оптической ширины запрещенной зоны изготовленных материалов осуществляли с помощью двухканальной интегрирующей сферы на спектрофотометре Hitachi U-3900.

Мутность водных дисперсий порошка и волокон  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  исследовали в бидистиллированной воде при концентрации  $1$  мг/л с помощью цифрового измерителя мутности Amtast АМТ27.

Исследование реакции фотокаталитической дегградации метиленового синего (МС) в присутствии синтезированных образцов феррита проводили в одном растворе под воздействием электромагнитного излучения в диапазоне длин волн видимого света.

В качестве источника видимого излучения использовали светодиоды Sunlike (Корея). Раствор МС был приготовлен с концентрацией  $10^{-6}$  г/л в бидистиллированной воде. Далее в  $100$  мл раствора добавляли по  $100$  мг образца феррита различной морфологии. Полученную суспензию выдерживали в темноте в течение  $30$  мин для приведения системы в равновесное состояние. Перемешивание системы осуществляли периодически (взмучиванием через  $15$  мин). Экспозицию светом светодиодов с интенсивностью светового потока  $1200$  Люкс осуществляли в течение  $180$  мин с отбором пробы объемом  $1$  мл каждые  $30$  мин. Концентрацию МС контролировали по спектрам оптического поглощения с помощью спектрофотометра Hitachi U-3900.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенофазовый анализ

На рис. 2 представлены данные рентгенофазового анализа (РФА) для наноразмерного порошка и наноразмерных волокон никель-цинкового феррита. Дифрактограммы обоих исследованных образцов соответствуют фазе Ni-Zn феррита (JCPDS 52–0278).

В табл. 1 приведены результаты расчетов параметра кристаллической решетки  $a$  и размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) для исследованных образцов феррита различной морфологии.

Согласно РФА, величина постоянной кристаллической решетки исследованных образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  хорошо согласуется с данными [24, 26]. Как следует из рис. 2, где представлены рентгеновские дифрактограммы образцов, рефлексы (400), (422), (511) и (440) на дифрактограмме волокон незначительно смещены в область более низких значений  $2\theta$  по сравнению с их положением на дифрактограмме нанопорошка, что связано с большим значением параметра кристаллической решетки. Следует также отметить, что ширина рефлекса на полувысоте для нанопорошка значительно больше, чем для волокон. Уширение рефлексов нанопорошка связано с меньшим размером кристаллитов.

### Электронная микроскопия

На рис. 3 приведены данные растровой электронной микроскопии исследуемых образцов никель-цинкового феррита.

На рис. 3а, 3б приведены фотографии микроструктуры порошка, полученные при  $2500\times$  и  $100\,000\times$ -кратном увеличении соответственно. Стоит отметить, что образец представлен частицами

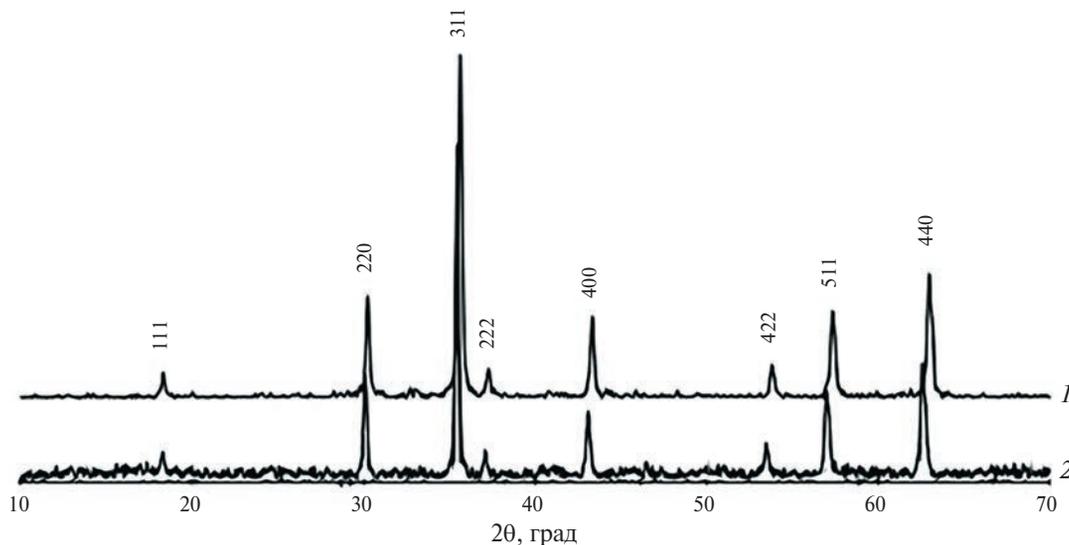


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемого нанопорошка (1) и нановолокон (2) на основе никель-цинкового феррита.

размером 20–60 нм, объединенными в пористые структуры размером 20–50 мкм с размером пор от 10 нм до 5 мкм.

На рис. 3в, 3г приведены изображения волокон никель-цинкового феррита, полученные при увеличении 2500 и 75 000 раз соответственно. Волокна диаметром ~1 мкм обладают неоднородной поверхностью и формой. При более высоком увеличении (в 75 000 раз) видно, что волокна представлены наноразмерными частицами 20–40 нм с небольшим количеством пор размером 10–15 нм.

#### Оптические свойства

Спектры оптического диффузного отражения исследованных образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  различной морфологии изображены на рис. 4а.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны оптические спектры диффузного отражения образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  были преобразованы в соответствии с уравнением Кубелка–Мунка (3):

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (3)$$

где  $R$  — коэффициент отражения ( $R = R(\%)/100$ ).

Оптическую ширину запрещенной зоны для исследованных образцов рассчитывали по соотношению Тауца [41].

На рис. 4б и 4в изображены графики соотношения Тауца для исследованных образцов нанопорошка и наноструктурированных волокон никель-цинкового феррита соответственно.

Анализируя данные рис. 4б, можно сделать вывод, что значение рассчитанной оптической ширины

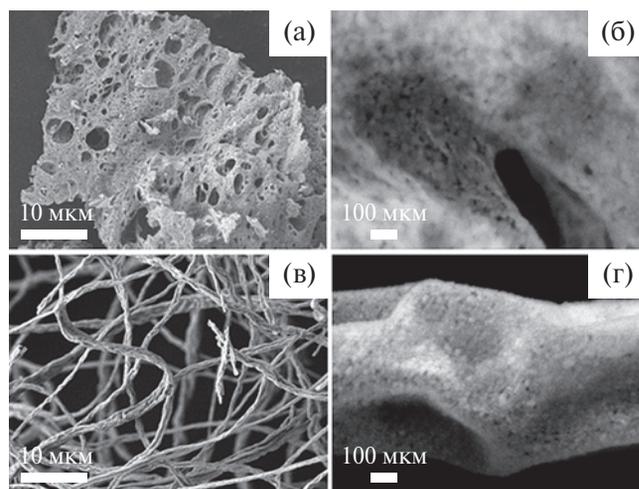
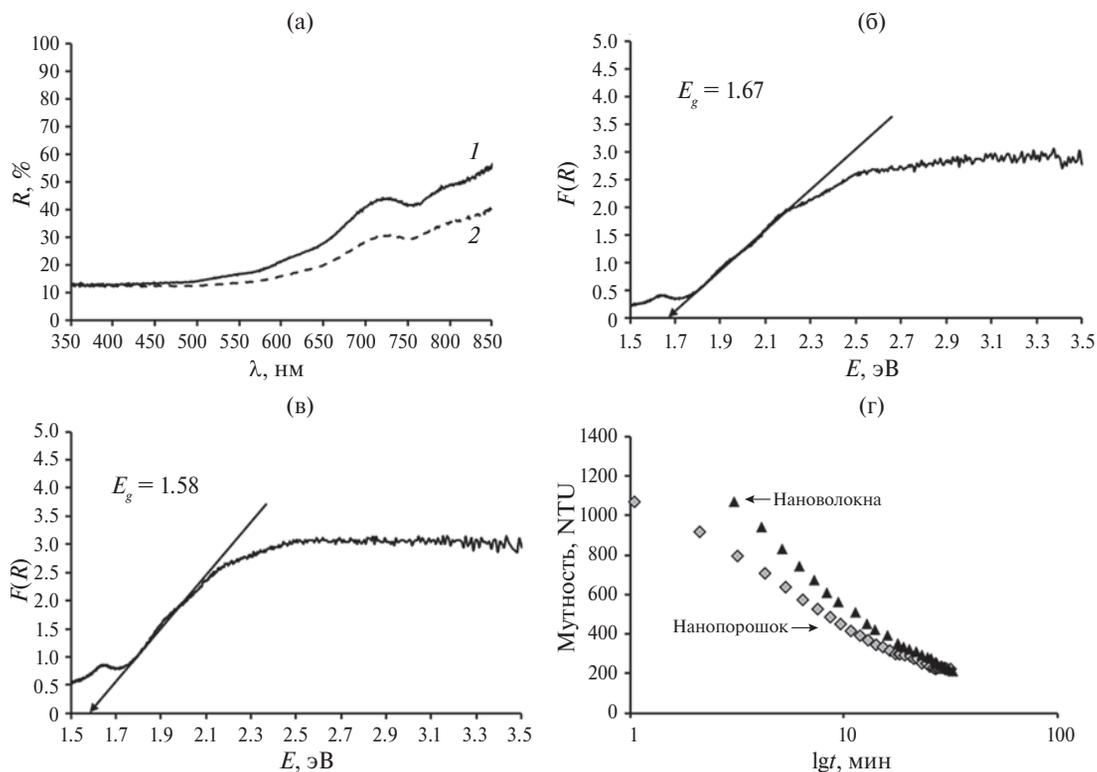


Рис. 3. Данные растровой электронной микроскопии исследуемых образцов порошка (а, б) и волокон (в, г) на основе никель-цинкового феррита, полученные при увеличении 2500–100 000 раз.

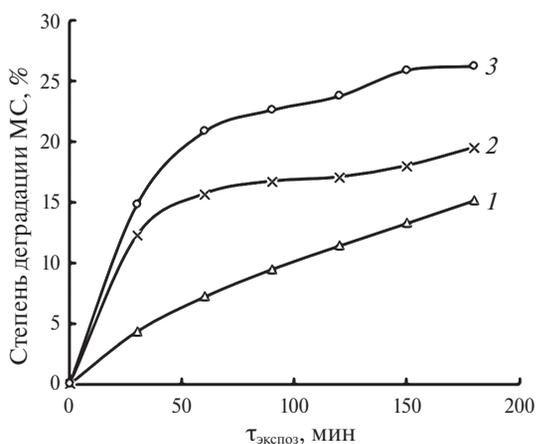
Таблица 1. Параметр  $a$  кристаллической решетки и размер кристаллитов для образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Образец	$a$ , Å	Размер кристаллитов, нм
Порошок	$8.36 \pm 0.01$	$22.1 \pm 2.5$
Волокно	$8.39 \pm 0.01$	$38.5 \pm 6.3$

запрещенной зоны для образца нанопорошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  составило 1.67 эВ, а для образца наноструктурированных волокон — 1.58 эВ. Как известно [9, 14], меньшее значение оптической ширины запрещенной зоны полупроводникового материала говорит о том, что исследуемый материал



**Рис. 4.** Оптические характеристики исследованных образцов: а — спектры диффузного отражения исследуемых образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; б — график соотношения Тауца для образца нанопорошка; в — график соотношения Тауца для образца наноструктурированных волокон; г — кинетическая кривая изменения мутности водных дисперсий образцов.



**Рис. 5.** Временная зависимость фотокаталитической деградации метиленового синего: 1 — образец без фотокатализатора, 2 — образец нанопорошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 3 — образец наноструктурированных волокон  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

будет обладать большей фотокаталитической активностью при рассеянном солнечном свете и свете искусственных ламп/светодиодов.

Согласно данным временной зависимости изменения мутности водных дисперсий (рис. 4г) исследованных образцов никель-цинкового феррита сле-

дует, что водная дисперсия на основе наноструктурированных волокон обладает заметно большим светорассеянием, что может отрицательно сказываться на эффективности фотокатализа в объеме дисперсии при использовании этого материала.

#### Фотокаталитическая активность

На рис. 5 представлены графики временной зависимости фотокаталитической деградации метиленового синего при использовании в качестве фотокатализатора синтезированных образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  различной морфологии. Видно, что лучшей фотокаталитической активностью обладает образец наноструктурированных волокон, так как через 180 мин степень деградации МС достигает 26%, а для образца нанопорошка феррита — 18%, что приемлемо согласуется с данными работы [11]. Полученные результаты также подтверждают данные по ширине запрещенной зоны о предполагаемой фотокаталитической активности исследуемых образцов никель-цинкового феррита.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глицин-нитратным методом синтезирован наноразмерный порошок никель-цинкового феррита.

Методом электроформования получены наноструктурированные волокна никель-цинкового феррита. Состав синтезированных нанопорошка и волокон  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  доказан методом порошкового рентгенофазового анализа. По данным растровой электронной микроскопии установлено, что порошок никель-цинкового феррита, полученный глицин-нитратным методом, обладает более высокой пористостью по сравнению с наноструктурированными волокнами феррита. По спектрам диффузного отражения определена ширина запрещенной зоны, значение которой для нанопорошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  составило 1.67 эВ по сравнению с величиной 1.58 эВ для наноструктурированных волокон. По исследованной временной зависимости фотокаталитической деградации метиленового синего установлено, что лучшей фотокаталитической активностью обладает образец  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в виде наноструктурированных волокон, что определяет его более высокую перспективность в практическом применении магнитных наноразмерных фотокатализаторов для водоочистки.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на оборудовании лаборатории перспективных нанобиотехнологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина» и НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов отсутствует конфликт интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silva E.D.N., Brasileiro I.L.O., Madeira V.S. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 104132. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132>
2. *Dehghani F., Hashemian S., Shibani A.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 48. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.022>
3. *Šutka A., Gross A.* // Sens. Actuators B. 2016. V. 222. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027>
4. *Beyki M.H., Ganjbakhsh S.E., Minaeian S. et al.* // Carbohydr. Polym. 2017. V. 15. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.056>
5. *Zhang W., Zhou P., Liu W. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 315. P. 113682. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113682>
6. *Kumar R., Jasrotia R., Himanshi P. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 157. P. 111355. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111355>
7. *Li Y., Li Y., Xu X. et al.* // Chem. Geol. 2019. V. 504. P. 276. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.022>
8. *Jadhav S.A., Somvanshi S.B., Khedkar M.V. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 11352. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03684-1>
9. *Jacinto M.J., Ferreira L.F., Silva V.C.* // J. Sol. Gel Sci. Technol. 2020. V. 96. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05333-9>
10. *Manohar A., Chintagumpala K., Kim K.H.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 7052. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.056>
11. *Rosales-Gonzalez O., Bolarín-Miro A.M., Cortes-Escobedo C.A. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 49. № 4. P. 6006. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.101>
12. *Reddy D.H.K., Yunang Y.-S.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>
13. *Hammad A.B.A., Hemdan B.A., Nahrawy A.M.E.* // J. Environ. Manage. 2020. V. 270. P. 110816. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110816>
14. *Kefeni K.K., Mamba B.B.* // Sustain. Mater. Technol. 2020. V. 23. P. e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
15. *Sharma S.S., Dutta V., Raizada P.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105812. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105812>
16. *Susmita P., Amarjyoti C.* // Appl. Nanosci. 2014. V. 4. P. 839. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0264-3>
17. *Estrada-Flores S., Martínez-Luévanos A., Perez-Berumen C.M.* // Bol. Soc. Espan. Ceram. Vid. 2020. V. 59. № 5. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2019.10.003>
18. *Martinson K.D., Belyak V.E., Sakhno D.D.* // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2021. V. 12. № 6. P. 792. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-792-798>
19. *Liu Y., Li Z., Green M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 19. P. 193003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6500>
20. *Paromova A.A., Sinitsina A.A., Boitsova T.B. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1134/S1070363223020159>
21. *Садовников А.А., Нечаев Е.Г., Бельтюков А.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 432. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2104019X>
22. *Lavand A.B., Bhatu M.N., Malghe Y.S.* // J. Mater. Res. Technol. 2018. V. 8. № 1. P. 299. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.019>

23. *Nabiyouni G., Ghanbari D., Ghasemi J.* // *J. Nano Struct.* 2015. V. 5. № 3. P. 289.  
<https://doi.org/10.7508/jns.2015.03.011>
24. *Mohd Q., Khushnuma A., Braj R.S. et al.* // *Spectrochim. Acta Part A.* 2015. V. 137. P. 1348.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.039>
25. *Shamray I.I., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I.* // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 969. P. 012101.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/969/1/012101>
26. *Buz'ko V.Yu., Shamrai I.I., Ryabova M.Yu. et al.* // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 1. P. 38.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168521010027>
27. *Yan L., Yue M., Shaofeng Z. et al.* // *Asian J. Chem.* 2013. V. 25. № 10. P. 5781.  
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.OH89>
28. *Ma W., Wang N., Yang L.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 20432.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02382-x>
29. *Nag S., Ghosh A., Das D. et al.* // *Synth. Met.* 2020. V. 267. P. 116459.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116459>
30. *Cehade W., Basma H.M., Abdallah A. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 1. P. 1238.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.209>
31. *Dhiman P., Rana G., Dawi E.A. et al.* // *Water.* 2023. V. 15. P. 187.  
<https://doi.org/10.3390/w15010187>
32. *Liu R., Zhang Y., Li H. et al.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 15. № 6. P. 4574.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9773>
33. *Yang X., Wang Z., Jing M. et al.* // *Water, Air, Soil Pollut.* 2014. V. 225. P. 1819.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1819-3>
34. *Martinson K.D., Sakhno D.D., Belyak V.E. et al.* // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* 2020. V. 11. № 5. P. 595.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-5-595-600>
35. *Martinson K.D., Beliaeva A.D., Sakhno D.D. et al.* // *Water.* 2022. V. 14. P. 454.  
<https://doi.org/10.3390/w14030454>
36. *Vyzulin S.A., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci: Phys.* 2018. V. 82. № 11. P. 1451.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873818110242>
37. *Vyzulin S.A., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci: Phys.* 2018. V. 82. № 8. P. 943.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873818080439>
38. *Kalikintseva D.A., Buz'ko V.Y., Vyzulin S.A. et al.* // *Izvest. Ross. Akad. Nauk. Ser. Fizich.* 2021. V. 85. № 1. P. 112.  
<https://doi.org/10.31857/S0367676521010142>
39. *Surendran P., Lakshmanan A., Sakthy Priya S. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2020. V. 126. P. 257.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-020-3435-6>
40. *Якупов Р.П., Бузько В.Ю., Иванов С.Н., Панюшкин В.Т.* Пат. RU 2802465 С1. 29.08.2023.
41. *Makula P., Pacia M., Masyk W.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 6814.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.8b02892>

## RESEARCH OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANO-SIZED POWDER AND FIBER BASED ON NICKEL-ZINC FERRITE

S. N. Ivanin<sup>a,b,\*</sup>, V. Yu. Buz'ko<sup>a,c</sup>, R. P. Yakupov<sup>a</sup>, I. V. Suhno<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

<sup>b</sup>Kuban State Agrarian University named after. I.T. Trubilina, Krasnodar, 350044 Russia

<sup>c</sup>Kuban State Technological University, Krasnodar, 350072 Russia

\*e-mail: [ivanin18071993@mail.ru](mailto:ivanin18071993@mail.ru)

Nano-sized powder and nanostructured fibers of nickel-zinc ferrite with the composition  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were synthesized. By means of X-ray diffraction analysis, it was proven that the synthesized samples correspond to the nickel-zinc ferrite phase. Based on the data obtained, it was established that fibers based on nickel-zinc ferrite have a higher value of the crystal lattice parameter and crystallite size than the synthesized nano-sized powder. SEM data confirm that the samples under study consist of nanosized particles: 20–60 nm for powder and 20–40 nm for fibers. The optical diffuse reflection method was used to determine the band gap for  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  samples, which was 1.58 eV for fibers and 1.67 eV for powder. The photocatalytic degradation of methylene blue under the action of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  samples of various morphologies has been studied. It was determined that a sample of nanostructured  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  fibers has greater photocatalytic activity, since the degree of degradation of methylene blue was 26% for nanofibers and 18% for nanopowder.

**Keywords:** photocatalysis, nickel-zinc ferrite, nanopowder, fibers, electrospinning, photocatalytic activity

УДК 546.65

## СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЦЕТИЛМОЧЕВИНОЙ

© 2024 г. П. В. Акулинин<sup>a</sup>, Е. В. Савинкина<sup>a,\*</sup>, М. С. Григорьев<sup>b</sup>, Ю. А. Белоусов<sup>c, d</sup><sup>a</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА —  
Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия<sup>d</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, стр. 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Синтезированы новые комплексы бромидов легких редкоземельных элементов (РЗЭ) с ацетилкарбамидом (AcUr):  $[Y(AcUr)_2(H_2O)_4]_{1.39}[Y(AcUr)_2(H_2O)_5]_{0.61}Br_6 \cdot 2H_2O$  (I),  $[La(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$  (II),  $[Ce(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$  (III),  $[Nd(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$  (IV),  $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$  (V); с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа определены их составы и установлены особенности строения. Соединение I включает катионы  $[Y(AcUr)_2(H_2O)_4]^{3+}$  и  $[Y(AcUr)_2(H_2O)_5]^{3+}$  в соотношении 2.28 : 1, которые отличаются друг от друга числом внутрисферных молекул воды (4 и 5 соответственно для КЧ 8 и 9), а также некоординированные ионы  $Br^-$  и молекулы  $H_2O$ . Соединения II и III включают катионы  $[Ln(AcUr)_2(H_2O)_5]^{3+}$  (Ln = La, Ce) и внешнесферные ионы  $Br^-$ . Структуры соединений изменяются при охлаждении от 296 К до 100 К, при этом они изоструктурны друг другу при обеих температурах. Соединения IV и V имеют такой же состав, но другое строение. Они также существуют в различных полиморфных модификациях при 100 и 296 К. Показано также, что комплексы бромидов самария, тербия и диспрозия с ацетилмочевинной проявляют фотолюминесценцию.

**Ключевые слова:** бромиды, лантаниды, амиды, кристаллическая структура, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X24050102, EDN: YEXFTM

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают постоянный интерес исследователей, поскольку они могут быть использованы для создания перспективных материалов, таких как люминесцентные материалы, катализаторы, молекулярные магниты и т.п. [1–3]. Высокая рыночная стоимость редкоземельных элементов обусловлена дороговизной разделения на отдельные компоненты, выделяемой из сырья лантанидной фракции. Одним из первых способов разделения РЗЭ был метод фракционной кристаллизации, основанный на различной растворимости осадков, но он не слишком эффективен для простых соединений [4]. Более перспективным оказалось использование комплексных соединений. Поскольку в комплексных соединениях РЗЭ отсутствуют заметные эффекты стабилизации кристаллическим полем [5], главную роль начинает

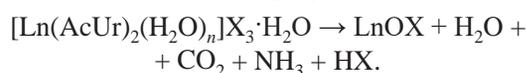
играть уменьшение ионного радиуса в ряду этих элементов (примерно на 0.15 Å) [6, 7]. Тем не менее в большинстве случаев оказалось, что соединения РЗЭ либо изоструктурны по всему ряду, либо образуют две изоструктурные серии [8–10]. Поэтому целью изучения комплексных соединений РЗЭ, которые можно было бы использовать для разделения элементов, становится поиск различий в структурах и свойствах соединений соседних элементов [11].

Ранее было показано, что комплексные соединения галогенидов РЗЭ с мочевиной, ацетамидом и биуретом изоструктурны для всего ряда элементов [12], но использование ацетилмочевины (ацетилкарбамид, AcUr,  $CH_3CONHCONH_2$ ) в качестве лиганда приводит к образованию соединений с довольно разнообразными структурами [13–16]. Комплексные соединения бромидов РЗЭ с ацетилмочевинной изучены лишь для лантана, празеодима, га-

долиния, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия. Комплексы  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  [13],  $\text{Pr}$  [14]) при понижении температуры претерпевают полиморфный переход. Для других соединений,  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ),  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4,5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ) и  $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ , при изменении температуры структурных переходов не наблюдалось [16]. Рентгеноструктурные исследования соединений галогенидов РЗЭ с ацетилмочевинной позволили установить некоторые общие закономерности в их строении. Так, в зависимости от своего радиуса ионы РЗЭ проявляют координационные числа (КЧ) 8 или 9, причем в комплексах бромидов диспрозия и гольмия одновременно существуют ионы с КЧ 8, и с КЧ 9. Каждый комплексный ион содержит две молекулы ацетилмочевины, бидентатно координированные через атомы кислорода, а также 4 (для ионов с КЧ 8) или 5 (для ионов с КЧ 9) молекул воды. Некоторые соединения содержат внешнесферную воду. Галогенид-ионы во всех случаях находятся во внешней сфере. Таким образом, соединениям можно приписать формулу  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{X}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln}$  — атом РЗЭ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $n = 4$  или  $5$ ,  $m = 0$  или  $1$  в зависимости от конкретного  $\text{Ln}$ . Эти соединения инконгруэнтно растворимы в воде за счет того, что равновесие в процессе лигандного обмена в водном растворе, иллюстрируемом уравнением



смещено в сторону распада ацетилкарбамидного комплекса. Это выяснено благодаря идентичности электронных спектров поглощения водных растворов ацетилкарбамидного и аквакомплекса и объясняется гораздо меньшей прочностью связи  $\text{Ln}-\text{O}(\text{AcUr})$  по сравнению со связью  $\text{Ln}-\text{O}(\text{OH}_2)$  [16]. При  $400-500^\circ\text{C}$  комплексные соединения разлагаются до оксогалогенидов [14]:



Цель настоящей работы — исследовать структуры соединений бромидов легких РЗЭ с ацетилмочевинной и рассмотреть общие закономерности в их изменении по ряду РЗЭ, а также изучить фотолуминесцентные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез комплексных соединений.** Кристаллогидраты бромидов РЗЭ получены путем растворения оксидов или карбонатов соответствующих металлов в водном растворе бромоводородной кислоты с по-

следующим концентрированием раствора до образования кристаллов. Характеристики исходных соединений приведены в табл. S1.

Комплексные соединения получали путем смешивания твердых кристаллогидратов бромидов РЗЭ и ацетилкарбамида в мольном соотношении 1 : 2. При этом в результате замещения внутрисферной воды ацетилкарбамидом происходило образование соответствующих водных суспензий. Гомогенизации полученных смесей с полным растворением компонентов добивались путем добавления 96%-ного водного раствора этанола и дистиллированной воды (на 1 г бромид РЗЭ — приблизительно 20 мл этанола и 4 мл воды). Спустя 25–35 сут были выделены кристаллы соединений  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1,39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0,61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**I**),  $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**II**),  $[\text{Ce}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**III**),  $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**IV**),  $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**V**). Выход целевых продуктов составил 60–70%.

Для  $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**II**) вычислено, %: С 10.71; Н 3.30; N 8.32; найдено, %: С 10.89; Н 3.30; N 8.66.

Для  $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**IV**) вычислено, %: Nd 21.27, С 10.63; Н 3.27; N 8.26; найдено, %: Nd 21.30, С 11.43; Н 3.53; N 8.14.

Для  $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (**V**) вычислено, %: Sm 21.97, С 10.53; Н 3.24; N 8.19; найдено, %: Sm 21.90, С 9.97; Н 3.34; N 8.24.

Определение состава соединений **I** и **III** выполнено при проведении рентгеноструктурного анализа.

Содержание С, Н, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Italy). Содержание металла определено путем комплексонометрического титрования с использованием индикатора ксиленолового оранжевого при pH 5.5–6.0 (ацетатный буферный раствор).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в области  $4000-500\text{ см}^{-1}$ . Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла  $25^\circ\text{C}$ . Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более  $3-4\text{ см}^{-1}$ .

**Рентгеноструктурный анализ.** Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов **I–V** выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение  $\text{MoK}_\alpha$ ). Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [17]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [18]) и уточнены полноматрич-

ным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [19]) по  $F^2$  по всем данным. Атомы Н молекул ацетилмочевины размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$  для групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$  и  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$  для групп  $\text{CH}_3$  (ориентацию групп  $\text{CH}_3$  уточняли). Большая часть атомов Н молекул воды локализована из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнена с  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$  и ограничением расстояний  $\text{O}—\text{H}$  и углов  $\text{НОН}$ .

Экспериментальные кристаллографические характеристики полученных комплексных соединений и некоторые параметры эксперимента приведены в табл. S2–S4.

Избранные межатомные расстояния и валентные углы, полученные в результате рентгеноструктурного исследования, приведены в табл. S5 и S6.

**Люминесцентный анализ.** Для описываемого в настоящей работе комплексного соединения самария V, а также для комплексов  $[\text{Tb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые обсуждались в [16], проведен люминесцентный анализ.

Спектры люминесценции (возбуждения и эмиссии), а также кинетические зависимости люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра “Fluorolog-QM” (“Horiba”, Франция). В качестве источника возбуждения использовалась дуговая ксеноновая лампа мощностью 75 Вт. В качестве источника возбуждения при измерении кинетик затухания люминесценции использовалась импульсная ксеноновая лампа (длительность импульса 50 мкс, частота следования импульсов — 25 Гц). Регистрацию спектров и кинетических зависимостей затухания проводили при 300 К в кварцевых ампулах диаметром 5 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

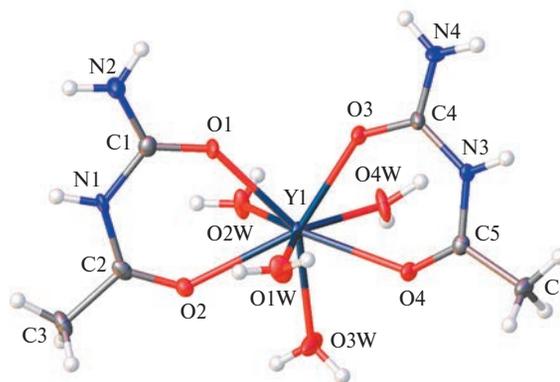
Комплексные соединения получали кристаллизацией из водно-спиртовых растворов без подогревания во избежание распада ацетилмочевины при совместном действии температуры и кислотной среды, обуславливаемой присутствием ионов РЗЭ.

### Строение комплексных соединений

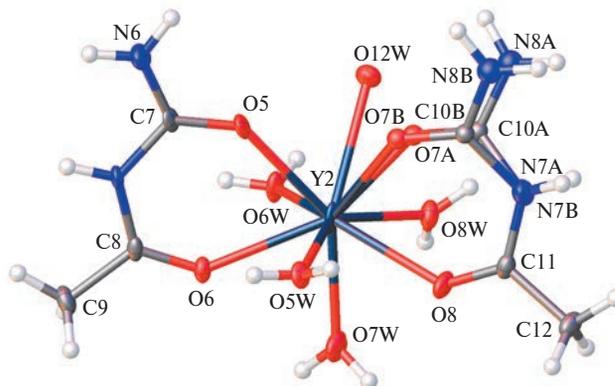
**Соединение  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I).** Координационное соединение бромид иттрия с ацетилкарбамидом  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), опре-

деленная при 100 К, в целом подобно аналогичным соединениям диспрозия и гольмия, описанным ранее в [16], структуры которых были изучены при 296 К. Как и в упомянутых соединениях, здесь присутствуют катионы с координационными числами 8 (рис. 1) и 9 (рис. 2).

В структуре соединения I комплексные катионы находятся в двух позициях (атом металла в катионах  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  имеет КЧ 8, а в катионах  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  — КЧ 9). Катионы с центральным атомом Y1 (рис. 1) имеют состав  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ , КЧ центрального атома 8. В катионах с центральным атомом Y2 одна из молекул ацетилмочевины статистически разупорядочена по двум позициям (рис. 2) с заселенностями 0.39 и 0.61 соответственно. Одной из ориентаций молекулы ацетилмочевины (с заселенностью 0.61) соответствует появление в координационной сфере атома Y2 дополнительной молекулы воды, которая имеет такую же заселенность. При этом КЧ атома Y2 становится равным 9. Таким образом, в кристаллах соединения I присутствуют



**Рис. 1.** Строение катиона  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  в структуре соединения  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I).



**Рис. 2.** Строение катиона  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  в структуре соединения  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I).

катионы  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  (КЧ 8) и  $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  (КЧ 9) в соотношении 2.28 : 1, которые отличаются друг от друга числом внутрисферных молекул воды (4 для КЧ 8 и 5 для КЧ 9 соответственно). Во внешней координационной сфере соединения **I** расположены некоординированные ионы  $\text{Br}^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Координационные полиэдры комплексных катионов — двухшапочная тригональная призма для КЧ 8 и трехшапочная тригональная призма для КЧ 9. Атомы кислорода молекул ацетилмочевины занимают позиции в основании и двух “шапках” соответствующих двух- и трехшапочных тригональных призм.

Длины связей металл–кислород практически одинаковы в соединениях иттрия, диспрозия и гольмия. Исходя из близости ионных радиусов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$ , такое поведение иттрия, в целом, достаточно ожидаемо. Единственное заметное отличие наблюдается для связи металла с атомом кислорода разупорядоченной молекулы ацетилмочевины в одном из комплексных катионов: 2.121(7), 2.193(6) и 2.181(5) Å для иттрия, диспрозия и гольмия соответственно. Следует отметить, что разупорядочение данной молекулы связано с небольшим ее поворотом, что освобождает место для внутрисферной молекулы воды, увеличивающей КЧ от 8 до 9. Заселенность позиции атома кислорода воды коррелирует с заселенностью позиций атома кислорода разупорядоченной молекулы ацетилмочевины. Однако следует отметить, что отношение числа катионов с КЧ 8 к числу катионов с КЧ 9 2.28 : 1 в соединении **I** отличается от найденного для комплексов диспрозия и гольмия, где оно равнялось 3 : 1.

**Соединения  $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (II) и  $[\text{Ce}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (III).** Структура комплексного соединения бромидов лантана с ацетилмочевинной (II) при 296 К описана в [13]. Нами впервые установлена кристаллическая структура этого соединения при 100 К и выяснено, что при данной температуре она отличается от реализуемой при 296 К. Также были определены структуры комплексного соединения бромидов церия с ацетилмочевинной  $[\text{Ce}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (III) при 100 и 296 К.

Соединения **II** и **III** включают катионы  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) и внешнесферные ионы  $\text{Br}^-$ . Координационный полиэдр иона РЗЭ — одношапочная квадратная антипризма. Строение катиона  $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ , входящего в состав катионной части соединения **II**, приведено на рис. 3.

Выяснено, что соединения **II** и **III** изоструктурны друг другу как при 296 К, так и при 100 К. При охлаждении кристаллов данных соединений

с 296 К до 100 К протекает полиморфное превращение. Полиморфный переход, наблюдаемый у комплексов бромидов лантана (II) и церия (III), аналогичен таковому у комплекса хлорида празеодима с ацетилмочевинной, описанном в [14]. Температура полиморфного превращения **II**, определенная по изменению рентгеновской дифракционной картины, равна 195(2) К.

**Соединения  $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (IV) и  $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (V).** Комплексные соединения бромидов неодима и самария с ацетилкарбамидом, которым можно приписать формулы  $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (IV) и  $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (V), при комнатной температуре изоструктурны соединениям **II** и **III**. При 100 К у них обнаружены новые модификации, изоструктурные между собой, но отличающиеся от структур иных соединений, реализуемых при тех же температурах. Их кристаллы включают катионы  $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (рис. 3) и некоординированные ионы  $\text{Br}^-$ .

Элементарные ячейки соединения **V** при разных температурах даны на рис. 4 и 5. Сравнение типов упаковок при разных температурах позволяет заключить, что полиморфное превращение, протекающее при понижении температуры, заключается в смещении положений комплексных катионов друг относительно друга (угол  $\text{Ln}-\text{Ln}-\text{Ln}$  изменяется от  $180^\circ$  до  $175.5-177.5^\circ$ ). При понижении температуры координация молекул ацетилмочевины начинает различаться. Если при комнатной температуре длины связей металл–кислород амидной и ацетильной групп в обеих координированных молекулах ацетилмочевины практически одинаковы: 2.4329(16) и 2.4874(16) Å для IV и 2.407(3) и 2.456(3) Å для V, то при 100 К эти длины связей для молекул ацетилмочевины трех независимых катионов становятся раз-

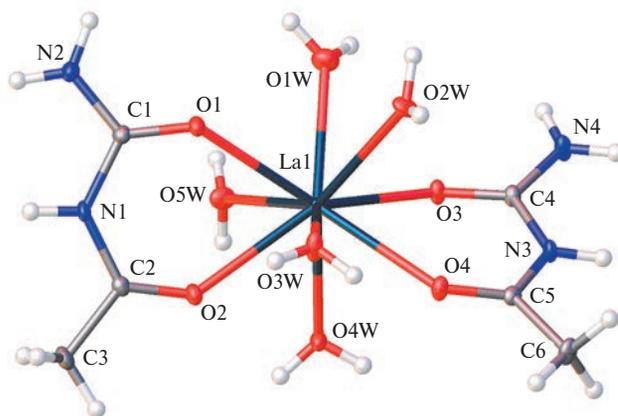


Рис. 3. Строение катиона  $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  в структуре  $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  (II) при 100 К.

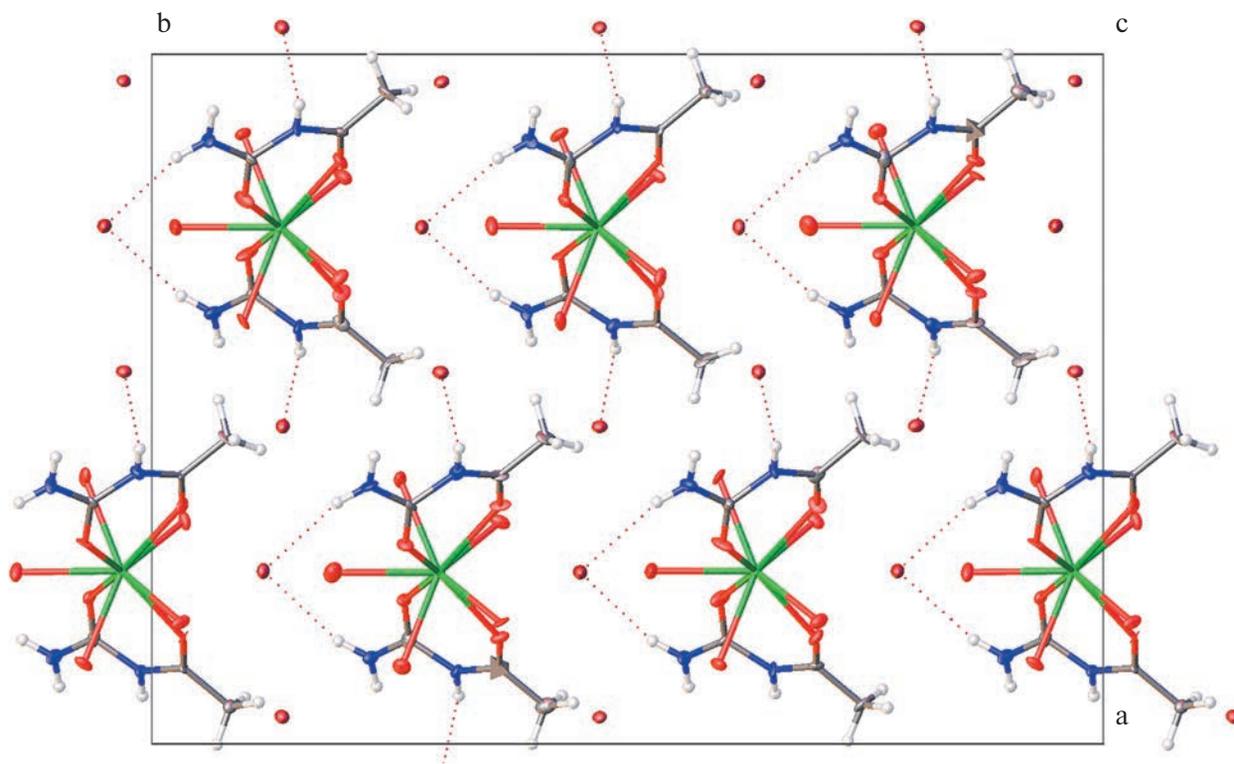


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения V при 100 К. Проекция в направлении [001].

ными и меняются в интервалах 2.416(6)–2.440(10) и 2.465(11)–2.494(11) Å для IV и 2.391(5)–2.406(5) и 2.421(5)–2.469(5) Å для V. При этом длины связей металл–кислород молекул воды несколько выравниваются: от 2.4745(18)–2.614(3) Å до 2.475(12)–2.607(17) Å для IV и 2.441(3)–2.595(5) Å до 2.445(6)–2.578(8) Å для V. При обеих температурах наиболее длинной является связь с молекулой воды, не образующей водородной связи. Атомы кислорода четырех остальных молекул воды, а также все атомы азота молекул ацетилмочевины участвуют в формировании водородных связей типа O–H...Br и N–H...Br соответственно.

В данном случае мы видим, что при понижении температуры элементарная ячейка утраивается и пространственная группа меняется с  $C2$  на  $P2_1$ . При этом ион РЗЭ, который при 296 К занимал частную позицию на двойной оси, при 100 К находится в общей позиции.

ИК-спектры подтверждают координацию ацетилмочевины через атом кислорода и наличие воды в составе комплексных соединений (табл. S7).

#### Люминесцентные свойства

**Соединение  $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$ .** При облучении ультрафиолетом комплекс  $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$  люминесцирует ярким зеленым све-

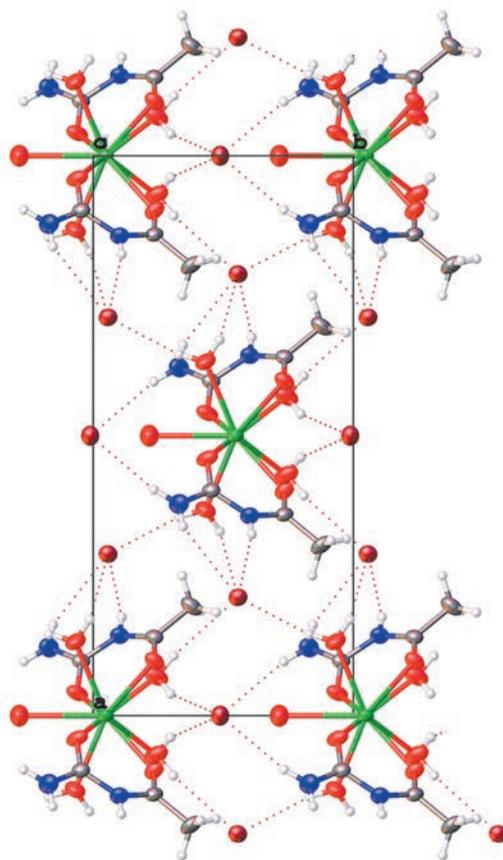


Рис. 5. Элементарная ячейка соединения V при 296 К. Проекция в направлении [001].

том. В спектре люминесценции, приведенном на рис. 6, присутствуют узкие полосы с максимумами при 489, 546, 584, 621, 649, 667, 678 нм, отвечающие переходам  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j, j = 6-0$  иона  $Tb^{3+}$ . Наиболее интенсивна полоса перехода с  $j = 5$ , что типично для спектров люминесценции тербия [20]. В спектре проявляются полосы переходов в красной области ( $j = 2, 1, 0$ ), что не характерно для комплексов с классическими лигандами-сенсibilizаторами, такими как дикетоны и пиридилсодержащие лиганды, но часто встречается в неорганических люминофорах. Это косвенно свидетельствует в пользу жесткости ближнего координационного окружения центрального иона.

В спектре возбуждения  $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$ , приведенном на рис. 7, присутствуют почти исключительно полосы переходов иона  $Tb^{3+}$ , а возбуждение через лиганд проявляется в виде широкой малоинтенсивной полосы в области 260–280 нм, связанной с  $\pi-\pi^*$  переходами лиганда. Это объясняется слабым поглощением и высокими энергиями триплетного возбужденного состояния лиганда AcUr, не содержащего сопряженных или ароматических фрагментов структуры. Кривая затухания, приведенная на рис. S1, описывается моноэкспоненциальным выражением  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ , что позволило определить время жизни возбужденного состояния  $Tb^{3+}$ , составившее 342 мкс.

**Соединение  $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ .** Комплекс  $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$  (V) при облучении ультрафиолетом проявляет оранжево-красную люминесценцию, характерную для производных самария. В спектре, приведенном на рис. 8, присутствуют полосы с максимумами при 561, 594, 642, 702 нм,

отвечающие переходам  $^4G_{5/2} \rightarrow ^4H_j, j = 5/2, 7/2, 9/2$  и  $11/2$  соответственно. Проявление длинноволнового перехода с  $j = 11/2$  более характерно для неорганических систем — стекол и кристаллофосфоров, чем для комплексов самария. Наличие данного перехода в спектре свидетельствует о подавлении безызлучательных путей релаксации возбужденного состояния  $Sm^{3+}$  в соединении V.

Как и в случае комплекса  $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$ , полосы, отвечающие переходам  $Sm^{3+}$ , до-

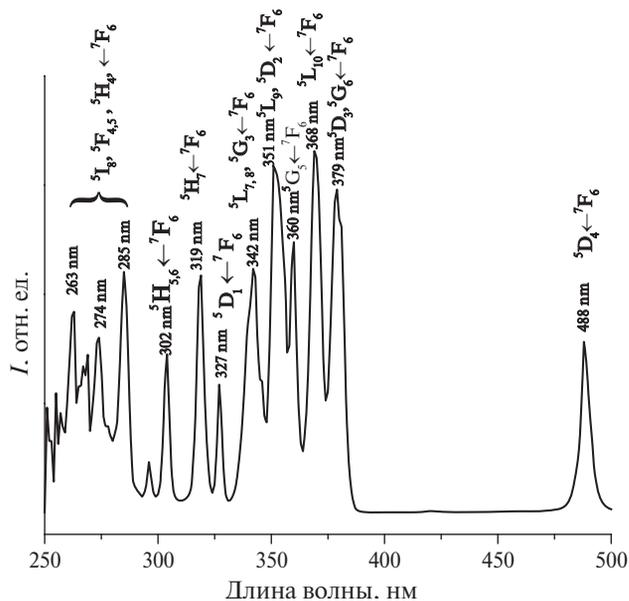


Рис. 7. Спектр возбуждения комплекса  $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$  при комнатной температуре,  $\lambda_{EM} = 546$  нм.

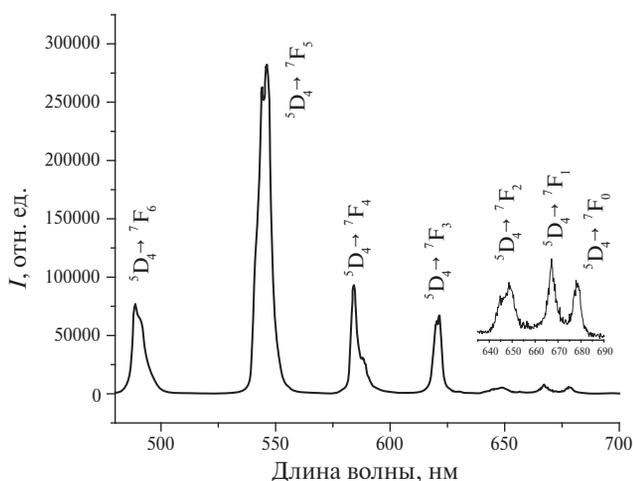


Рис. 6. Спектр испускания комплекса  $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$  при комнатной температуре,  $\lambda_{EX} = 365$  нм.

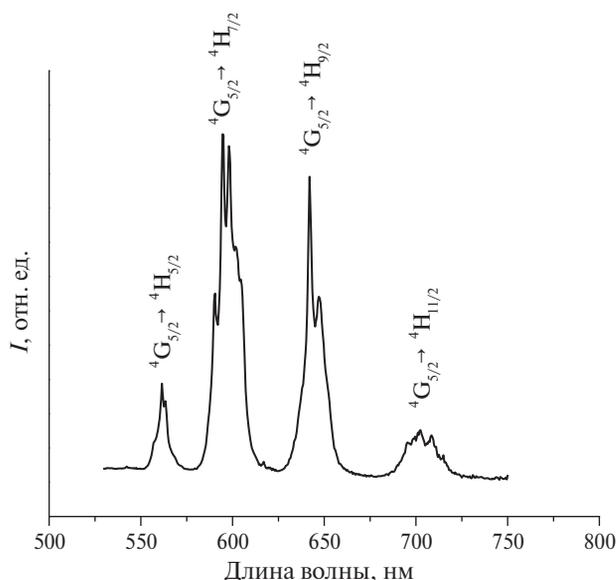


Рис. 8. Спектр испускания комплекса  $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$  (V) при комнатной температуре,  $\lambda_{EX} = 365$  нм.

минируют в спектре возбуждения, приведенном на рис. 9. Большое количество подуровней иона  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к возможности возбуждения люминесценции даже видимым синим светом. Время жизни возбужденного состояния  $\text{Sm}^{3+}$  составило 37 мкс, что существенно превышает таковое для аква-иона (2.69 мкс) [20, 21] из-за вытеснения части молекул воды из ближней координационной сферы металла. Кривая затухания люминесценции  $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  приведена на рис. S2.

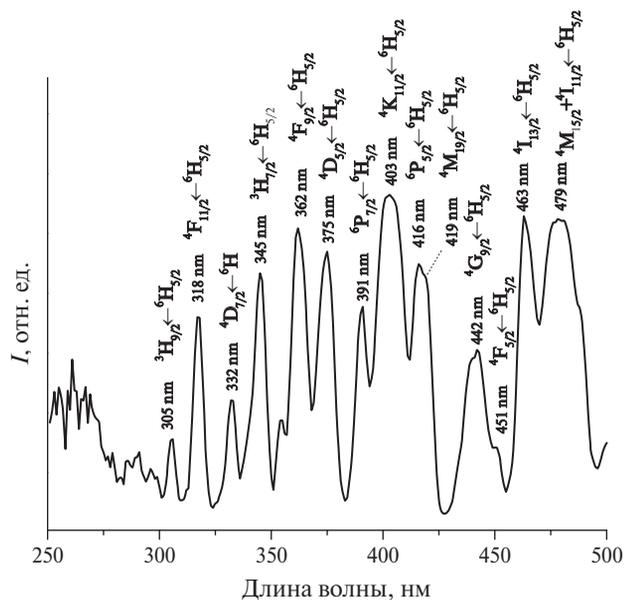


Рис. 9. Спектр возбуждения комплекса  $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$  при комнатной температуре,  $\lambda_{\text{EM}} = 598$  нм.

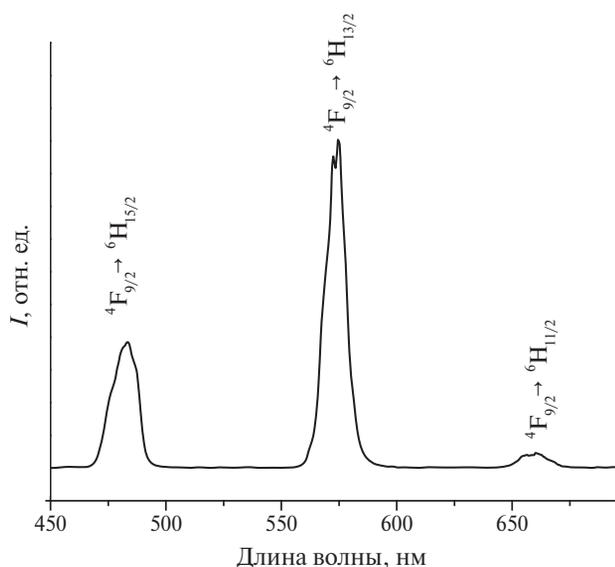


Рис. 10. Спектр испускания комплекса  $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре,  $\lambda_{\text{EX}} = 365$  нм.

**Соединение  $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Комплекс  $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при облучении ультрафиолетом проявляет желто-зеленую люминесценцию, характерную для производных диспрозия. В спектре испускания, приведенном на рис. 10, присутствуют полосы с максимумами при 483, 575, 660, отвечающие переходам  ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_j$ ,  $j = 15/2, 13/2, 11/2$  соответственно. Наиболее интенсивна полоса перехода с  $j = 13/2$ . Несмотря на высокую энергию резонансного уровня  $\text{Dy}^{3+}$ , приводящую зачастую к дуальной эмиссии лиганда и иона диспрозия [22, 23], люминесценция лиганда не наблюдается. Спектр возбуждения, приведенный на рис. 11, содержит полосы переходов  $\text{Dy}^{3+}$ , и малоинтенсивную полосу  $\pi - \pi^*$  переходов лиганда ( $< 275$  нм). Время жизни возбужденного состояния  $\text{Dy}^{3+}$  составило 32 мкс, что существенно превышает таковое для аква-иона (2.49 мкс) [21] из-за вытеснения молекул части воды из ближней координационной сферы металла. Кривая затухания люминесценции  $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приведена на рис. S3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от комплексных соединений галогенидов РЗЭ с амидными лигандами, такими как мочевины, ацетамид, биурет, образующими, как правило, изоструктурные серии для всего ряда РЗЭ, комплексы бромидов РЗЭ с ацетилмочевинной ха-

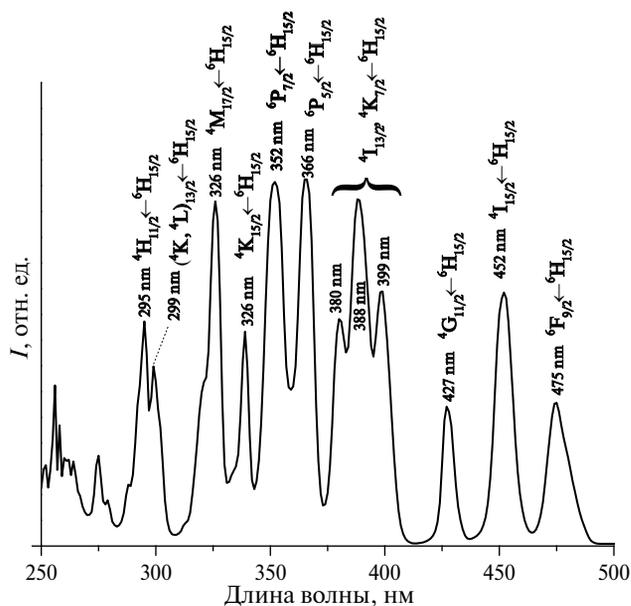


Рис. 11. Спектр возбуждения комплекса  $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре,  $\lambda_{\text{EM}} = 575$  нм.

рактируются большим разнообразием. По результатам, представленным в данной работе, и литературным данным, можно увидеть следующие серии комплексов в ряду Y–Er (кроме Pm и Eu):

$[Y(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][Y(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4,61}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(пр. гр.  $C2/c$ );

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ , где Ln = La, Ce (пр. гр.  $C2$   
при 296 K,  $P1$  при 100 K);

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ , где Ln = Pr–Sm (пр. гр.  $C2$   
при 296 K,  $P2_1$  при 100 K);

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где Ln = Gd, Tb  
(пр. гр.  $C2/c$ );

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4,5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
где Ln = Dy, Ho (пр. гр.  $C2/c$ );

$[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$  (пр. гр.  $Pbca$ ).

Таким образом, в ряду от лантана до эрбия четырежды изменяется состав (и, следовательно, структура) комплексных соединений, причем для легких лантанидов дополнительно наблюдаются структурные переходы при понижении температуры. Это выглядит тем более удивительно, что комплексные соединения РЗЭ с родственными биуретом довольно однообразны: во всех исследованных структурах комплексный катион содержит четыре молекулы биурета [24–28]. Можно предположить, что замена одной аминогруппы на метильную группу приводит к невозможности образовать достаточное количество водородных связей для стабилизации органического каркаса, в котором размещаются катионы комплексообразователей РЗЭ и анионы кислот. Поэтому изменение размера катиона РЗЭ начинает играть значительно более важную роль. Действительно, при уменьшении размера катиона в ряду лантан–эрбий происходит постепенное уменьшение координационного числа, что приводит к перестройкам структур соединений в целом. При этом во внутренней сфере комплексов находится не более двух молекул ацетилмочевины, остальные координационные места заняты молекулами воды.

Наличие полиморфных переходов для ряда соединений позволяет предположить возможность проявления термочувствительных свойств, ранее найденных в этилендиаминтетраацетатных комплексах РЗЭ [29, 30].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА и ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Минобрнауки России.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24050014>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shibasaki M., Yoshikawa N.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2187.  
<https://doi.org/10.1021/cr010297z>
2. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 9. P. 4283.  
<https://doi.org/10.1021/cr8003983>
3. *Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 7. P. 5110.  
<https://doi.org/10.1021/cr400018q>
4. Lanthanides, tantalum, and niobium: mineralogy, geochemistry, characteristics of primary ore deposits, prospecting, processing and applications. Proceedings of a workshop in Berlin, November 1986 / Eds. Möller P., Černý P., Saupé F. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. 380 p.
5. *Seitz M., Oliver A.G., Raymond K.N.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 11153.  
<https://doi.org/10.1021/ja072750f>
6. *Cotton S.A., Raithby P.R.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 220.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.011>
7. *Cotton S.* Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons, 2013. 288 p.
8. *Cotton S.A.* // Chimie. 2005. V. 8. № 2. P. 129.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002>
9. *Kim P., Anderko A., Navrotsky A., Riman R.E.* // Minerals. 2018. V. 8. № 3. P. 106.  
<https://doi.org/10.3390/min8030106>
10. *Gumin'ski C., Voigt H., Zeng D.* // Monatsh. Chem. 2011. V. 142. P. 211.  
<https://doi.org/10.1007/s00706-011-0457-y>
11. *Yin X., Wang Y., Bai X., et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14438.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms14438>
12. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Podgornov K.V., et al.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 2013. V. 639. № 1. P. 53.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200267>
13. *Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С. и др.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 12. С. 748.

14. *Isbjakowa A.S., Grigoriev M.S., Golubev D.V., Savinkina E.V.* // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1201. №. 127141. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127141>
15. *Bushmeleva A.S., Alikberova L.Y., Albov D.V.* // *Advancing Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry. The 50th Anniversary of ICCBIC* / Eds. Melník M., Segľa P., Tatarko M. Bratislava: Slovak Chemical Society, 2015. P. 27–40.
16. *Savinkina E.V., Akulinin P.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S.* // *Polyhedron.* 2021. V. 204. P. 115258. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115258>
17. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
18. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
19. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2015. V. 714. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* // *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects* / Eds. Hänninen P., Härmä H. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 1.
21. *Kimura T., Kato Y.* // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 275. P. 806. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00446-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00446-0)
22. *Kiskin M.A., Taydakov I.V., Metlin M.T. et al.* // *Dye. Pigment.* 2022. V. 199. № 110078. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110078>
23. *Feng X., Li S.-H., Wang L.-Y. et al.* // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. № 10. P. 3684. <https://doi.org/10.1039/C2CE06151A>
24. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Kornilov A.* // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1227. №. 5. P. 129526. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129526>
25. *Аликберова Л.Ю., Антоненко Т.А., Альбов Д.В.* // *Тонкие химические технологии.* 2015. Т. 10. № 1. С. 66.
26. *Haddad S.F.* // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1988. V. 44. № 5. P. 815. <https://doi.org/10.1107/S010827018800054X>
27. *Haddad S.F.* // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1987. V. 43. № 10. P. 1882. <https://doi.org/10.1107/S0108270187089753>
28. *Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В.* // *Тонкие химические технологии.* 2022. Т. 17. № 2. С. 172.
29. *Заполоцкий Е.Н., Бабаилов С.П.* // *Известия АН. Сер. Химическая.* 2022. Т. 71. № 10. С. 2165.
30. *Заполоцкий Е. Н., Бабайлов С. П.* *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 11. С. 1646.

## STRUCTURAL VARIABILITY OF RARE-EARTH BROMIDE COMPLEXES WITH ACETYLUREA

**P. V. Akulinin<sup>a</sup>, E. V. Savinkina<sup>a,\*</sup>, M. S. Grigoriev<sup>b</sup>, Yu. A. Belousov<sup>c,d</sup>**

<sup>a</sup>*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia*

<sup>b</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*

<sup>c</sup>*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, 119991 Russia*

<sup>d</sup>*Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: savinkina@mirea.ru

New coordination compounds of light rare-earth (RE) bromides with acetylurea (AsUr) were synthesized, [Y(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>1.39</sub>[Y(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>0.61</sub>Br<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O (**I**), [La(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Br<sub>3</sub> (**II**), [Ce(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Br<sub>3</sub> (**III**), [Nd(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Br<sub>3</sub> (**IV**), [Sm(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Br<sub>3</sub> (**V**); elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction were used to determine their compositions and structural features. Compound **I** is built of the [Y(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> and [Y(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> cations in the 2.28 : 1; they differ by the number of the inner-sphere water molecules (4 and 5 for coordination numbers 8 and 9, respectively), non-coordinated Br<sup>−</sup> ions and H<sub>2</sub>O molecules. Compounds **II** and **III** are built of the [Ln(AcUr)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> (Ln = La, Ce) cations and outer-sphere Br<sup>−</sup> ions. The structures changes on cooling from 296 K to 100 K being isostructural at both temperatures. Compounds **IV** and **V** have the same composition, but different structures. They also have different polymorphous modifications at 100 and 296 K. Samarium, terbium and dysprosium bromide complexes of acetyl urea show photoluminescence.

**Keywords:** bromides, lanthanides, amides, crystal structure, photoluminescence

УДК 546.47+615.281.8+577.112.37

## УВЕЛИЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ ЭФИРОВ N-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ КАК ИНГИБИТОРОВ РЕПЛИКАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ШТАММОВ ВИРУСА ГРИППА А *IN VITRO* ЗА СЧЕТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ЦИНКОМ(II)

© 2024 г. Т. М. Гараев<sup>а</sup>, И. И. Юдин<sup>а</sup>, Н. В. Бреслав<sup>а</sup>, Т. Е. Савочкина<sup>а</sup>,  
А. С. Крепкая<sup>а</sup>, Т. В. Гребенникова<sup>а</sup>, С. Е. Никифорова<sup>б</sup>,  
И. И. Мышлецов<sup>б</sup>, В. В. Авдеева<sup>б,\*</sup>, Е. А. Малинина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии им. почетного академика Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, ул. Гамалеи, 18, Москва, 123098 Россия

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

\*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

В качестве противовирусных низкомолекулярных агентов предложены карбоциклические производные N-ацилированных эфиров L-аминокислот с ароматическими карбоновыми кислотами. Для повышения растворимости в воде ингибиторов, нерастворимых в водных растворах, целевые соединения использованы в виде комплексов цинка(II). Показано, что гидрофобные органические соединения в виде координированных цинком(II) лигандов способны подавлять репликацию штамма вируса гриппа А, устойчивого к препаратам адамантанового ряда. Установлено, что хлорид цинка(II) в используемой концентрации не оказывает противовирусного и токсического влияния в экспериментах *in vitro*.

**Ключевые слова:** грипп А, противовирусная активность, растворимость в воде, цинк, L-аминокислоты, ароматические карбоновые кислоты

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050113, **EDN:** YEWODX

### ВВЕДЕНИЕ

С появлением новых штаммов высоковирулентных вирусов, приводящих к эпидемиям и пандемиям [1], возникает необходимость инновационных разработок новых противовирусных препаратов, безопасных для организма человека. Создание этиотропных препаратов на базе низкомолекулярных химических соединений, ингибирующих определенные стадии репликационного цикла вируса путем прямого взаимодействия с вирусной частицей, является наиболее перспективным методом лечения и профилактики социально значимых вирусных инфекций. Возникающая устойчивость вирусов к существующим препаратам прямого действия требует постоянной разработки и поиска новых биологически активных малотоксичных для организма молекул, способных подавлять размножение вирусов.

Разработка лекарственного препарата для лечения инфекций, вызываемых пандемическими штаммами вируса гриппа А, требует междисциплинарного под-

хода, который охватывает медицинскую вирусологию, фармхимию, биоинформатику и обуславливает применение самых современных методов разработки фармацевтических препаратов с заданными свойствами и исследование вирусов, в том числе молекулярный докинг, генетическую инженерию, компьютерные биоинформационные технологии и т.д. Итоговая молекула кандидатного соединения должна быть не только высокоселективной в отношении белка мишени, но и обладать высоким химиотерапевтическим индексом и биодоступностью.

Наиболее известным блокатором ионных каналов является римантадин гидрохлорид, который блокирует протонпроводящий канал М2 вируса гриппа А [2–6]. Ранее был предложен способ преодоления резистентности вирусов гриппа А к препаратам адамантанового ряда путем введения новых функциональных групп (карбоксильной, гидроксильной, имидазольной, индольной и др.) в аминоадамантановый карбоцикл с использованием для

этого аминокислот, пептидов или других физиологически важных соединений [7–9]. Установлено, что полученный ряд адамантил-аминокислот и пептидов способен ингибировать высокопатогенные штаммы вирусов гриппа А, включая А/Н1N1pdm09, А/Н5N1, А/Н3N2 и др. [10–12].

Разработка и создание низкомолекулярных ингибиторов нового класса блокаторов ионных каналов РНК-содержащих вирусов на основе соединений N-ацилпептидов и комплексов биометаллов на их основе, стабилизированных неорганическими анионами, которые проявляют противовирусные свойства в отношении белка мишени (вирусного ионного канала), являются весьма актуальной задачей современной медицины.

Одним из способов использования нерастворимых в воде органических соединений является применение ионов металлов в качестве модификаторов, которые позволяют получать комплексные соединения металлов [13–20], в том числе цинка [21–25], с органическими соединениями в виде водорастворимых форм. Ранее [26–28] нами были синтезированы новые карбоциклические производные аминокислот и впервые показано, что использование соединений в виде *in situ* комплексов с хлоридом железа(II) позволяет исследовать их противовирусные свойства.

В настоящей работе изучены противовирусные свойства производных аминокислот с карбоциклами, отличными от молекулы адамантана. Такой выбор обусловлен определенными требованиями к структуре молекулы, способной к образованию комплексов с биометаллами, такими как цинк, железо, медь и т.д. Данные соединения были использованы в виде комплексов цинка с целью увеличения растворимости карбоциклических производных аминокислот в воде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1–4** проводили по методикам, указанным в работах [26, 28]. Данные физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, элементного анализа) представлены в файле с доп. информацией и совпадают с данными работ [26, 28].  $\text{ZnCl}_2$  (98%, Sigma-Aldrich) применяли без дополнительной очистки. В качестве исходного раствора для получения комплексов хлорида цинка(II) с соединениями **1–4** использовали приготовленный раствор 13.6 мг  $\text{ZnCl}_2$  в 10 мл воды (1.0 ммоль). Рассчитанные двойные порции (0.2 ммоль) соединений **1–4** растворяли в 100 мкл этанола. Затем в каждую

пробирку добавляли по 100 мкл приготовленного маточного раствора  $\text{ZnCl}_2$  (0.1 ммоль). Объем растворов доводили дистиллированной водой до 1 мл и полученную смесь перемешивали в пробирке с крышкой (объем 1.5 мл) до получения бесцветных прозрачных растворов. Полученный исходный раствор действующего вещества далее разбавляли средой DMEM до рабочих растворов с концентрацией 5.0 и 10 мкг/мл, которые использовали в дальнейших биологических исследованиях.

**Методы.** Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на автоматическом элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-3 FA 1108. ИК-спектры целевых соединений в виде суспензий Nujol mull регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-10 в диапазоне 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  с использованием пластинок NaCl. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  растворов исследуемых веществ в  $\text{CD}_3\text{CN}$  записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3 и 75.49 МГц соответственно с внутренней дейтериевой стабилизацией. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан. Данные совпадают с представленными ранее [26, 28].

**Вирусы.** В работе использовали штамм вируса гриппа А А/IV-Orenburg/83/2012(Н1N1)pdm09, выделенный от пациента в культуре клеток MDCK в ФГБУ НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского Минздрава России в период пандемии гриппа 2009 г. Штамм был резистентным к действию препаратов римантадин и амантадин.

**Культура клеток.** В работе использовали трехдневный монослой перевиваемой клеточной линии MDCK, выращенный на среде Игла MEM с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, L-глутамин и антибиотиков — 150 ед/мл пенициллина и 150 ед/мл стрептомицина. Клетки MDCK получены из Государственной коллекции культур клеток НИЦЭМ им Н.Ф. Гамалеи Минздрава России.

**Определение противовирусной активности синтетических соединений в отношении вирусов.** Противовирусную активность синтезированных соединений изучали по снижению репродукции вируса в культуре клеток MDCK с детекцией результатов методом клеточного иммуноферментного анализа, как это было описано ранее [29–31].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез новых карбоциклических производных дипептидов проводили в одну стадию в экви-

молярном соотношении в условиях метода смешанных ангидридов (схема 1).

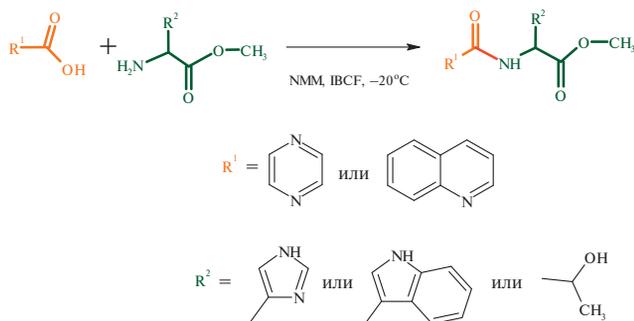


Схема 1.

Строение соединений **1–4**, изученных в работе, представлено на рис. 1. Соединения идентифицированы методами ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрального анализа; данные совпадают с указанными в [26, 28]. Отметим, что соединение **1** выделено в виде монокристаллов и охарактеризовано методом РСА [26].

При изучении соединений **1–4** была установлена их недостаточная растворимость в водных растворах (в частности, в среде DMEM) и, как следствие, весьма низкая противовирусная активность или ее полное отсутствие. Для получения истинных растворов требовалась значительная доля органического растворителя по отношению к водной фазе, что приводило к токсическому экранирующему эффекту, т.е. к ситуации, когда трудно отличить токсическое действие растворителя от цитопато-

логического действия вируса. Для преодоления проблемы доступности представленных соединений в экспериментах *in vitro* в настоящей работе получены комплексы соединений с хлоридом цинка(II). Комплексы цинка получали аналогично комплексам железа(II) с соединениями **1–4** [26, 28]. Соединения **1–4** растворяли в минимуме органического растворителя, в который вносили готовый раствор  $\text{ZnCl}_2$  заданной концентрации исходя из соотношения металл (M) : лиганд (L) = 1 : 2, и далее раствор доводили с помощью среды DMEM до требуемых концентраций.

При добавлении к твердому соединению (**1–4**, 0.2 ммоль) расчетного количества хлорида цинка(II) (0.1 ммоль) из стокового раствора (1.0 мМ) при соотношении M : L = 1 : 2 образуется прозрачный бесцветный раствор, свидетельствующий о том, что комплексообразование цинка(II) происходит с образованием водорастворимых комплексов.

Возможные структуры комплексов, образующихся *in situ* в воде при добавлении лиганда L к реакционному раствору  $\text{MCl}_2$  (M = Fe, Zn), показаны на рис. 2. Вероятнее всего, координационное окружение металла образовано двумя координированными лигандами, а молекулы воды достраивают координационную сферу металла до КЧ = 6, образуя комплексы  $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ . При этом образуются два пятичленных металлоцикла M–N–C–C–O, которые стабилизируют структуру образующегося комплекса.

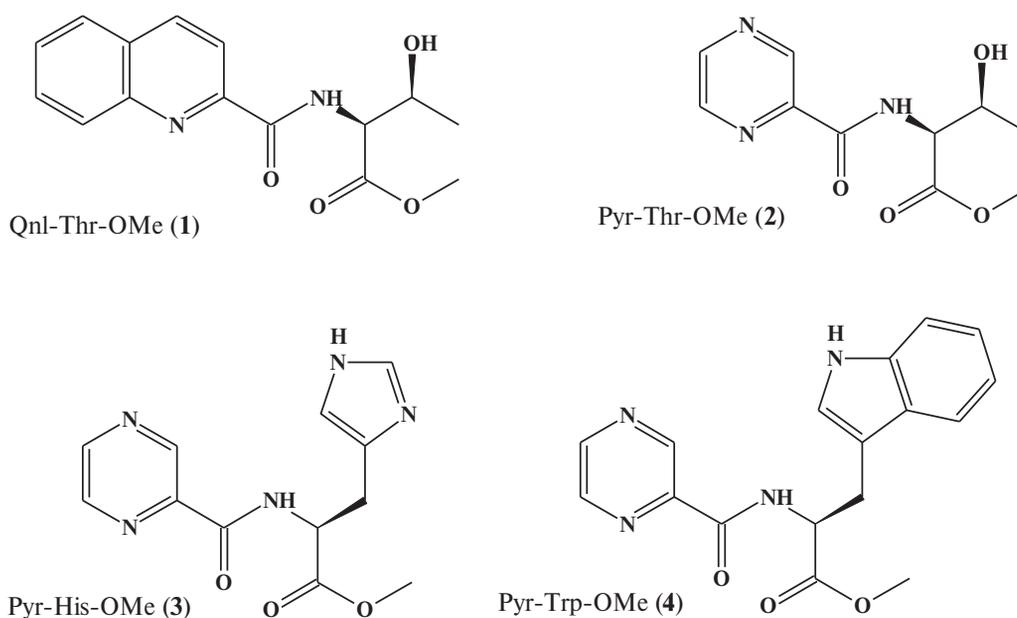
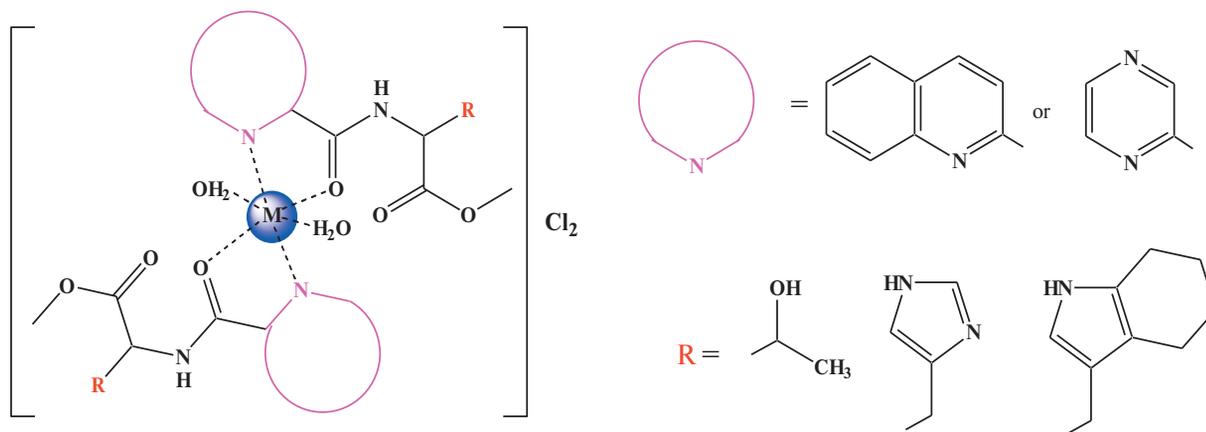


Рис. 1. Строение соединений **1–4**.



**Рис. 2.** Предполагаемые структуры комплексов с  $L = 1-4$ , образующихся *in situ* при добавлении  $MCl_2$  ( $M = Zn, Fe$ ) к лигандам  $L$  в соотношении  $M : L = 1 : 2$ .

**Таблица 1.** Изучение противовирусной активности соединений в отношении штамма вируса гриппа A/IV-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09

Соединения	Подавление вирусной активности соединениями в различных концентрациях, %	
	5.0 мкг/мл	10 мкг/мл
1 + $ZnCl_2$	43	56
2 + $ZnCl_2$	0	12
3 + $ZnCl_2$	0	0
4 + $ZnCl_2$	0	3
Римантадин гидрохлорид	0	0
$ZnCl_2$ (2 экв., водный раствор)	0	0

Отметим, что из растворов, содержащих хлорид металла(II) и лиганд  $L$  в воде или в системе вода/ $CH_3CN$ , в течение суток выпадает в осадок лиганд  $L$ . Таким образом, комплексы цинка(II) в индивидуальном виде не выделены, так же как не были получены аналогичные комплексы железа(II) [26, 28]. Соединения **1–4** переходят в растворимую форму при добавлении водных растворов ионов металлов, но идентифицировать сами комплексные соединения, образующиеся *in situ*, на данный момент не представляется возможным.

В табл. 1 представлены средние значения результатов испытаний противовирусной активности синтезированных комплексов железа(II) [26, 28] и цинка(II) из параллельных опытов (три значения), проведенных в аналогичных условиях, в отношении вируса A/IV-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09.

Результаты, полученные в этих опытах, соответствуют нормальному распределению.

Из данных табл. 1 видно, что пандемический штамм вируса гриппа A/IV-Orenburg/ 83/2012 (H1N1)pdm09 избирательно чувствителен к изучаемым соединениям.

Представленные соединения **1–4** содержат в качестве N-заместителя 2-пиразиновую и 2-хинальдинкарбоновую кислоты. Для таких структур можно ожидать образование классического бидентатного комплекса через карбонильный атом кислорода и гетероциклический атом азота, как показано на рис. 2.

Соединения **3** и **4** содержат в своей структуре ароматические гетероциклические аминокислоты гистидин и триптофан. При конструировании модельных соединений-ингибиторов принимали во внимание тот факт, что белок M2 вируса гриппа A специфичен для протонной проводимости и активируется при низком значении pH путем активации “шлюзового” механизма, образованного парой His37-Trp41 на внутренней поверхности канала M2. Предполагалось, что присутствие этих аминокислотных остатков в поре канала может вызвать процессы, конкурентные протонированию имидазольных колец остатка гистидина в положении 37, или нарушить взаимодействие пары His37-Trp41, что приведет к нарушению проводящей функции канала M2. Производное, содержащее остаток гистидина (соединение **3**), не достигает 50%-ного подавления репродукции вируса ( $ID_{50}$ ) при 10 мкг/мл и при использовании обоих металлов в качестве комплексобразующего агента. Соединение **4**, напротив, поразному проявляет противовирусные свойства в зависимости от металла. При использовании хлорида

цинка ИД<sub>50</sub> не была достигнута при 10 мкг/мл, однако при переходе к хлориду железа(II) соединение **4** ингибирует репродукцию вируса в концентрации 10 мкг/мл [28]. В данном случае использование хлорида железа для образования комплекса является предпочтительным.

Соединение **1** проявляет наибольший противовирусный эффект в отношении адамантан-резистентного штамма вируса гриппа А из исследованных в этой работе соединений. Структура соединения **1** аналогична структуре известного соединения 2-хинальдин-серин-метилвый эфир [32] (рис. 3).

В данном случае в состав молекулы соединения **1** входит L-треонин вместо остатка L-серина. Эксперименты *in vitro* с соединением Qln-Ser-OMe проведены в отношении вируса гриппа А/Калифорния/07/2009(H1N1)pdm09, устойчивого к действию ремантадина. Ингибирующая доза (ИД<sub>50</sub>) для соединения Qln-Ser-OMe составила 5.8 мкг/мл [32]. Штамм А/ИВ-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09, используемый в наших опытах *in vitro*, подобен эталонному штамму А/Калифорния/07/2009(H1N1)pdm09 и содержит те же аминокислотные замены, что и эталонный пандемический штамм вируса гриппа А, выделенный в Калифорнии (США). Нужно отметить, что в исследованиях [32] использовали смесь со значительным количеством спирта по общему объему пробы с NEPES-буфером и средой DMEM для растворения ингибиторов. В нашем эксперименте удалось преодолеть низкую растворимость этого класса соединений, используя ионы цинка(II) и железа(II) в качестве хелатирующих агентов. Противовирусные свойства соединения **1** при использовании цинка(II) несколько ниже, чем при использовании железа(II) [26], однако эта разница не столь значительна, чтобы отдать предпочтение в пользу ионов железа(II). Более того, следует отметить, что соединение **1** несколько более активно, чем соединение Qln-Ser-OMe [32].

Отсутствие ингибирующего эффекта римантадина гидрохлорида косвенно свидетельствует о резистентности данного штамма вируса гриппа к препаратам ремантадин и амантадин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный в настоящей работе способ увеличения водной растворимости гидрофобных соединений азотсодержащих гетероциклов с остатками эфиров L-аминоокислот за счет комплексообразования биометаллов, в данном случае цинка(II), может быть применен для решения

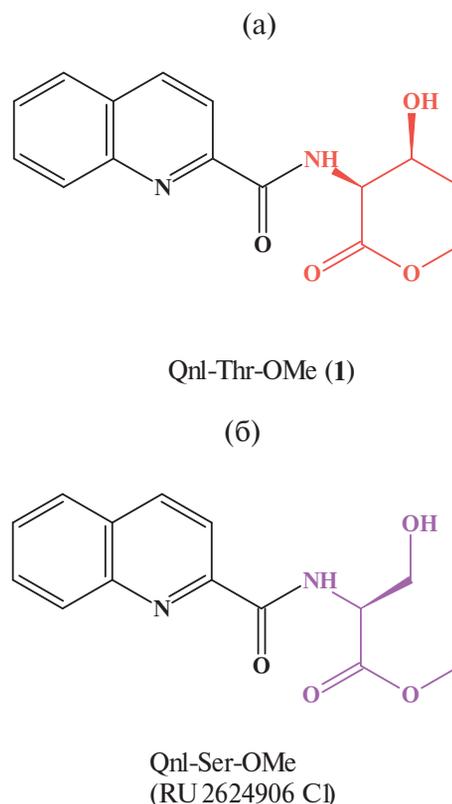


Рис. 3. Структурные формулы производных 2-хинальдинкарбоновой кислоты с эфирами гидроксиминокислот треонина (а) и серина (б).

проблем с растворимостью целевых соединений в водных растворах при тестировании соединений в опытах *in vitro*, где водорастворимость соединений играет важную роль в достижении результата. Показано, что присутствие в монослое клеток ионов цинка(II) в концентрациях, необходимых для комплексообразования, не оказывает влияния на рост клеток и репликацию вируса.

Комплекс цинка(II) с соединением **1** оказался наиболее активным ингибитором вирусной репликации в опыте *in vitro*. Активность при 5.0 мкг/мл составила 43% подавления вирусной продукции, а при 10.0 мкг/мл — 53%. Таким образом, присутствие в молекуле соединения в качестве N-ацильного заместителя 2-хинальдинкарбоновой кислоты более предпочтительно для достижения противовирусного эффекта, чем присутствие остатка 2-пиазинкарбоновой кислоты (соединения **2–4**). Это сравнение, продемонстрированное в экспериментах *in vitro*, согласуется с данными, полученными для той же вирусной мишени при использовании комплексов соединений с хлоридом железа(II) [26, 28].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00142). <https://rscf.ru/project/23-23-00142/>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24050113>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkar A., Mandal K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2021. V. 60. P. 23492. <https://doi.org/10.1002/anie.202107481>
2. Davies W.L., Grunnert R.R., Haff R.F. et al. // *Science.* 1964. V. 44. P. 862.
3. Togo Y., Hornick R.B., Dawkins A.T. // *J. Am. Med. Assoc.* 1968. V. 203. P. 1089.
4. Wendel H.A., Snyder M.T., Pell S. // *Clin. Pharmacol. Ther.* 1966. V. 7. P. 38.
5. Okada A., Miura T., Takeuchi H. // *Biochemistry.* 2001. V. 40. P. 6053.
6. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
7. Shibnev V.A., Deryabin P.G., Garaev T.M. et al. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2017. V. 43. P. 517.
8. Garaev T.M., Odnovorov A.I., Grebennikova T.V. et al. // *Adv. Pharm. Bull.* 2021. V. 11. P. 700.
9. Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P. et al. // *Pharm. Chem. J.* 2012. V. 46. P. 36.
10. Шибнев В.А., Гараев Т.М., Финогенова М.П. и др. Пат. RU 2461544 C1. 2012.
11. Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Ширяев А.К. Пат. RU 2553991 C1. 2008.
12. Шибнев В.А., Дерябин П.Г., Бурцева Е.И. Пат. RU 2572102 C1. 2014.
13. Caetano-Silva M.E., Cilla A., Bertoldo-Pacheco M.T. et al. // *J. Food Comp. Anal.* 2018. V. 68. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.03.010>
14. Lebedeva N.S., Mal'kova E.A., Pavlycheva N.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. V. 30. P. 864. <https://doi.org/10.1007/s11173-005-0006-5>
15. Zhdanova K.A., Savel'eva I.O., Usanov A.Yu. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1756. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601209>
16. Dojer B., Golobič A., Babič N. et al. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1265. P. 133393. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133393>
17. Chuprin A.S., Dudkin S.V., Vologzhanina A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. P. 713. <https://doi.org/10.1134/S003602362360065X>
18. Jacob W., Mukherjee R. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. P. 4565. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.003>
19. Leite S.M.G., Lima L.M.P., Gama S. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 11801. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01884>
20. Wei Liao, Ziwei Zhu, Chenglian Feng et al. // *J. Environ. Sci.* 2023. V. 127. P. 495. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.06.002>
21. Gur'eva Y.A., Zalevskaya O.A., Kuchin A.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 631. <https://doi.org/10.1134/S1070328423700665>
22. Uvarova M.A., Novikova M.V., Eliseenkova V.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 680. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600419>
23. Betancourth J.G., Sánchez-Rodríguez N.E., Giraldo-Dávila D. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 2200. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600782>
24. Ivanova I.S., Tsebrikova G.S., Ilyukhin A.B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. <https://doi.org/10.1134/S0036023623601393>
25. Ermakova E.A., Golubeva Y.A., Smirnova K.S. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 593. <https://doi.org/10.1134/S1070328423600158>
26. Garaev T.M., Yudin I.I., Breslav N.V. et al. // *Tetrahedron.* 2023. V. 151. № 133785.
27. Garaev T., Breslav N., Grebennikova T. et al. // *Proc. 9th Int. Electron. Conf. Med. Chem.*, 1–30 November 2023, MDPI: Basel, Switzerland. <https://doi.org/10.3390/ECMC2023-15805>
28. Garaev T.M., Yudin I.I., Breslav N.V. et al. // *Curr. Pharm. Res.* 2023 (in press).
29. Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P. et al. // *Pharm. Chem. J.* 2012. V. 46. P. 1.
30. Бурцева Е.И., Шевченко Е.С., Ленева И.А. и др. // *Вопр. вирусологии.* 2007. № 2. С. 24.
31. Ленева И.А., Фадеева Н.И., Федякина И.Т. и др. // *Хим.-фарм. журн.* 1994. № 9. С. 4.
32. Шибнев В.А., Дерябин П.Г., Бурцева Е.И. Пат. RU 2624906 C1. 2015.

**INCREASING THE WATER SOLUBILITY OF N-ACYL-SUBSTITUTED  
AMINO ACID ESTERS AS INHIBITORS OF THE REPLICATION  
OF MODERN INFLUENZA A VIRUS STRAINS  
IN VITRO DUE TO ZINC(II) COMPLEXATION**

**T. M. Garaev<sup>a</sup>, I. I. Yudin<sup>a</sup>, N. V. Breslav<sup>a</sup>, T. E. Savochkina<sup>a</sup>, A. S. Krepkaya<sup>a</sup>, T. V. Grebennikova<sup>a</sup>,  
S. E. Nikiforova<sup>b</sup>, I. I. Myshletsov<sup>b</sup>, V. V. Avdeeva<sup>b,\*</sup>, E. A. Malinina<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*National Research Center for Epidemiology and Microbiology named after Honorary Academician N.F. Gamaleya,  
Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, 123098 Russia*

<sup>b</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru*

This article proposes carbocyclic derivatives of N-acylated esters of L-amino acids with aromatic carboxylic acids as antiviral low-molecular agents. To increase the water solubility of inhibitors that are insoluble in aqueous solutions, the target compounds were used in the form of zinc(II) complexes. It has been shown that hydrophobic organic compounds in the form of zinc(II)-coordinated ligands are capable of suppressing the replication of an influenza A virus strain resistant to adamantane-type drugs. Zinc(II) chloride at the concentration used does not have antiviral or toxic effects in experiments *in vitro*.

**Keywords:** influenza A, antiviral activity, water solubility, zinc, L-amino acids, aromatic carboxylic acids

УДК 546.26+546.27+546.62+546.681

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПЕРТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЭДРЫ C<sub>4</sub> И X<sub>4</sub> (X = B, Al, Ga)

© 2024 г. И. В. Гетманский<sup>a,\*</sup>, С. А. Зайцев<sup>a</sup>, В. В. Коваль<sup>a</sup>, Р. М. Миняев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: ipoc-sfu@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

С помощью квантово-химических расчетов, выполненных в рамках теории функционала электронной плотности, изучены структурные, механические, тепловые, электрические и оптические свойства трех новых супертетраэдрических структур смешанного типа, построенных на основе кристаллической решетки алмаза, в которой пары соседних атомов углерода заменены парой тетраэдров, один из которых состоит из четырех атомов углерода, а другой — из четырех атомов бора, алюминия или галлия. Проведенные расчеты показали, что все три кристаллические структуры должны обладать структурной устойчивостью и иметь небольшую плотность, причем плотность алюминий-углеродной структуры должна быть меньше плотности воды (0.97 г/см<sup>3</sup>). Наибольшей твердостью должна обладать бор-углеродная структура (24 ГПа), твердость двух других структур в четыре раза меньше. Все три кристаллические структуры должны быть узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.65–1.87 эВ.

**Ключевые слова:** супертетраэдрические структуры, супертетраэдран, Т-углерод, трехцентровая связь, фонов-фононное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050129, **EDN:** YEUTNM

### ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные и кристаллические структуры, построенные по мотивам платоновых тел, давно привлекают внимание исследователей как своим непривычным строением, так и потенциально необычными свойствами [1], что обусловлено особенностями электронного строения подобных соединений. В неорганической, координационной и металлоорганической химии известно достаточно примеров таких структур, а подобные органические соединения рассматриваются в неклассической химии главным образом в областях неклассических ионов [2] или напряженных структур [3]. Поиск подобных структур и материалов на их основе является сложной комплексной задачей, при решении которой одним из инструментов является квантово-химическое моделирование, которое, в зависимости от поставленных задач и имеющихся возможностей, может проводиться как на уровне отдельных молекул [4, 5] или относительно небольших кластеров [6, 7], так и на уровне, моделирующем эффекты твердого тела [8]. Особый интерес вызывают теоре-

тические работы [7], позволяющие планировать эксперимент [9].

Один из наиболее эффективных способов построения новых кристаллических структур [10] заключается в том, что выбирается некоторая базовая кристаллическая структура, а затем все атомы в ней заменяются одинаковыми многоатомными фрагментами, структурно согласованными с этой базовой кристаллической структурой. Таким способом была построена кристаллическая решетка суперкубана [10, 11], где в качестве базовой кристаллической структуры была выбрана объемно центрированная кубическая решетка, а в качестве многоатомного фрагмента — куб, состоящий из восьми атомов углерода. Аналогично была построена кристаллическая решетка супертетраэдрического углерода (**Т-углерода**) [10], где за основу взята кристаллическая решетка алмаза, в которой каждый атом углерода заменен тетраэдром, состоящим из четырех атомов углерода. С помощью квантово-механических расчетов было показано, что Т-углерод должен обладать структурной устойчивостью [12, 13].

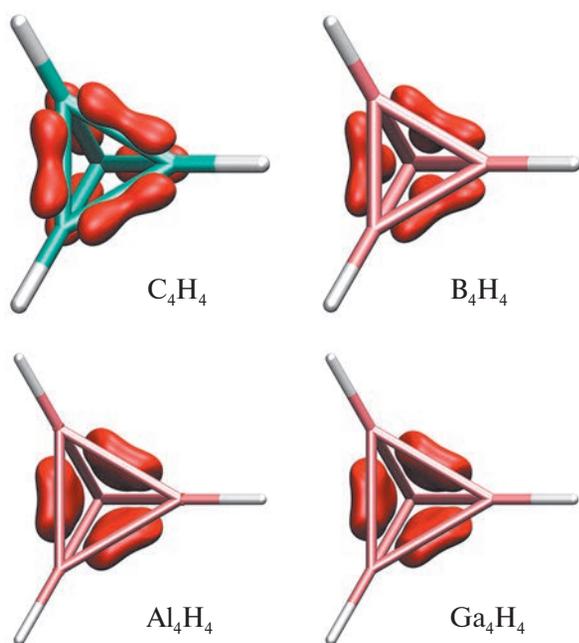
В дальнейшем теоретически спрогнозированное существование Т-углерода было подтверждено экспериментально [14].

Особенно плодотворным данный подход оказался при конструировании супертетраэдрических структур, содержащих тетраэдры, состоящие из атомов элементов 13-й группы: бора, алюминия и галлия. Основанием для использования тетраэдрического фрагмента молекул тетраэдров  $B_4H_4$ ,  $Al_4H_4$  и  $Ga_4H_4$  служит то, что эти молекулы являются структурно устойчивыми. Причем если тетраборан соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), то алюминиевый и галлиевый тетраэдраны соответствуют глобальным минимумам на ППЭ [15]. Четыре атома бора, алюминия или галлия в каждом таком тетраэдре связаны между собой четырьмя трехцентровыми двухэлектронными химическими связями [16–18] (рис. 1). Квантово-химические расчеты показали, что борный [16], алюминиевый [17] и галлиевый [18] аналоги Т-углерода должны обладать структурной устойчивостью. Также эти материалы должны иметь очень малую плотность, причем плотность супертетраэдрических бора и алюминия (0.92 и 0.61 г/см<sup>3</sup> соответственно) должна быть меньше плотности воды. Логичным

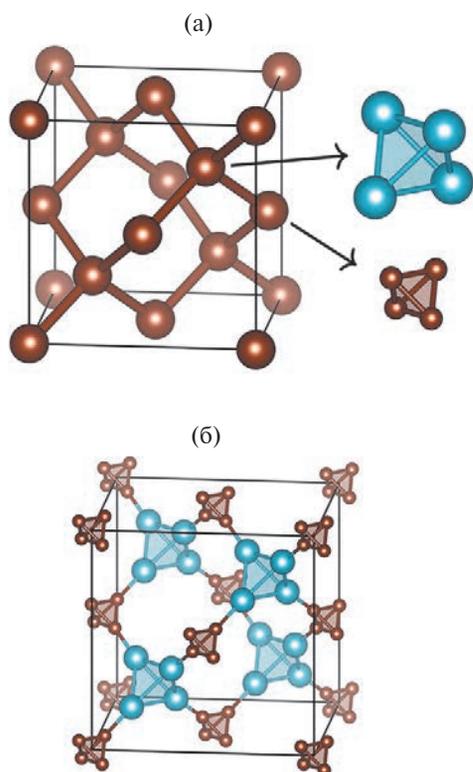
продолжением наших исследований является изучение структурной устойчивости и свойств супертетраэдрических структур, состоящих не из одного, а из двух типов атомов. В таких кристаллических структурах любой тетраэдр состоит из одинаковых атомов, но любые два соседних тетраэдра состоят из атомов разного типа. Учитывая структурную устойчивость супертетраэдрических углерода, бора, алюминия и галлия, можно ожидать, что и соответствующие смешанные супертетраэдрические структуры также будут обладать структурной устойчивостью. В настоящей работе представлены результаты исследования с помощью квантово-химических методов структурной устойчивости и свойств трех супертетраэдрических структур смешанного типа: бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводили с помощью программы VASP [19–22]. В роли функционала электронной плотности использовали обменно-корреляционный функционал PBEsol [23], а также псевдопотенциалы PAW [24, 25], где в качестве валентных электронов атомов C, B, Al и Ga рассматривали электроны  $2s^22p^2$ ,  $2s^22p^1$ ,  $3s^23p^1$  и  $4s^24p^1$  соответственно. Максимальная энергия плоских волн, по которым осуществлялось разложение одноэлектронных волновых функций, составляла 750 эВ. При численном вычислении интегралов по первой зоне Бриллюэна мы использовали сетку Монхорста–Пэка [26] размером  $15 \times 15 \times 15$ . Критерий сходимости для полной энергии составлял  $10^{-8}$  эВ/атом. Энергетические спектры фононов вычисляли с помощью программы PHONOPY [27, 28]. Для расчета решеточной теплопроводности кристаллов использовали программу PHONO3PY [28, 29], при этом максимальная энергия плоских волн составляла 414 эВ. Значения модулей Юнга и коэффициентов Пуассона для поликристаллов были вычислены в рамках приближения Фогта–Ройсса–Хилла [30], оценка твердости кристаллических структур получена методом, предложенным Šimůnek и Vaškář [31–34]. Для создания изображений молекулярных орбиталей, соответствующих двух- и трехцентровым химическим связям, использовали программы Gaussian [35], AdNDP [36, 37], Molden [38, 39], VMD [40] и POV-Ray [41]. Изображение кубической элементарной ячейки для супертетраэдрической структуры смешанного типа (рис. 2) получено с помощью программы VESTA [42].



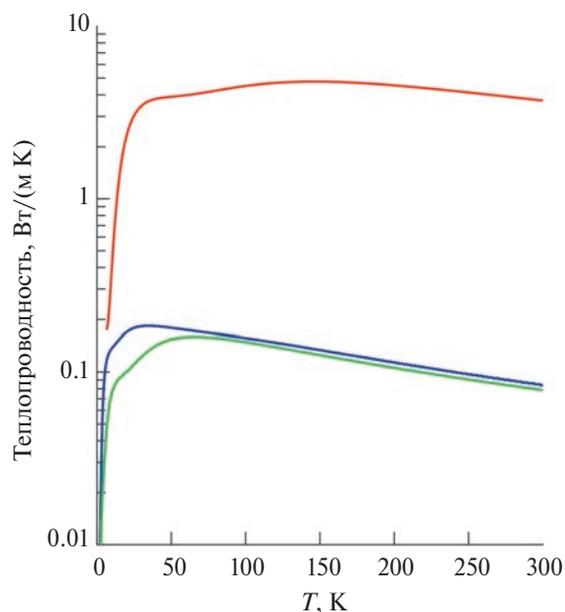
**Рис. 1.** Полученные методом AdNDP (Adaptive Natural Density Partitioning) молекулярные орбитали, соответствующие двухцентровым химическим связям в молекуле тетраэдрана  $C_4H_4$  и трехцентровым химическим связям в молекулах  $B_4H_4$ ,  $Al_4H_4$  и  $Ga_4H_4$ . У каждой из молекул с трехцентровыми связями приведены только три из четырех орбиталей.



**Рис. 2.** Кубические элементарные ячейки алмаза (а) и супертетраэдрической кристаллической структуры смешанного типа (б). Коричневым цветом обозначены атомы углерода, голубым — атомы элемента 13-ой группы (бора, алюминия или галлия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые кристаллические структуры обладают гранецентрированной кубической решеткой (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ , № 216) с четырьмя атомами углерода и четырьмя атомами бора, алюминия или галлия в примитивной элементарной ячейке. Атомы углерода в бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной супертетраэдрических структурах занимают позиции Вайкоффа  $16e(x, x, x)$ , где  $x = 0.18355, 0.19790$  и  $0.19787$  соответственно. Атомы бора, алюминия и галлия занимают позиции Вайкоффа  $16e(x, x, x)$ , где  $x = 0.07473, 0.08978$  и  $0.08803$  соответственно. Постоянная решетки для бор-углеродной структуры равна  $7.969 \text{ \AA}$ . Постоянные решетки для алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур близки и составляют  $10.216$  и  $10.186 \text{ \AA}$  соответственно. Наименьшую плотность имеет алюминий-углеродная структура — всего  $0.97 \text{ г/см}^3$ , что меньше плотности воды. Плотность бор-углеродной и галлий-углеродной структур равна  $1.20$  и  $2.05 \text{ г/см}^3$  соответственно. Длина химической связи между атомами углерода внутри тетраэдров составляет  $1.498, 1.506$  и  $1.502 \text{ \AA}$  для бор-углеродной,



**Рис. 3.** Графики зависимости теплопроводности от температуры. Красная кривая соответствует бор-углеродной супертетраэдрической структуре, зеленая кривая — алюминий-углеродной структуре, синяя кривая — галлий-углеродной структуре.

алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур соответственно. Эти значения практически не отличаются от длины аналогичной химической связи в супертетраэдрическом углероде ( $1.494 \text{ \AA}$ ). Внутри тетраэдров расстояния между атомами бора, алюминия и галлия равны  $1.684, 2.594$  и  $2.536 \text{ \AA}$  соответственно. Это всего лишь на  $0.02\text{--}0.03 \text{ \AA}$  меньше аналогичных межатомных расстояний в супертетраэдрических боре [16], алюминии [17] и галлии [18]. Длины химических связей B–C, Al–C и Ga–C равны  $1.502, 1.913$  и  $1.938 \text{ \AA}$  соответственно.

Для каждой из трех супертетраэдрических структур были вычислены энергетические спектры фононов. Отсутствие в фононных спектрах мнимых частот позволяет утверждать, что все три кристаллические структуры обладают структурной устойчивостью. Проведенные расчеты фонон-фононного взаимодействия показали (рис. 3), что при  $300 \text{ K}$  наибольшей теплопроводностью должна обладать бор-углеродная структура —  $3.7 \text{ Вт/(м К)}$ , в то время как алюминий-углеродная и галлий-углеродная структуры должны иметь довольно низкую теплопроводность —  $0.079$  и  $0.084 \text{ Вт/(м К)}$  соответственно.

Так как при всестороннем сжатии кристалла длины всех химических связей в нем уменьшаются, причем изменение длины каждой связи обратно пропорционально ее жесткости, сравнивая между

собой изменение длины различных химических связей при сжатии, можно оценить и относительную жесткость этих связей в исследованных нами супертетраэдрических кристаллических структурах. Среди химических связей между парой атомов, принадлежащих разным (соседним) тетраэдрам, наибольшей жесткостью обладает связь С–С в супертетраэдрическом углероде. Жесткость аналогичных связей В–С и В–В в бор-углеродной структуре и супертетраэдрическом боре [16] меньше на 25 и 50% соответственно, а жесткость связей Al–С и Ga–С в алюминий-углеродной и галлий-углеродной структурах меньше на 60%. Наименее жесткими являются аналогичные химические связи Al–Al и Ga–Ga в супертетраэдрических алюминии [17] и галлии [18], их жесткость меньше жесткости связи С–С на 85%. Аналогично можем сравнить жесткость различных тетраэдров в супертетраэдрических структурах. Наибольшей жесткостью обладает углеродный тетраэдр, атомы в котором связаны между собой шестью обычными двухцентровыми химическими связями. Жесткость тетраэдров, атомы в которых связаны между собой четырьмя трехцентровыми связями, значительно меньше: жесткость борного тетраэдра меньше в 2 раза, а жесткость алюминиевого и галлиевого тетраэдра — в 6 раз.

Прочность новых материалов можно оценить исходя из значений модуля продольной упругости (модуля Юнга). Из трех поликристаллов наибольшим значением модуля Юнга обладает бор-углеродная структура — 83.90 ГПа, что в 1.5 раза

меньше значения для супертетраэдрического углерода (128.30 ГПа, согласно нашим расчетам). Это является следствием того, что в бор-углеродной структуре жесткость химической связи В–С в 1.5 раза меньше, а жесткость борного тетраэдра в 2 раза меньше, чем жесткость аналогичной связи С–С и жесткость углеродного тетраэдра в супертетраэдрическом углероде.

В то же время значение модуля Юнга для бор-углеродной структуры почти в 2 раза больше значения для супертетраэдрического бора (44.20 ГПа) [16]. Это связано с тем, что в бор-углеродной структуре жесткость связи В–С в 1.5 раза, а жесткость углеродного тетраэдра в 2 раза больше жесткости аналогичной связи В–В и жесткости борного тетраэдра в супертетраэдрическом боре.

Алюминий-углеродная и галлий-углеродная супертетраэдрические структуры, согласно нашим расчетам, должны иметь близкие значения модуля Юнга — 24.69 и 23.80 ГПа соответственно. Схожесть упругих свойств этих кристаллических структур связана с тем, что жесткость химической связи Al–С в алюминий-углеродной структуре всего на 10% больше жесткости связи Ga–С в галлий-углеродной структуре, а жесткость алюминиевого и галлиевого тетраэдров в этих структурах практически одинакова. Значения модуля Юнга для этих двух структур в 3 раза больше значений для супертетраэдрических алюминия и галлия — 8.04 и 8.12 ГПа соответственно [17, 18]. Связано это с тем, что в алюминий-углеродной и галлий-углеродной структурах жесткость химических связей Al–С и Ga–С в 3 раза больше

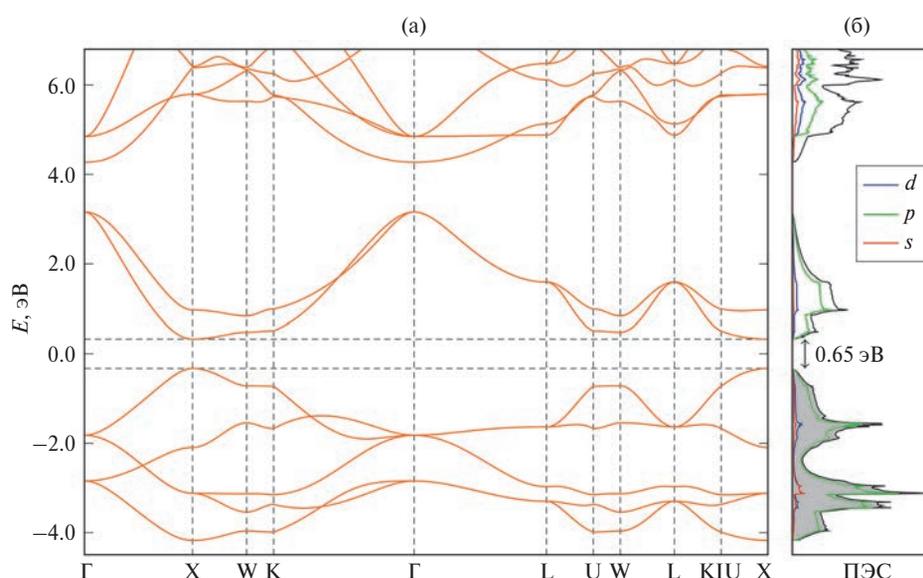


Рис. 4. Энергетический спектр электронов (а) и плотность электронных состояний (б) для бор-углеродной супертетраэдрической структуры. По оси у  $E$ , эВ.

жесткости аналогичных связей Al–Al и Ga–Ga в супертетраэдрических алюминии и галлии. Кроме того, жесткость углеродного тетраэдра в алюминий-углеродной и галлий-углеродной структурах в 6 раз больше жесткости алюминиевого и галлиевого тетраэдров в супертетраэдрических алюминии и галлии.

Коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) позволяет оценить, является ли материал хрупким или эластичным. Чем больше коэффициент Пуассона, тем более пластичным является материал. Согласно нашим расчетам, коэффициент Пуассона у бор-углеродной структуры должен быть равен 0.3681, у алюминий-углеродной — 0.3928, а у галлий-углеродной — 0.3865. У супертетраэдрических углерода, бора, алюминия и галлия значения коэффициента Пуассона также должны лежать в диапазоне 0.37–0.39 [16–18], т. е. все эти материалы должны быть более пластичными, чем обычный алюминий, но менее пластичными, чем галлий.

Согласно проведенным нами расчетам, из трех исследованных смешанных супертетраэдрических структур наибольшей твердостью (24.0 ГПа) будет обладать бор-углеродная структура. Ее твердость более чем в 1.5 раза больше твердости супертетраэдрического бора (14.8 ГПа) [16], но в 1.5 раза меньше твердости супертетраэдрического углерода (35.8 ГПа, согласно нашим расчетам). Алюминий-углеродная и галлий-углеродная структуры должны иметь приблизительно одинаковую твердость — 6.2 и 6.1 ГПа соответственно. Это более чем в 3 раза

больше твердости супертетраэдрических алюминия (1.7 ГПа) [17] и галлия (2.0 ГПа) [18].

На рис. 4 приведена зонная структура энергетического спектра электронов и плотность электронных состояний для бор-углеродной супертетраэдрической структуры. Из этих графиков следует, что данный кристалл представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.65 эВ. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке X. На рис. 5 и 6 приведены зонные структуры энергетического спектра электронов и плотности электронных состояний для алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур соответственно. Из расчетов следует, что оба кристалла представляют собой непрямозонные полупроводники с шириной запрещенной зоны 1.82 и 1.87 эВ соответственно. В обоих случаях потолок валентной зоны лежит на прямой, соединяющей точки Г и К, а дно зоны проводимости находится в точке X. Согласно проведенным ранее расчетам, супертетраэдрический углерод должен быть прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.97 эВ [13], а супертетраэдрические бор, алюминий и галлий должны быть проводниками [16–18].

Для бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной супертетраэдрических структур диэлектрическая проницаемость в статическом электрическом поле равна 7.3, 5.1 и 5.1 соответственно. Графики зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от энергии фотонов приведены на рис. 7–9. Для

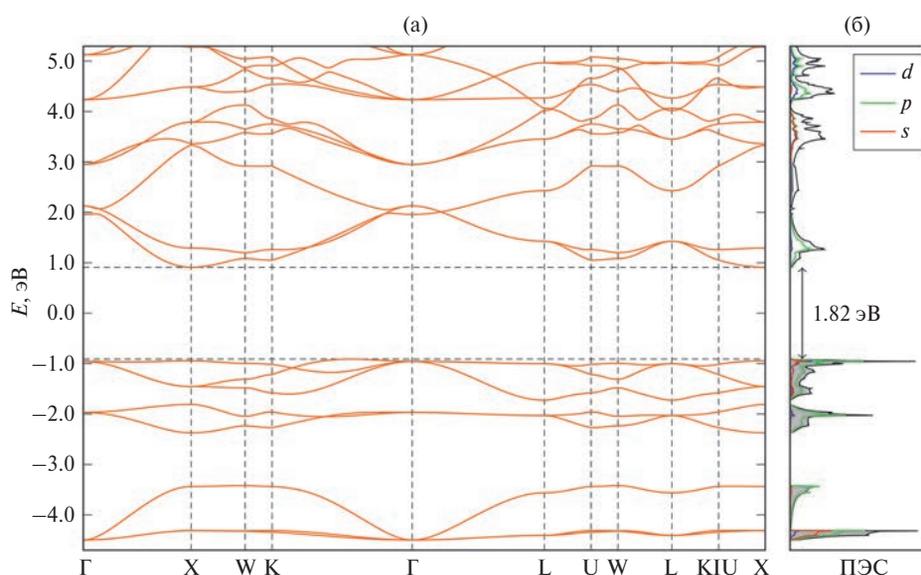
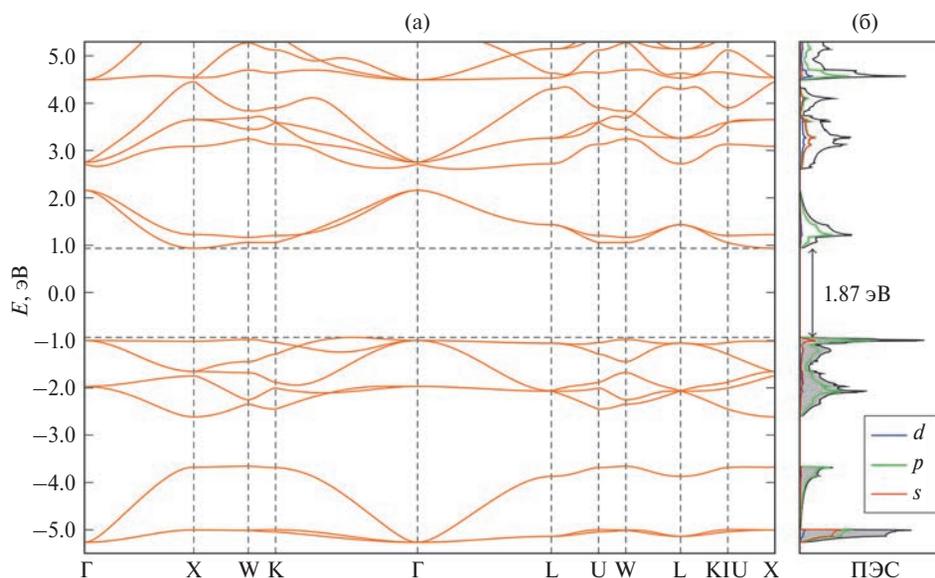


Рис. 5. Энергетический спектр электронов (а) и плотность электронных состояний (б) для алюминий-углеродной супертетраэдрической структуры.

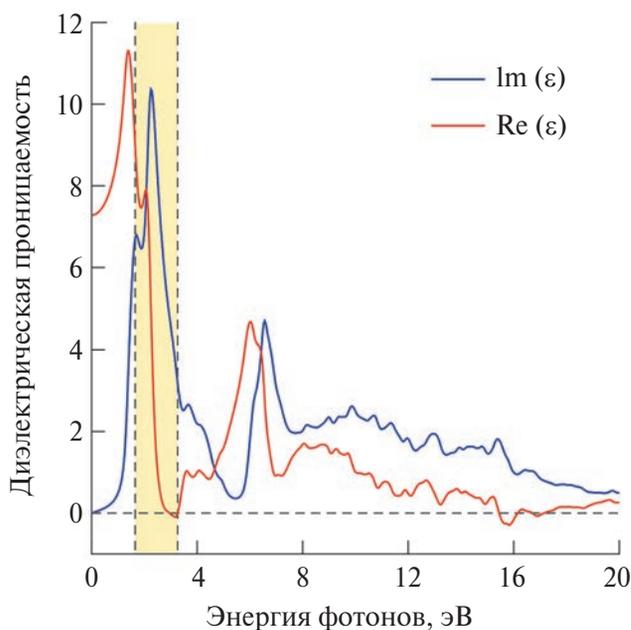


**Рис. 6.** Энергетический спектр электронов (а) и плотность электронных состояний (б) для галлий-углеродной супертетраэдрической структуры.

бор-углеродной, алюминий-углеродной и галлий-углеродной структур максимумы поглощения наблюдаются в зеленой части видимого спектра при длине волны 552 нм (2.25 эВ), 515 нм (2.41 эВ) и 499 нм (2.48 эВ) соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химические расчеты, выполненные в рамках теории функционала электронной плотности, показали, что бор-углеродная, алюминий-углеродная и галлий-углеродная супертетраэдрические структуры должны быть структурно устойчивыми. Расчетная плотность этих структур мала, причем плотность алюминий-углеродной структуры ( $0.97 \text{ г/см}^3$ ) немного меньше, а плотность бор-углеродной структуры ( $1.20 \text{ г/см}^3$ ) немного больше плотности воды. Коэффициент теплопроводности для бор-углеродной структуры при 300 К равен  $3.7 \text{ Вт/(м К)}$ , в то время как алюминий-углеродная и галлий-углеродная супертетраэдрические структуры обладают выраженными теплоизоляционными свойствами, их коэффициенты теплопроводности значительно меньше и составляют  $0.079$  и  $0.084 \text{ Вт/(м К)}$  соответственно. Наибольшей твердостью должна обладать бор-углеродная структура ( $24 \text{ ГПа}$ ), твердость двух других кристаллических структур в 4 раза меньше. Все три супертетраэдрические структуры должны быть узкозонными полупроводниками. Наименьшую ширину запрещенной зоны имеет бор-углеродная структура ( $0.65 \text{ эВ}$ ). У двух других кристаллических

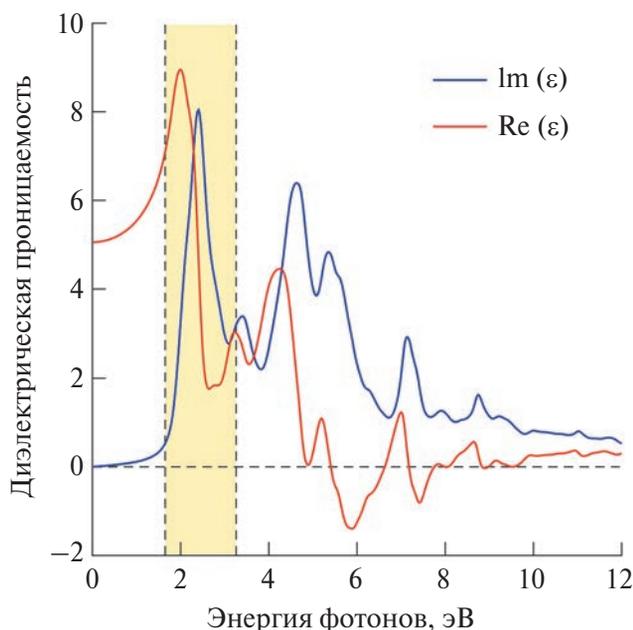


**Рис. 7.** График зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от энергии фотонов для бор-углеродной супертетраэдрической структуры.

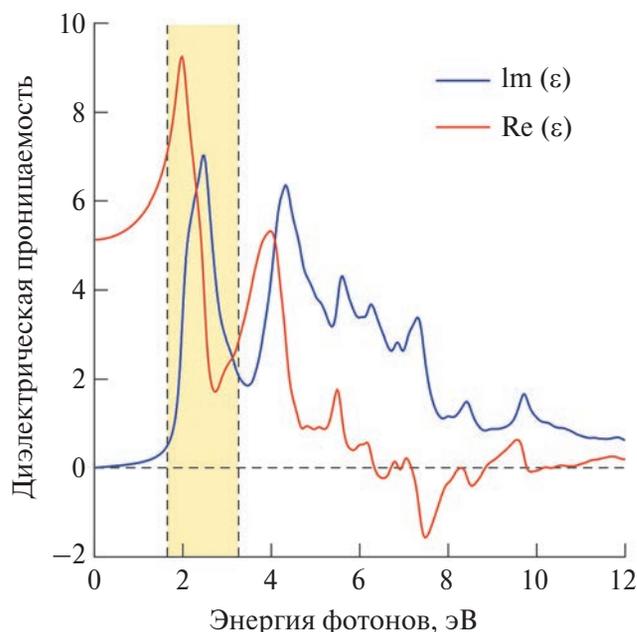
структур ширина запрещенной зоны в 3 раза больше.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).



**Рис. 8.** График зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от энергии фотонов для алюминий-углеродной супертетраэдрической структуры.



**Рис. 9.** График зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от энергии фотонов для галлий-углеродной супертетраэдрической структуры.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24050129>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Minkin V.I., Minyaev R.M.* // Russ. Chem. Rev. 1982. V. 51. P. 332. <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n04ABEH002844>
2. *Brown H.C.* The Nonclassical Ion Problem. New York: Springer, 1977. 302 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4118-5>
3. *Greenberg A., Liebman J.F.* Strained Organic Molecules. New York: Acad. Press, 1978. 406 p.
4. *Minyaev R.M., Getmanskii I.V., Minkin V.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 332. 406 p. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040123>
5. *Minyaev R.M., Popov I.A., Koval V.V. et al.* // Struct. Chem. 2015. V. 26. P. 223. <https://doi.org/10.1007/s11224-014-0540-1>
6. *Charkin O.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 615. <https://doi.org/10.1134/S0036023619050048>
7. *Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al.* // Inorganics. 2023. V. 11. P. 201. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050201>
8. *Zyubin A.S., Zyubina T.S., Dobrovol'skii Yu.A., Volokhov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 48. <https://doi.org/10.1134/S0036023616010241>
9. *Matveev E.Yu., Kubasov A.S., Nichugovskii A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 644. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600545>
10. *Burdett J.K., Lee S.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3063. <https://dx.doi.org/10.1021/ja00297a011>
11. *Johnston R.L., Hoffmann R.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 810. <https://doi.org/10.1021/ja00185a004>
12. *Minyaev R.M., Avakyan V.E.* // Dokl. Chem. 2010. V. 434. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S0012500810100010>
13. *Sheng X.-L., Yan Q.-B., Ye F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 155703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.155703>
14. *Zhang J., Wang R., Zhu X. et al.* // Nature Comm. 2017. V. 8. P. 683. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00817-9>
15. *Haunschild R., Frenking G.* // Mol. Phys. 2009. V. 107. P. 911. <http://dx.doi.org/10.1080/00268970802680505>
16. *Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Steglenko D.V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 10118. <https://doi.org/10.1002/anie.201701225>
17. *Getmanskii I.V., Koval V.V., Minyaev R.M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 22187. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07565>

18. *Getmanskii I.V., Koval V.V., Minyaev R.M. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 40. P. 1861.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.25837>
19. *Kresse G., Hafner J.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1993. V. 47. P. 558.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
20. *Kresse G., Hafner J.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1994. V. 49. P. 14251.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
21. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1996. V. 54. P. 11169.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
22. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.  
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
23. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 136406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
24. *Blöchl P.E.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1994. V. 50. P. 17953.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
25. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999. V. 59. P. 1758.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
26. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1976. V. 13. P. 5188.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
27. *Togo A., Chaput L., Tadano T., Tanaka I.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2023. V. 35. P. 353001.  
<http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/acd831>
28. *Togo A.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2023. V. 92. № 012001.  
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001>
29. *Togo A., Chaput L., Tanaka I.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. № 094306.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094306>
30. *Hill R.* // *Proc. Phys. Soc. A.* 1952. V. 65. P. 349.  
<https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
31. *Šimůnek A., Vackář J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 085501.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.085501>
32. *Liu Z.Y., Guo X., He J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 109601.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109601>
33. *Šimůnek A., Vackář J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 109602.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109602>
34. *Šimůnek A., Vackář J.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 172108.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.172108>
35. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 16, Revision C.01 / Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2019. <https://gaussian.com>
36. *Zubarev D.Yu., Boldyrev A.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 5207.  
<https://doi.org/10.1039/B804083D>
37. *Tkachenko N.V., Boldyrev A.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 9590.  
<https://doi.org/10.1039/C9CP00379G>
38. *Schaftenaar G., Noordik J.H.* // *J. Comput. Aided Mol. Des.* 2000. V. 14. P. 123.  
<https://doi.org/10.1023/A:1008193805436>
39. *Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend G.* // *J. Comput. Aided Mol. Des.* 2017. V. 31. P. 789.  
<https://doi.org/10.1007/s10822-017-0042-5>
40. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Mol. Graphics.* 1996. V. 14. P. 33.  
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
41. *POV-Ray 3.7.0 / Persistence of Vision Pty. Ltd.* Williamstown, Victoria, Australia, 2013.  
<https://www.povray.org>
42. *Momma K., Izumi F.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. P. 1272.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

## QUANTUM CHEMICAL MODELING OF SUPERTETRAHEDRAL CRYSTAL STRUCTURES CONTAINING C<sub>4</sub> AND X<sub>4</sub> (X = B, AL, Ga) TETRAHEDRA

I. V. Getmanskii<sup>a,\*</sup>, S. A. Zaitsev<sup>a</sup>, V. V. Koval<sup>a</sup>, R. M. Minyaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

\*e-mail: [ipoc-sfu@mail.ru](mailto:ipoc-sfu@mail.ru)

Using quantum chemical calculations performed within the framework of electron density functional theory, the structural, mechanical, thermal, electrical and optical properties of three new mixed-type supertetrahedral structures based on the diamond crystal lattice were studied, in which pairs of neighboring carbon atoms are replaced by a pair of tetrahedra, one of which consists of four carbon atoms, and the second of four boron, aluminum or gallium atoms. The calculations have shown that all three crystalline structures should be structurally stable and have a low density, and the density of the aluminum-carbon structure should be even lower than the density of water (0.97 g/cm<sup>3</sup>). The boron-carbon structure should have the highest hardness (24 GPa), the hardness of the other two structures should be four times lower. All three crystal structures should be narrow-gap semiconductors with a band gap of 0.65–1.87 eV.

**Keywords:** supertetrahedral structures, supertetrahedron, T-carbon, three-center bond, phonon-phonon interaction

УДК 547.514.72;547–327;546.492+544.18

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО 1,6-КЛОЗО-КАРБОРАНА (C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>)<sub>n</sub>

© 2024 г. С. А. Зайцев<sup>а,\*</sup>, Ю. И. Зайцева<sup>а</sup>, И. В. Гетманский<sup>а</sup>, Р. М. Миняев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

\*e-mail: stzaycev@srfedu.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 17.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

С помощью квантово-химических методов расчета в приближении теории функционала плотности с наложением периодических граничных условий исследована структура и свойства трехмерного кристалла, состоящего из 1,6-клозо-карборана. В результате расчета энергетического спектра фононов и электронной зонной структуры установлено, что 3D-кристалл обладает структурной устойчивостью и относится к непрямозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны ~1.44 эВ. Согласно двум методам теоретической оценки твердости, она имеет близкие значения (21.8 и 25.2 ГПа), при этом модуль Юнга равен 97.24 и 242.90 ГПа соответственно.

*Ключевые слова:* карбораны, фононный спектр, электронная зонная структура, полупроводники

DOI: 10.31857/S0044457X24050133, EDN: YEOZYV

### ВВЕДЕНИЕ

Современная наука о материалах тесно связана с поиском новых кристаллических веществ с нестандартными свойствами, например, сочетающих высокую прочность с низкой плотностью. Неотъемлемую роль здесь играет квантово-химическое моделирование, поскольку уже на этапе возникновения идеи получения нового вещества расчеты позволяют сравнительно легко и быстро оценить его устойчивость и рассчитать некоторые важнейшие свойства [1–11]. Существует отдельное направление, целью которого является работа химиков-дизайнеров с молекулами и веществами, имеющими неклассическое строение. Примером может служить теоретически предложенный китайскими учеными Т-углерод [12], который впоследствии им удалось синтезировать [13]. Его структура построена на основе решетки алмаза, где каждый атом углерода замещен на углеродный тетраэдр C<sub>4</sub>. Следуя этой идее, недавно были предложены теоретически стабильные вещества, содержащие тетраэдры алюминия, бора, галлия, а также другие их вариации [14–17]. Рекордно низкая плотность в данных молекулах совмещается с высокой прочностью и электропроводностью, как и у металлов с классическим строением решетки.

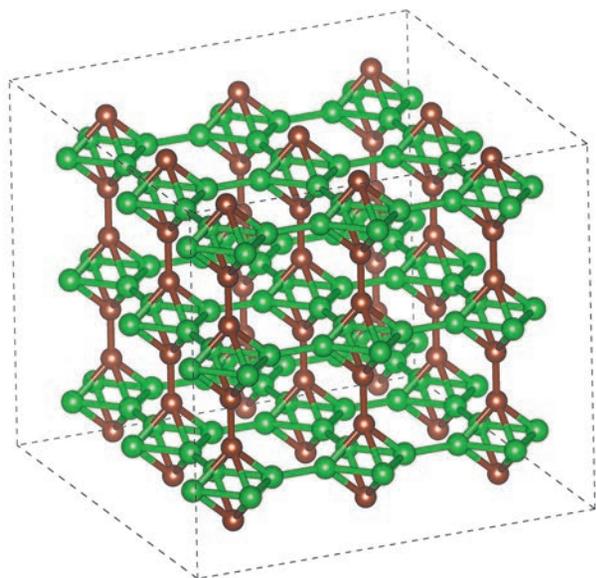
Ранее в работе [18] были опубликованы результаты компьютерного моделирования новых однослойных поверхностей на основе 1,6-клозо-карборанов. Показано, что структуры, согласно рассчитанным фононным спектрам, обладают динамической стабильностью и являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2.5 эВ.

В настоящей работе представлены результаты квантово-химического исследования нового трехмерного кристалла (рис. 1), построенного на основе 1,6-клозо-карборанов, что является продолжением нашего исследования [18].

Выбор 1,6-клозо-карборанов в качестве строительных блоков предлагаемого двумерного материала частично оправдан их многочисленными полезными техническими приложениями, в том числе нейтронно-захватной терапией и улучшением термостойкости адгезивов различных типов [19–21].

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Компьютерное моделирование проводили с помощью программ Gaussian 16 [22] и VASP [23–27]. Для оценки стабильности кристалла предварительно рассчитывали молекулярные структуры, для которых находили энергетические минимумы на поверхности потенциальной энергии. В качестве



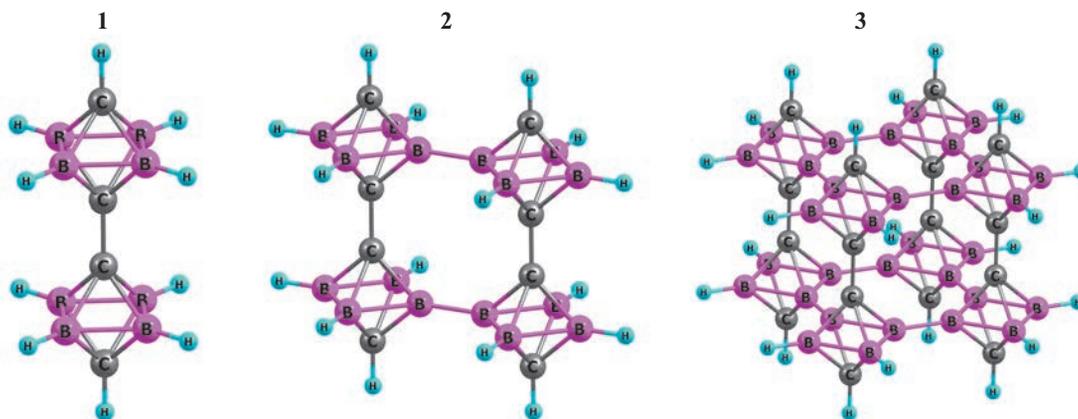
**Рис. 1.** Схематический вид суперъединицы кристалла размером  $3 \times 3 \times 3$ , состоящего из 1,6-клозо-карборанов  $C_2B_4$ . Атомы бора обозначены зеленым, атомы углерода — коричневым цветом.

обменно-корреляционного функционала электронной плотности использовали гибридный функционал B3LYP и базис 6-311++G(d, p), ключевыми словами служили Integral = UltraFine, Optimization = Tight. Природу стационарной точки определяли с помощью рассчитанной матрицы силовых констант. Программу VASP использовали для исследования трехмерного протяженного кристалла с возможностью применения периодических граничных условий. В качестве функционала электронной плотности использовали обменно-корреляционный функционал PBEsol [28],

псевдопотенциалы PAW [29, 30], где в качестве валентных электронов атомов С и В рассматривали электроны  $2s^2 2p^2$  и  $2s^2 2p^1$  соответственно. Максимальная энергия плоских волн, по которым осуществляли разложение одноэлектронных волновых функций, составляла 400 эВ. При решении уравнений Кона—Шема процесс самосогласования завершался, если при очередной итерации изменение полной энергии и каждого собственного значения гамильтониана составляло  $< 10^{-8}$  эВ. При численном нахождении интегралов по первой зоне Бриллюэна использовали сетку Монхорста—Пэка [31] размером  $15 \times 15 \times 15$ . Фононный спектр был рассчитан с помощью программы PHONOPY [32, 33]. Оценка твердости кристаллической структуры проведена двумя независимыми методами, предложенными в работах [34–39]. Изображение кубической элементарной ячейки для супертетраэдрической структуры смешанного типа получено с помощью программ Chemcraft [40] и VESTA [41].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно были рассчитаны молекулы (рис. 2) клозо-дикарборана (**1**), его димера (**2**) и тетрамера (**3**), моделирующие поведение 3D-кристалла. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее при изучении молекулы  $C_2B_4H_6$  квантово-химическим методом [42, 43] и методом электронной дифракции (МЭД) [44]. Структурные характеристики для соединений **1–3** представлены в табл. 1. Видно, что геометрические параметры имеют практически одинаковые значения как для молекул **1–3**, так и для ячейки  $(C_2B_4)_n$ .



**Рис. 2.** Молекулы дикарборана  $C_4B_8H_x$  в виде мономера **1**, его димера **2** и тетрамера **3**, рассчитанные с помощью метода DFT (B3LYP/6-311++G(d, p)).

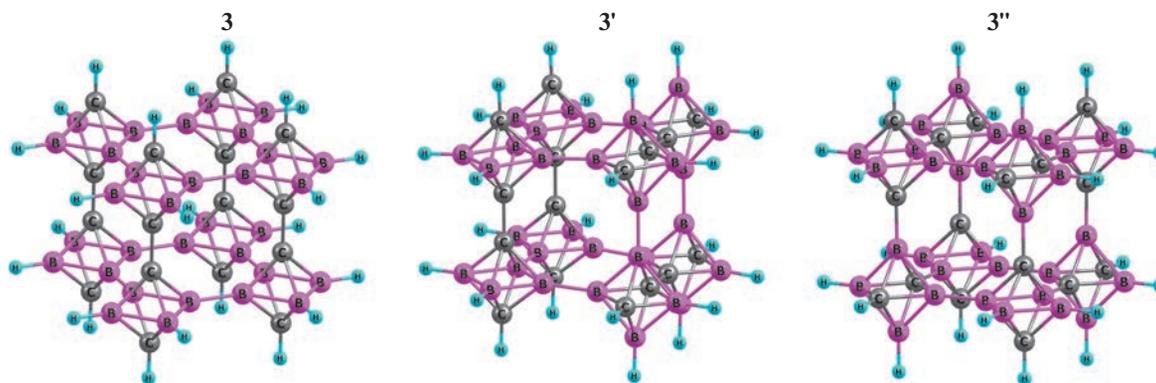


Рис. 3. Молекулы тетрамера **3** и его изомеров **3'**, **3''**, рассчитанные с помощью метода DFT (B3LYP/6-311++G(d, p)).

Таблица 1. Длины связей, минимальная гармоническая колебательная частота  $\omega_1$  и ширина запрещенной зоны для мономера **1**, димера **2**, тетрамера **3** и 3D-кристалла, рассчитанные методами DFT: B3LYP/6-311++G(d, p) и PAW PBEsol. Для сравнения указаны данные электронной дифракции для карборана  $C_2B_4H_6$  [44]

Связь	$d, \text{\AA}$				
	МЭД/ВЗЛР	мономер <b>1</b>	димер <b>2</b>	тетрамер <b>3</b>	3D-кристалл
	$C_2B_4H_6$	$C_4B_8H_x$			
C–B	1.635/1.624	1.627	1.627	1.629	1.626
B–B*	1.725/1.713	1.711	1.717	1.722	1.722
B–B**	—/—	—	1.659	1.659	1.645
C–C	—/—	1.472	1.473	1.473	1.453
C–H	1.11	1.078	1.079	1.078	—
$\omega_1, \text{cm}^{-1}$	—/379	32	24	73	Стабильно
$E_{\text{ВЗМО-НВМО}}, \text{эВ}$	—/7.67	7.25	6.13	5.30	1.95

\* Среднее значение длины связи B–B внутри октаэдра.

\*\* Длина связи B–B между октаэдрами.

Все указанные выше молекулы построены с учетом максимальной симметрии. Естественно, возможны и другие варианты построения (рис. 3), но энергетически они менее выгодны. Проверить это можно на примере рассчитанного тетрамера **3** ( $C_4B_8H_3$ )<sub>4</sub> с симметрией  $D_{4h}$ , поскольку ближайшие изомеры на его основе будут простыми ячейками соответствующих кристаллов. Тетрамер **3** содержит две плоскости *клозо*-карборанов, связанные между собой борными мостиками. Следующие найденные низкоэнергетические структуры — изомеры **3'** ( $C_{2v}$ ) и **3''** ( $C_4$ ). Остальные возможные структуры, как показывают расчеты, энергетически невыгодны и мы их не приводим.

В табл. 2 представлены геометрические параметры молекул **3**, **3'** и **3''**, а также их энергии. Энергетически **3'** менее выгоден, чем **3** (всего на ~2 ккал/моль), а **3''** еще менее выгоден, чем **3** (уже на ~49 ккал/моль). Несмотря на небольшую разницу

между **3** и **3'** кристалл на основе молекулы **3'** будет обладать меньшей симметрией и его сложнее будет получить. Поэтому молекулы **3'** и **3''** невыгодно использовать для построения кристаллических структур.

Элементарная ячейка 3D-кристалла не включает атомы водорода, построена только из *клозо*-карборанов и имеет общую формулу  $(C_2B_4)_n$ . В данном случае точечная группа кристалла соответствует симметрии  $D_{4h}$ . Кристаллическая решетка является простой тетрагональной. Примитивная элементарная ячейка содержит два атома углерода и четыре атома бора (кристаллографическая группа  $P4/mmm$ , номер группы 123). Атомы углерода занимают позиции Вайкоффа 2g с координатами (0, 0, 0.7015), а атомы бора — позиции Вайкоффа с координатами 4l (0.2984, 0, 0). Найденные нами значения параметров решетки составляют:  $a = b = 4.080$ ,  $c = 3.610 \text{ \AA}$ . Приведенные в табл. 1 геомет-

рические параметры кристалла хорошо согласуются с данными, полученными для молекул **1–3**, а также с результатами газовой электронографии для молекулы  $C_2B_4H_6$  [42–44].

На рис. 4 приведен полученный для этой кристаллической структуры фононный спектр. Отсутствие в фононном спектре мнимых частот свидетельствует о высокой структурной устойчивости данного кристалла.

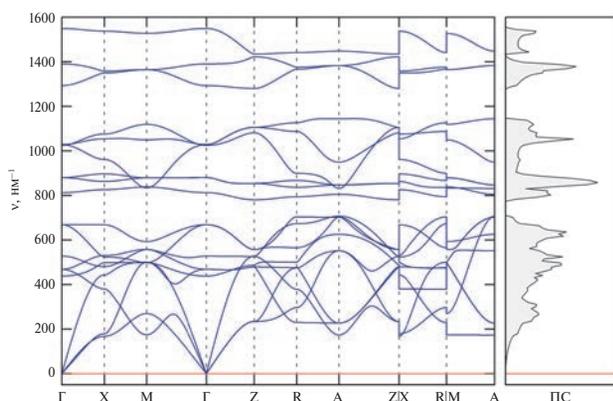
На рис. 5 приведена зонная структура энергетического спектра электронов и плотность электронных состояний 3D-кристалла. Из графиков следует, что указанный кристалл представляет собой

**Таблица 2.** Длины связей ( $l$ ), минимальная гармоническая колебательная частота  $\omega_1$ , ширина запрещенной зоны ( $E_{ВЗМО-НВМО}$ ), симметрия, относительная энергия ( $\Delta E$ , ккал/моль) молекул **3**, **3'** и **3''**, рассчитанные методом DFT (B3LYP/6-311+G(d, p))

Параметр	$d, \text{Å}$		
	тетрамер <b>3</b>	тетрамер <b>3'</b>	тетрамер <b>3''</b>
	$C_4B_8H_x$		
$l_{C-B}$	1.629/1.639	1.629/1.654	1.628/1.665
$l_{B-V}^*$	1.722	1.723	1.712
$l_{B-V}^{**}$	1.659	1.656	1.656
$l_{C-C}$	1.473	1.475	—
$l_{C-H}$	1.078	1.078	1.079
$\omega_1, \text{см}^{-1}$	73	80	79.5
$E_{ВЗМО-НВМО}, \text{эВ}$	5.30	5.70	5.95
Симметрия	$D_{4h}$	$\sim C_{2v}$	$C_4$
$\Delta E, \text{ккал/моль}$	0.0	2.1	48.7

\* Среднее значение длины связи В–В внутри октаэдра.

\*\* Длина связи В–В между октаэдрами.



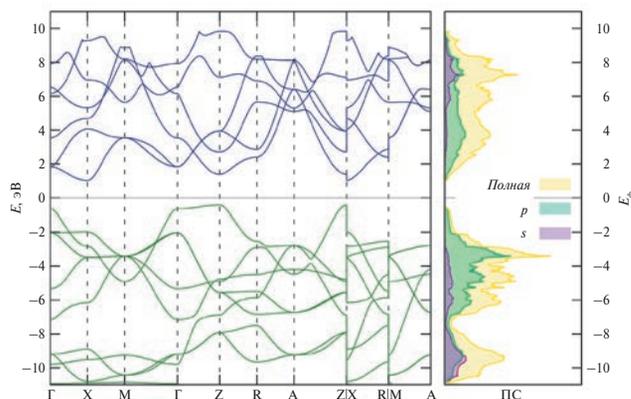
**Рис. 4.** Энергетический спектр фононов и плотность фононных состояний (ПС) для бесконечного 3D-кристалла  $(C_2B_4)_n$ .

непрямозонный полупроводник с небольшой шириной запрещенной зоны (1.44 эВ). Верх валентной зоны находится в точке Z, а низ зоны проводимости — в точке X первой зоны Бриллюэна.

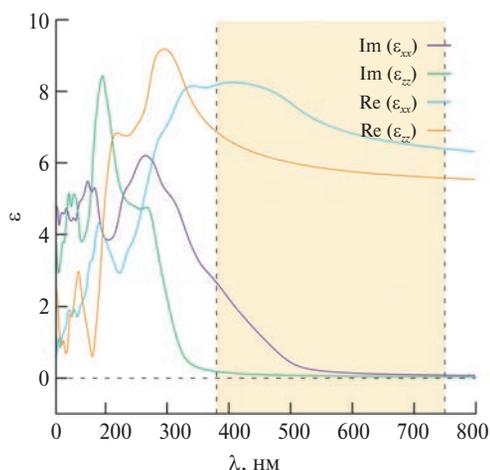
Согласно рассчитанной зависимости диэлектрической проницаемости от длины волны света, 3D-материал имеет максимумы поглощения в УФ-области (рис. 6). На рисунке выделена видимая область спектра, в которой пики не наблюдаются. Значения статической диэлектрической постоянной составляют 5.86 и 5.30 (табл. 3).

В табл. 3 приведены некоторые рассчитанные физические параметры кристалла. Значения модуля объемного сжатия ( $K$ , ГПа) и модуля сдвига ( $G$ , ГПа) рассчитывали исходя из приближения Фохт–Ройс–Хилла [45].

Плотность структуры равна  $1.88 \text{ г/см}^3$ . Модуль объемного сжатия составляет 174.68 ГПа, модуль



**Рис. 5.** Электронная зонная структура трехмерного кристалла  $(C_2B_4)_n$ , парциальные и полные электронные плотности (ПС), рассчитанные методом DFT PAW PBEsol.



**Рис. 6.** Зависимость мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) трехмерного кристалла  $(C_2B_4)_n$  от длины волны света в нм.

**Таблица 3.** Рассчитанные значения статической диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ), модули упругости ( $c_{ij}$ ) для 3D-кристалла  $(C_2B_4)_n$ 

Параметр	$\epsilon_{xx}$	$\epsilon_{zz}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$
Значение	5.86	5.30	463.89	22.66	2.51	596.55	53.67	-15.4

сдвига и модуль Юнга — 97.24 и 242.90 ГПа соответственно. Коэффициент Пуассона равен 0.2685. Твердость имеет значения 21.8 и 25.2 ГПа соответственно. Необходимо отметить, что два разных метода дают близкие оценки твердости кристалла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что трехмерный кристалл  $(C_2B_4)_n$ , построенный на основе 1,6-клозо-карборанов, имеет динамическую устойчивость и является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.44 эВ. Структура обладает плотностью 1.88 г/см<sup>3</sup> и твердостью в диапазоне 21.8–25.2 ГПа согласно разным методам теоретической оценки твердости. При облучении материала никаких пиков в видимой области спектра не зафиксировано. Материал может быть использован для приборостроения и электронных устройств.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer J., Geim A.K., Katsnelson M.I. et al. // Nature. 2007. V. 446. № 7131. P. 60. <https://doi.org/10.1038/nature05545>
2. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 15. P. 153401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.153401>
3. Zhong M., Xu D., Yu X et al. // Nano Energy. 2016. V. 28. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.031>
4. Peng B., Zhang H., Shao H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 3592. <https://doi.org/10.1039/C6TC00115G>
5. Jiang J.W., Park H.S. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4727. <https://doi.org/10.1038/ncomms5727>
6. Tkachenko N.V., Steglenko D.V., Fedik N.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 19764. <https://doi.org/10.1039/C9CP03786A>
7. Zaitsev S.A., Steglenko D.V., Minyaev R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 780. <https://doi.org/10.1134/S0036023619060172>
8. Ghiasi R., Tale R., Daneshdoost V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 753. <https://doi.org/10.1134/S003602362360003X>
9. Sarvestani R.M.J., Ahmadi R., Yousefi M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 761. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600107>
10. Neumolotov N.K., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600861>
11. Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
12. Sheng X-L., Yan Q-B., Ye F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. № 15. P. 155703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.155703>
13. Zhang J., Wang R., Zhu X. et al. // Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 683. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00817-9>
14. Getmanskii I.V., Koval V.V., Minyaev R.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 40. P. 22187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07565>
15. Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Steglenko D.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 34. P. 10118. <https://doi.org/10.1002/anie.201701225>
16. Getmanskii I.V., Minyaev R.M., Koval V.V. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 2. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.021>
17. Getmanskii I.V., Koval V.V., Boldyrev A.I. et al. // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. № 20. P. 1861. <https://doi.org/10.1002/jcc.25837>
18. Steglenko D.V., Zaitsev S.A., Minyaev R.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 1031. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080163>
19. Genady A.R. // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.02.037>
20. Sharapov V.M., Mirnov S.V., Grashin S.A. et al. // J. Nucl. Mater. 1995. V. 220. P. 730. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00575-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00575-3)
21. Мещеряков А.И., Акулина Д.К., Батанов Г.М. и др. // Физика плазмы. 2005. Т. 31. С. 496.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2016.

23. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
24. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 20. P. 14251. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
25. Kresse G., Furthmuller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
26. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
27. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
28. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 13. P. 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
29. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 50. № 24. P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
30. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
31. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
32. Togo A., Chaput L., Tadano T. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 9. P. 094306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094306>
33. Togo A. // J. Phys. Soc. Jpn. 2023. V. 92. P. 012001. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001>
34. Šimůnek A., Vackář J. // J. Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 085501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.085501>
35. Liu Z.Y., Guo X., He J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 109601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109601>
36. Šimůnek A., Vackář J.A. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 109602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.109602>
37. Šimůnek A., Vackář J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 172108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.172108>
38. Li K.Y., Wang X.T., Zhang F.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 100. P. 235504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.235504>
39. Li K.Y., Xue D.F. // Chin. Sci. Bull. 2009. V. 54. P. 131. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0550-8>
40. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 654. <https://www.chemcraftprog.com>
41. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
42. McKee M.L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 3. P. 879. <https://doi.org/10.1021/ja00029a012>
43. Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribova T.N. et al. // Mendeleev Commun. 2001. V. 11. № 4. P. 132. <https://doi.org/10.1070/MC2001v011n04ABEH001475>
44. Mastyukov V.S., Dorofeeva O.V., Vilkov L.V. et al. // J. Chem. Soc. 1973. № 8. P. 276. <https://doi.org/10.1039/C39730000276>
45. Hill R. // Proc. Phys. Soc. 1952. V. 65. № 5. P. 349. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>

## COMPUTER SIMULATION OF THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF CRYSTALLINE 1,6-CLOSO-CARBORANE (C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>)<sub>n</sub>

S. A. Zaitsev, Yu. I. Zaitseva, I. V. Getmanskiy, R. M. Minyaev

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*\*e-mail: stzaycev@sfned.ru*

The structure and properties of a three-dimensional crystal consisting of 1,6-closo-carborane have been studied using quantum chemical methods with calculations in the approximation of functional density theory and the imposition of periodic boundary conditions. Calculations of the phonon energy spectrum and electronic band structure showed that the 3D crystal is structurally stable and belongs to an indirect gap semiconductor with a band gap of ~1.44 eV. The calculated parameters of mechanical properties showed that the hardness has the same values (21.8 GPa and 25.2 GPa) according to each method of theoretical evaluation of hardness, Young's modulus is equal to 97.24 GPa and 242.90 GPa, respectively.

*Keywords:* carboranes, phonon spectrum, electronic band structure, semiconductors

УДК 539.149

## СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. Е. П. Дьячков<sup>a</sup>, В. Б. Меринов<sup>b,c</sup>, П. Н. Дьячков<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>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.01.2024 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 01.02.2024 г.

Методом цилиндрических волн изучены зависимости электронного строения от хиральности одностенных SiGe-нанотрубок. Установлено, что все нанотрубки обладают полупроводниковым типом зонной структуры с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 0.35$  эВ, что отличает их от углеродных, кремниевых или германиевых аналогов, которые в зависимости от хиральности обладают полупроводниковыми, полуметаллическими или металлическими свойствами. Это различие обусловлено полярностью химической связи Si–Ge и, как следствие, влиянием антисимметричной компоненты электронного потенциала на зонную структуру соединений. Валентная зона шириной  $\sim 12$  эВ включает в себя внутреннюю полосу преимущественно *s*-электронов шириной 2 эВ и расположенную выше полосу *p*-электронов шириной 8 эВ. Энергии спин-орбитальных щелей краев валентной зоны и зоны проводимости существенно различаются: для нехиральных нанотрубок они равны нескольким десяткам мэВ, а хиральных — нескольким мэВ. С помощью механического воздействия, например скручивания нанотрубки вокруг ее оси или одноосной деформации, можно управлять энергией спин-орбитальных щелей, что может найти применение в спинтронике для управления спиновым транспортом в нанотрубках.

**Ключевые слова:** нанотрубки SiGe, электронное строение, спиновые свойства, моделирование

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050145, **EDN:** YENDVL

## ВВЕДЕНИЕ

Кремний и германий играют исключительно важную роль в создании элементов микроэлектроники. По-видимому, и наноструктуры из этих элементов будут иметь большое прикладное значение в нанoeлектронике. В композитных кремний-германиевых материалах могут сочетаться и усиливаться некоторые преимущества составляющих их компонентов, поэтому исследование свойств кремний-германиевых наноматериалов вызывает заметный интерес. С помощью одностадийной твердофазной реакции в работе [1] синтезирован нанокомпозит Si/Ge в виде взаимопроникающих наночастиц Si и Ge и отмечены его высокие электрохимические характеристики. Получены массивы наностержней SiGe и установлена возможность их использования как материалов для электродов литий-ионных аккумуляторов [2]. Для аналогичного применения в литиевых аккумуляторах разработан материал в виде германиевых нанопроводов с кремниевыми ответвлениями [3]. По данным работы [4], благодаря уникальным структурным особенностям и оптимальному составу улучшенные характеристики

хранения лития демонстрируют кристаллические нанотрубки SiGe и полые частицы сплава SiGe, синтезированные электролитическим методом в расплавленных солях.

В последнее время с помощью кластерных и зонных моделей в рамках классической молекулярной динамики и квантово-химических *ab initio* расчетов методом сильной связи и теории функционала плотности исследовано строение, стабильность и электронные свойства кремниевых, германиевых и SiGe-нанотрубок. Зонные расчеты неограниченных по длине нанотрубок Si и Ge, выполненные из первых принципов методом сильной связи и функционала плотности с оптимизацией структуры нанотрубок, показали, что определенные трубчатые наноструктуры, образованные этими элементами стабильны, а их электронные свойства чувствительны к геометрии нанотрубок [5, 6]. С помощью аналогичных расчетов в работе [7] определены кривые поглощения, плотности состояний, электронные дисперсионные кривые, геометрия и энергии образования нанотрубок SiGe нескольких типов: “кресло”, “зигзаг” и хиральных. Показано, что они являются полупроводниковыми матери-

алами с прямой или непрямо́й запрещенной зоной в зависимости от размера, структуры и диаметра трубок и потенциально возможно их успешное применение в термоэлектрике, фотовольтаике и наноэлектронике.

В работе [8] существование и стабильность одностенных SiGe-нанотрубок в конфигурации “кресло” подтверждены также с помощью кластерных моделей с оборванными связями, насыщенными атомами водорода, и оптимизацией геометрии без ограничений симметрии. С использованием метода *ab initio* и классического молекулярно-динамического моделирования исследованы структура, энергетика и термическое поведение нанотрубок SiGe в кресельной и зигзагообразной структурах и установлено, что нанотрубки большого диаметра более стабильны, чем нанотрубки малого диаметра. Предсказано, что в процессе плавления нанотрубок SiGe сначала происходят структурные превращения от исходных нанотрубок к компактным нанопроводам, которые при более высокой температуре преобразуются в агломератные структуры [9].

Энергетика и электронные свойства кремниевых, германиевых и SiGe-нанотрубок малого диаметра изучали также из первых принципов с помощью метода псевдопотенциала [10]. По результатам расчетов отмечена возможность использования нанотрубок SiGe в качестве высокоэффективных термоэлектрических материалов. Термоэлектрические свойства двух нанотрубок SiGe исследованы путем сочетания теории функционала плотности, теории переноса Больцмана и молекулярно-динамического моделирования [11]. Установлено, что рассчитанные коэффициенты Зеебека и времена релаксации SiGe-нанотрубок значительно больше, чем у объемных термоэлектрических материалов.

Механические свойства SiGe-нанотрубок, включая расчеты модулей Юнга, изучали методами молекулярно-динамического моделирования в зависимости от их хиральности и размера, температуры, а также от влияния вакансий и дефектов Стоуна–Уэйлса [12]. Установлено, что с увеличением радиуса трубок модуль Юнга убывает, а деформация разрушения и напряжение разрушения возрастают. Переход к SiGe-нанотрубкам с двойными и тройными стенками демонстрирует более высокие параметры разрушения и рост модуля Юнга за счет увеличения числа стенок нанотрубки.

Некоторые сведения о зонной структуре SiGe-нанотрубок известны из предыдущих качественных

моделей и *ab initio* расчетов. Эти вычисления, однако, были выполнены с помощью нерелятивистских подходов в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием с учетом трансляционной симметрии, но без учета винтовой и вращательной симметрии нанотрубок. Вместе с тем сейчас формируется и быстро развивается спинтроника — область исследований, тесно связанная с переносом спина электронов и созданием в материалах токов с заданными спинами, что имеет исключительно важное фундаментальное и прикладное значение и стимулирует изучение их спиновых свойств [13–19].

Цель настоящей работы — теоретическое исследование электронного строения и спиновых состояний в SiGe-нанотрубках. Использован релятивистский метод симметризованных линейных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ). С использованием техники ЛПЦВ в предыдущих работах нами были рассчитаны электронные и спиновые свойства углеродных, кремниевых, золотых и платиновых нанотрубок, в том числе хиральных [20–23]. В хиральных системах образуются хиральные спиновые токи, когда перемещающиеся в материале спины также хиральны, что используют для фильтрации спинов, индуцированной хиральностью спиновой селективности электрических и оптических свойств материала, спин-зависимой передачи заряда и информации [14–17].

## МЕТОД РАСЧЕТА

В методе ЛПЦВ применяется записанный с использованием единиц Ридберга двухкомпонентный релятивистский гамильтониан:

$$H = -\Delta + V(r) + (1/c^2)\sigma \cdot [(\nabla V(r)p)]. \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают нерелятивистскую ( $H_0$ ) часть гамильтониана, а последнее слагаемое представляет собой вклад спин-орбитальной связи  $H_{S-O}$ , где  $c$  — скорость света,  $\sigma$  — матрица Паули и  $p$  — импульс электрона. Для потенциала  $V(r)$  нами использована модель атомных сфер (маффин-тин потенциал) и слейтеровское  $\rho^{1/3}$ -приближение локальной электронной плотности для обменного взаимодействия, которые обычно применяют в стандартной теории линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [24–26] для объемных твердых тел, а метод ЛПЦВ — это распространение метода ЛППВ на системы с новой (цилиндрической) геометрией и новыми граничными условиями. Все свойства симметрии нанотрубок учтены нами при построении гамильтониана и ба-

зисных функций, благодаря чему элементарные ячейки SiGe-нанотрубок сводятся к двум соседним атомам Si и Ge, а не к сотням атомов, как это имеет место при учете только трансляционной симметрии [7]. На первом этапе вычисляются собственные функции  $\Psi_{\lambda 0}$  и собственные энергии  $E_{\lambda 0}$  нерелятивистской ( $H_0$ ) части гамильтониана (1). Затем базис удваивается за счет включения в него спиновых функций  $\Psi_{\lambda 0\chi}$ , где  $\chi = \alpha$  или  $\beta$  – спиновые функции для электронов со спинами  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ , и вычисляются матричные элементы  $H_{S-O}$  в спин-зависимом базисном наборе. Явные формулы для базисных функций и вековых уравнений для нерелятивистской [27] и релятивистской [28] версий метода ЛПЦВ приведены в оригинальных статьях [27, 28] и в недавней монографии [29]. Наконец, энергии и волновые функции гамильтониана (1) определяются диагонализацией векового уравнения. Согласно методу ЛПЦВ, зонная структура нанотрубки определяется движением свободных электронов в межатомном пространстве в цилиндрическом слое нанотрубки и рассеянием электронов на атомных сферах.

Для расчета нанотрубки  $(n_1, n_2)$  SiGe требуется задать информацию о ее геометрии. Нанотрубки имеют вид цилиндрических поверхностей, покрытых шестиугольниками  $\text{Si}_3\text{Ge}_3$  (рис. 1) с межатомными расстояниями  $d_{\text{Si-Ge}} = 2.37 \text{ \AA}$ , как это установлено расчетным путем в работе [7]. Радиусы атомных (маффин-тин) сфер  $R_{\text{Ge}} = 1.26 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{Si}} = 1.11 \text{ \AA}$  выбирали стандартным образом, т.е. так, чтобы величины этих радиусов были пропорциональны эмпирическим атомным радиусам и сумма  $R_{\text{Ge}} + R_{\text{Si}}$  совпадала с длиной связи  $d_{\text{Si-Ge}}$ . Нанотрубки могут различаться диаметром, ориентацией шестиугольников относительно оси трубки и, наконец, хиральностью, когда один энантиомер имеет правую, а другой – левую винтовую ось. Ориентацию гексагональных ячеек относительно оси трубки обычно описывают двумя целыми неотрицательными числами  $(n_1, n_2)$ , где  $n_1 > 0$  и  $0 \leq n_2 \leq n_1$ ; это подробно изложено в работе [30] на примере углеродных нанотрубок. Нехиральными оказываются нанотрубки  $(n, n)$  с равными значениями индексов  $n_1 = n_2 = n$ , обычно называемые трубками типа “кресло”, а также нанотрубки  $(n, 0)$  типа “зигзаг” с нулевым значением индекса  $n_2$  и  $n_1 = n$ . Они обладают вращательной осью симметрии  $n$ -го порядка: седьмого и двенадцатого для обсуждаемых ниже трубок  $(7, 7)$  и  $(12, 12)$ . Если  $n_1 \neq n_2$  и  $n_2$  отличается от нуля, то нанотрубка  $(n_1, n_2)$  оказывается хиральной. При этом она обладает

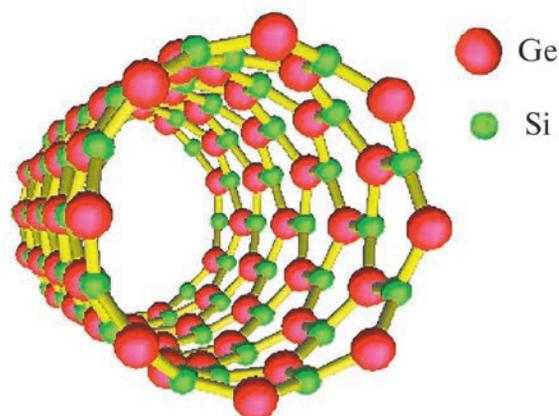


Рис. 1. Строение типичной нанотрубки SiGe.

вращательной осью симметрии  $C_n$ , где  $n$  – наибольший общий делитель  $n_1$  и  $n_2$ , и винтовой  $S(h, \omega)$  симметрией в виде повторяющихся операций сдвига на величину:

$$h = \frac{3nd_{\text{Si-Ge}}}{2(n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2)^{1/2}} \quad (2)$$

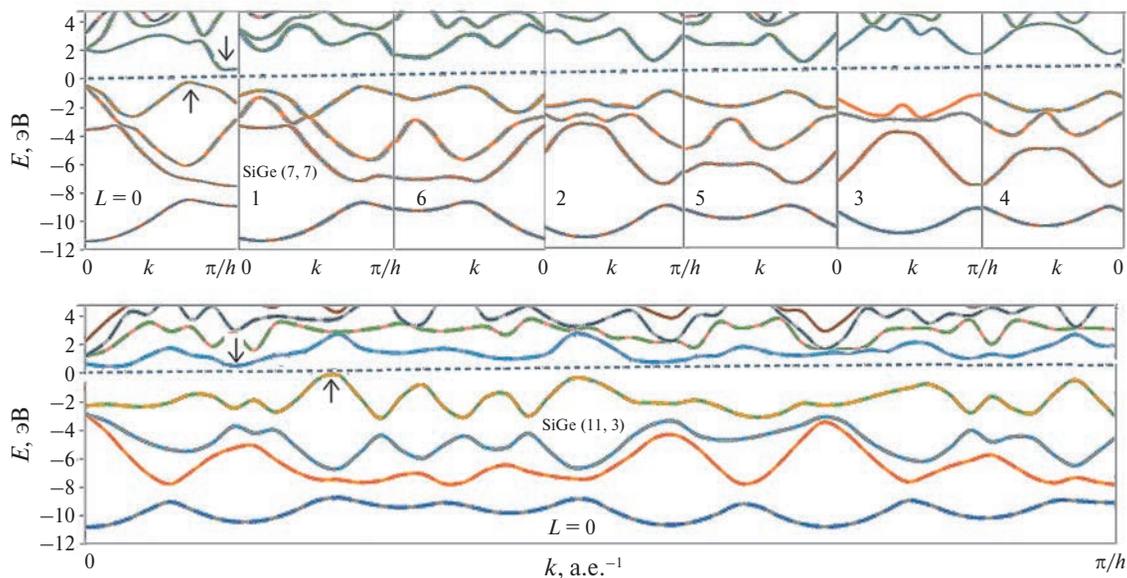
вдоль оси  $z$  цилиндра с одновременным поворотом на угол

$$\omega = \pm 2\pi \frac{p_1n_1 + p_2n_2 + (p_2n_1 + p_1n_2)/2}{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2} \quad (3)$$

вдоль этой оси. Положительные и отрицательные знаки  $\omega$  для хиральных нанотрубок соответствуют трубкам с положительной (правой) и отрицательной (левой) спиральностью. (Здесь целые числа  $p_1$  и  $p_2$  находятся из уравнения  $p_2n_1 - p_1n_2 = n$ ). Неэмпирические расчеты геометрии нанотрубок SiGe показали, что они обладают слабогфрированной структурой, когда радиусы цилиндрических поверхностей, образованных атомами Si и Ge, различаются на  $\Delta R \sim 0.3 \text{ \AA}$ , так что атомы Ge слегка смещены внутрь цилиндрического слоя, а атомы Si – наружу [7]. В качестве конкретных соединений в данной работе выбраны две нехиральные нанотрубки SiGe  $((7, 7)$  и  $(12, 12))$  с геометриями “кресло” и “зигзаг” и три хиральные системы SiGe:  $(10, 4)$ ,  $(9, 6)$  и  $(11, 3)$ . Эти нанотрубки имеют близкие радиусы  $(7.5\text{--}8.5 \text{ \AA})$ , но резко различающиеся значения угла хиральности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полные зонные структуры нанотрубок SiGe (нехиральной  $(7, 7)$  и хиральной  $(11, 3)$ ) представлены на рис. 2 в схеме повторяющихся зон, согласно которой собственные состояния соединений зависят



**Рис. 2.** Зонные структуры нехиральной (7, 7) и хиральной (11, 3) нанотрубок SiGe. Стрелками показано положение краев зон. Результаты приведены для положительных значений  $k$ , так как дисперсионные энергетические уровни симметричны относительно замены знака волнового вектора ( $E(-k) = E(k)$ ) без учета спин-орбитальных щелей, которые неразличимы при таком масштабе энергии.

от волнового вектора  $-\pi/h \leq k \leq \pi/h$  и вращательного квантового числа  $0 \leq L \leq n - 1$  [27, 29]. Учет всех свойств симметрии нанотрубок и сведение элементарной ячейки к двум атомам с восемью валентными электронами позволяют в пренебрежении спин-орбитальными щелями представить электронное строение соединений в виде четырех дважды заполненных дисперсионных кривых валентной зоны, отделенных оптической щелью от зоны проводимости. Во всех случаях ширина валентной зоны равна  $\sim 12$  эВ и включает в себя внутреннюю полосу преимущественно  $s$ -электронов атомов Si и Ge шириной 2 эВ и расположенную выше полосу из трех дисперсионных кривых  $p$ -электронов шириной  $\sim 8$  эВ. Согласно предыдущим расчетам неэмпирическим методом сильной связи [7], все нанотрубки, независимо от геометрии, обладают полупроводниковым типом зонной структуры с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 0.35 \pm 0.02$  эВ. В этом существенное отличие SiGe-нанотрубок от углеродных, кремниевых или германиевых аналогов, которые в зависимости от хиральности обладают полупроводниковыми, полуметаллическими или металлическими свойствами. Это различие обусловлено полярностью химической связи Si–Ge и, как следствие, влиянием антисимметричной компоненты электронного потенциала на зонную структуру, которая приводит к расталкиванию симметричных связывающих и антисимметричных разрыхляющих занятых и вакантных электронных состоя-

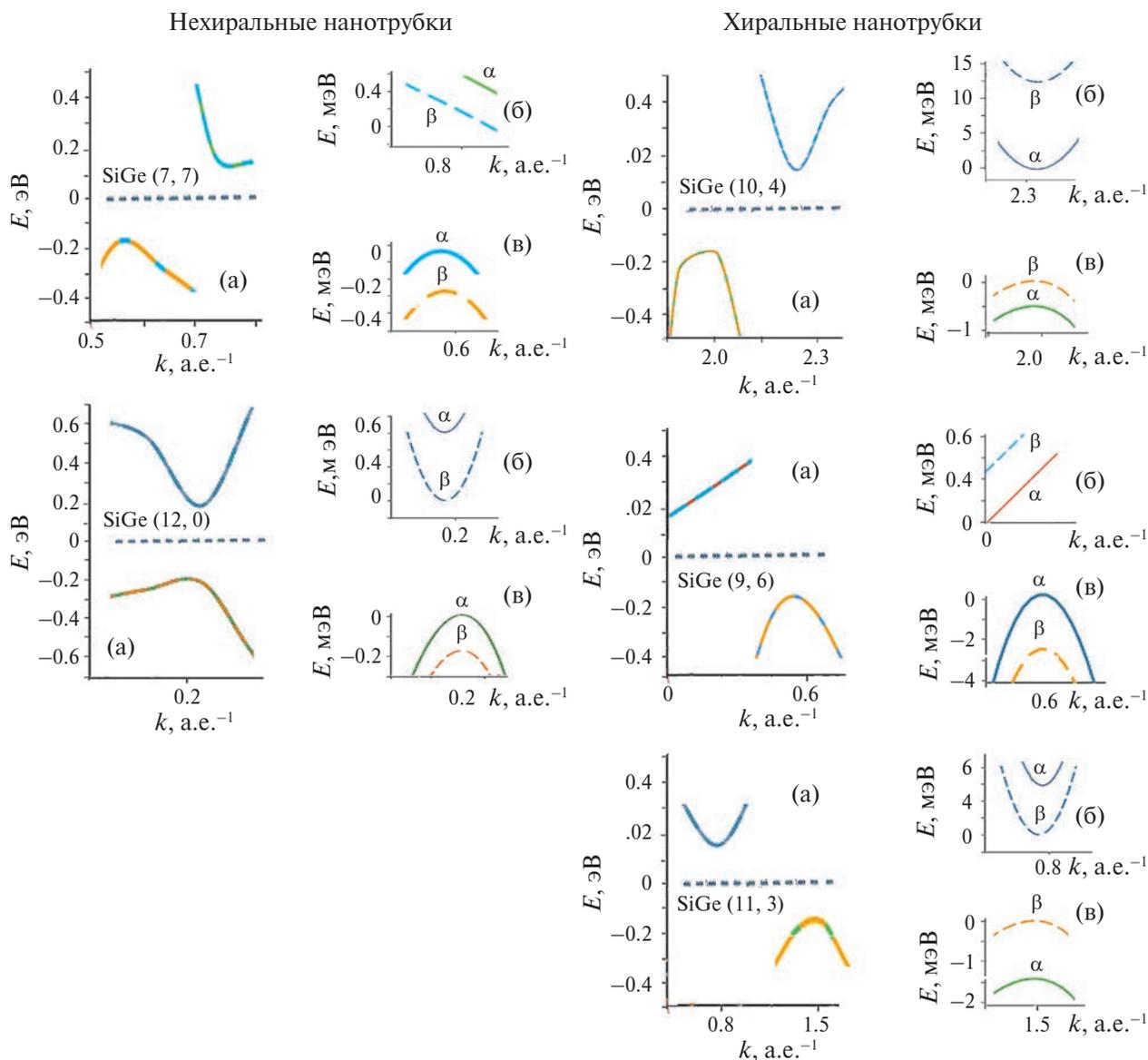
ний. Большая устойчивость величин  $E_g$  по отношению к вариациям структуры нанотрубок может быть полезна с точки зрения их использования в наноэлектронике, так как должна облегчать получение полупроводниковых нанопроводов с надежно воспроизводимыми характеристиками.

На рис. 3 для положительных значений волнового вектора  $k$  в увеличенном масштабе показаны эффекты спин-орбитального расщепления уровней, расположенных вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости для нехиральных и правовинтовых нанотрубок SiGe. При  $k > 0$  спин вверх ( $\alpha$ ) соответствует случаю, когда векторы хиральности, электронного потока и спина ориентированы параллельно в направлении  $z > 0$ , а спин вниз ( $\beta$ ), когда он ориентирован в направлении  $z < 0$ , т. е. противоположно векторам хиральности и потока электронов. Для отрицательных значений  $k$  соответствующие дисперсионные кривые получаются из этого рисунка следующим образом: при изменении знака  $k$  для нехиральных трубок из-за инверсионной симметрии сохраняется как энергия, так и спиновая поляризация:

$$E_\chi(k) = E_\chi(-k), \quad (4)$$

а для хиральных нанотрубок энергия электронов остается прежней, но поляризация спина меняется на противоположную.

$$E_\alpha(-k) = E_\beta(k), E_\beta(-k) = E_\alpha(k). \quad (5)$$



**Рис. 3.** Электронные уровни нанотрубок в области краев валентной зоны и зоны проводимости. Общий вид (а), дно зоны проводимости (б) и потолок валентной зоны (в). Для хиральных нанотрубок приведенные диаграммы соответствуют трубкам правой винтовой спирали.  $k$ , а.е.<sup>-1</sup>.

В результате спин-орбитальное взаимодействие проявляется по-разному в нанотрубках разной спирали. Например, в нехиральных нанотрубках (7, 7) и (12, 0) минимальная энергетическая щель соответствует переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  между валентной зоной и зоной проводимости при соответствующих положительных и отрицательных значениях  $k$  (например, при  $|k| \sim \pm 0.2$  а.е.<sup>-1</sup> для трубки (12, 0)). В результате, согласно (4), перенос  $\alpha$ -электронов из верха валентной зоны должен совпадать в направлениях  $z > 0$  и  $z < 0$ . То же самое должно быть справедливо и для  $\beta$ -электронов дна зоны проводимости этих нехиральных нанотрубок.

Для хиральных нанотрубок уравнения (5) определяют зависимость направления потока электронов вдоль оси трубок от ориентации спинов. В качестве примера рассмотрим правовинтовую нанотрубку (9, 6). При  $k > 0$  верх валентной зоны и дно зоны проводимости образованы электронами со спином  $\alpha$ , поэтому перенос электронов с этим спином будет преобладать в направлении  $z > 0$  под действием электрического напряжения  $U$  соответствующего знака. Согласно уравнению (5) при  $k < 0$  граничные состояния зон образованы электронами со спинами  $\beta$ . Если теперь изменить знак напряжения  $U$  на  $-U$  и тем самым изменить

направление потока электронов, то будет преобладать перенос электронов с  $\beta$ -спинами в направлении  $-z$ . Этот эффект является примером так называемой индуцированной хиральностью спиновой селективности, которая является предметом исследований в последние годы [13–19]. Для праввинтовой нанотрубки (11, 3) минимальная энергия электронного возбуждения соответствует переходу  $\beta \rightarrow \beta$  без переворота электронного спина, и с помощью этой трубки можно реализовать преимущественный транспорт  $\beta$ -электронов в положительном направлении оси и  $\alpha$ -электронов в противоположном направлении. В праввинтовой нанотрубке (10, 4) с минимальной щелью  $\beta \rightarrow \alpha$  положительное направление переноса благоприятствует транспорту электронов со спином  $\beta$  верха валентной зоны и электронов со спином  $\alpha$  внизу зоны проводимости.

Энергии спин-орбитальных щелей  $E_{v,SO}$  и  $E_{c,SO}$  краев валентной зоны и зоны проводимости заметно различаются для нехиральных и хиральных нанотрубок. В первом случае  $E_{v,SO}$  и  $E_{c,SO}$  составляют несколько десятых мэВ, а во втором – несколько мэВ, максимально  $E_{v,SO} = 12.8$  мэВ для трубки (10, 4) (табл. 1). Механически воздействуя на нанотрубку, например, скручивая ее вокруг цилиндрической оси в положительном или отрицательном направлении, растягивая или сжимая ее вдоль оси, можно изменять энергии спин-орбитальных щелей, что важно для управления спиновым транспортом в трубках и создания элементов наноспинтроники и наноэлектромеханики. В нехиральных нанотрубках (7, 7) и (12, 12) крутильная деформация представляет собой низкосимметричное возмущение, величина которого не зависит от знака деформации. Расчеты показывают, что крутильная деформация на угол 1 град/Å в положительном или отрицательном направлении приводит к увеличению щелей  $E_{v,SO}$  и  $E_{c,SO}$  в трубках (7, 7) и (12, 0) максимально на 1 мэВ. Отклик спин-орбитальных щелей хиральных трубок, очевидно, зависит от знака деформации и является более сильным, как видно из численных данных. Максимальным откликом на крутильные деформации является уменьшение  $E_{c,SO}$  на 7 мэВ для трубки (10, 4) при ее закручивании на угол  $\Delta\omega = 1$  град/Å в направлении хиральности праввинтовой системы и увеличение  $E_{v,SO}$  от 0.33 до 14.76 мэВ при закручивании трубки (9, 6) в противоположном направлении на угол  $\Delta\omega = -1$  град/Å. Осевые деформации не меняют хиральности нанотрубок и вызывают более слабое возмущение спиновых состояний краев зон по сравнению с эффектами крутильных деформаций. Типичные изменения

энергии спиновых щелей краев зон при изменении длины нанотрубок на  $\pm 1\%$  лежат в пределах 1 мэВ.

Наконец, отметим, что диаграммы, представленные на рис. 3 для праввинтовых хиральных нанотрубок, легко трансформируются в зонные

**Таблица 1.** Энергии спин-орбитальных расщеплений краев валентной зоны  $E_{v,SO}$  и зоны проводимости  $E_{c,SO}$  для равновесной геометрии нанотрубок с величинами  $h$  и  $\omega$ , рассчитанными по формулам (2) и (3), а также для нанотрубок, дополнительно подвергнутых торсионным деформациям на угол  $\Delta\omega = \pm 1$  град/Å в положительном и отрицательном направлениях и растяжению или сжатию вдоль оси  $z$  на 1%, т. е. на  $\Delta h = \pm 0.01h$  Å

$h, \omega$ (2, 3) или $\Delta h, \text{Å}$ и $\Delta\omega, \text{град/Å}$	$E_{v,SO}$ , мэВ	$E_{c,SO}$ , мэВ
Нанотрубка (7, 7)		
$\omega, h$	0.13	0.02
$+\Delta\omega$	0.50	0.97
$-\Delta\omega$	0.50	0.97
$+\Delta h$	0.45	0.89
$-\Delta h$	0.24	0.82
Нанотрубка (12, 0)		
$\omega, h$	0.18	0.57
$+\Delta\omega$	0.14	1.26
$-\Delta\omega$	0.14	1.26
$+\Delta h$	0.22	0.53
$-\Delta h$	0.20	0.60
Нанотрубка (10, 4)		
$\omega, h$	0.63	12.81
$+\Delta\omega$	0.98	5.59
$-\Delta\omega$	1.91	6.07
$+\Delta h$	0.41	12.46
$-\Delta h$	0.46	11.37
Нанотрубка (9, 6)		
$\omega, h$	0.33	0.44
$+\Delta\omega$	5.38	0.24
$-\Delta\omega$	14.76	0.38
$+\Delta h$	1.78	0.59
$-\Delta h$	0.48	0.75
Нанотрубка (11, 3)		
$\omega, h$	1.45	4.76
$+\Delta\omega$	1.11	3.04
$-\Delta\omega$	1.70	4.43
$+\Delta h$	1.11	5.80
$-\Delta h$	1.54	4.86

структуры трубок с левовинтовой спиральностью. Для этого достаточно на рис. 3 изменить направления спинов  $\alpha$  и  $\beta$  дисперсионных кривых:  $E_{\alpha}(k)|_{lh} = E_{\beta}(k)|_{rh}$  и  $E_{\beta}(k)|_{lh} = E_{\alpha}(k)|_{rh}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одностенные кремний-германиевые нанотрубки представляют собой полупроводники с минимальными оптическими щелями, практически не зависящими от хиральности трубок. Спин-орбитальное расщепление краев валентной зоны и зоны проводимости составляет несколько десятых мэВ в нехиральных нанотрубках и может превышать 10 мэВ в хиральных материалах. Энергии спин-орбитальных щелей и спиновые свойства нанотрубок сильно чувствительны к крутильным и осевым деформациям, что можно использовать для управления спиновым транспортом в нанотрубках.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00037), <https://rscf.ru/project/24-23-00037/>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin N., Wang L., Zhou J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 11199. <https://doi.org/10.1039/C5TA02216A>
2. Yu Y., Yue C., Sun S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 5884. <https://doi.org/10.1021/am500782b>
3. Kennedy T., Bezuidenhout M., Palaniappan K. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 7456. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02528>
4. Xiao W., Zhou J., Yu L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7427. <https://doi.org/10.1002/anie.201602653>
5. Seifert G., Kohler T., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. 2001. V. 119. P. 653. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00309-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00309-X)
6. Fagan S.B., Baierle R.J., Mota R. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9994>
7. Herrera-Carbajal A., Rodriguez-Lugo V., Hernandez-Avila J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 13075. <https://doi.org/10.1039/D1CP00519G>
8. Rathi S.J., Ray A.K. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 466. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.10.031>
9. Liu X., Cheng D., Cao D. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 315705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/31/315705>
10. Pan L., Liu H., Wen Y. et al. // J. Comput. Theor. Nanosci. 2010. V. 7. P. 1935. <https://doi.org/10.1166/jctn.2010.1563>
11. Wei J., Liu H.J., Tan X.J. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 53037. <https://doi.org/10.1039/C4RA07320G>
12. Dadrasi A., Albooyeh A., Mashhadzadeh A.H. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 498. P. 143867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143867>
13. Yang S.H. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 120502. <https://doi.org/10.1063/1.5144921>
14. Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al. // Nature Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
15. Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478. <https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
16. Naaman R., Waldeck D.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
17. Manchon H., Koo H.C., Nitta J. et al. // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 871. <https://doi.org/10.1038/nmat4360>
18. Koo H.C., Kim S.B., Kim H. et al. // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2002117. <https://doi.org/10.1002/adma.202002117>
19. Bercioux D., Lucignano P. // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 106001. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
20. D'yachkov P.N., D'yachkov E.P. // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 120. P. 173101. <https://doi.org/10.1063/5.0086902>
21. D'yachkov P.N., Lomakin N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 4. P. 492. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602823>
22. D'yachkov E.P., Lomakin N.A., D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 7. P. 855. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600867>
23. D'yachkov P.N., D'yachkov E.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 10. P. 1446. <https://doi.org/10.1134/S0036023623601897>
24. Slater J.C. // Phys. Rev. 1937. V. 10. P. 846. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
25. Andersen O.K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 864. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
26. Koelling D.D., Arman G.O. // J. Phys. F: Metal Physics. 1975. V. 5. P. 2041. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/016>

27. D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 19541. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.19541>
28. D'yachkov P.N., Makaev D.V. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316. <https://doi.org/10.1002/qua.25030>
29. D'yachkov P.N. Quantum chemistry of nanotubes: electronic cylindrical Waves. London: CRC Press, 2019. 212 p.
30. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Лаборатория знаний, 2020. 491 с.

## SPIN PROPERTIES OF SILICON-GERMANIUM NANOTUBES

E. P. D'yachkov<sup>a</sup>, V.B. Merinov<sup>a,b</sup>, and P. N. D'yachkov<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, 115409 Russia

\*e-mail: p\_dyachkov@rambler.ru

The dependence of the electronic structure on the chirality of single-walled SiGe nanotubes has been studied using the quantum chemistry methods. It has been shown that all nanotubes have a semiconductor type of band structure with a band gap  $E_g$  of about 0.35 eV, which distinguishes them from silicon analogues, which, depending on chirality, have semiconductor, semimetallic or metallic properties. This difference is due to the polarity of the Si-Ge chemical bond and, as a consequence, the influence of the antisymmetric component of the electronic potential on the band structure of the compounds. The valence band with a width of about 12 eV includes an inner band of predominantly *s* electrons of atoms with a width of 2 eV and a band of *p* electrons located above with a width of 8 eV. The energies of the spin-orbit gaps of the edges of the valence band and the conduction band differ significantly: for non-chiral nanotubes, they are equal to several tenths, and for chiral nanotubes, they are several meV. Using mechanical action, for example, by twisting a nanotube around its axis, it is possible to control the energies of spin-orbit gaps, which can find application in spintronics.

*Keywords:* SiGe nanotubes, electronic structure, spin properties, modeling

УДК 544.971546.02661.847

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАНОАТА МЕДИ(I) $C_6F_{11}COOCu$

© 2024 г. И. П. Малкерова<sup>a</sup>, Д. Б. Каюмова<sup>a</sup>, Д. С. Ямбулатов<sup>a</sup>, А. В. Хорошилов<sup>a</sup>,  
А. А. Сидоров<sup>a</sup>, А. С. Алиханян<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии исследована система  $[Cu-C_6F_{11}COOAg]$ . Установлено, что в интервале температур 370–445 К в конденсированной фазе системы протекает твердофазная обменная реакция с образованием  $C_6F_{11}COOCu$  и серебра. Найдена энтальпия этой реакции  $\Delta_r H^0_{298.15} = -17.5 \pm 4.0$  кДж/моль и стандартная энтальпия образования кристаллического комплекса меди  $\Delta_f H^0_{298.15} = -2769 \pm 25$  кДж/моль. Сублимация комплекса меди сопровождается переходом в газовую фазу димерных молекул  $(C_6F_{11}COOCu)_2$  ( $\Delta_s H^0_T = 134.4 \pm 7.2$  кДж/моль) и незначительного количества тетрамерных молекул  $(C_6F_{11}COOCu)_4$ . Рассчитана стандартная энтальпия образования димерного комплекса в газовой фазе  $\Delta_f H^0_{298.15} = -5404 \pm 26$  кДж/моль. В работе рассмотрена возможность экзотермического взаимодействия перфторциклогексаноата меди с металлической медью в конденсированной фазе.

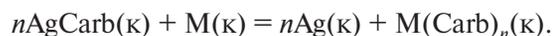
*Ключевые слова:* термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия, энтальпии реакций, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044457X24050154, EDN: YEJUNL

### ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилаты металлов рассматриваются как перспективные прекурсоры, используемые в CVD [1–4], PVD [5], золь-гель [6] и др. технологиях [7, 8] для получения функциональных материалов высокой чистоты и однородных металлических, оксидных, карбидных пленок и покрытий [9–11]. Для успешного использования координационных соединений металлов в этих технологических процессах необходимо знание их основных термодинамических характеристик, главным образом стандартных энтальпий образования. Использование метода калориметрии горения для определения этих характеристик является чрезвычайно трудной задачей, особенно когда речь идет о карбоксилатах многовалентных металлов. Кроме того, необходимо быть уверенным, что образовавшиеся в результате горения диоксид углерода и оксид металла с неизвестной в некоторых случаях стехиометрией не прореагируют между собой с образованием, например, малых количеств карбоната. Методическая и экспериментальная задачи значительно услож-

няются, когда речь заходит об определении стандартных энтальпий образования комплексных соединений металлов с лигандами фторсодержащих карбоновых кислот методом кислородной калориметрии [12]. Однако они могут быть успешно решены способом [13], основанным на определении методом ДСК энтальпии обменной твердофазной реакции между карбоксилатом серебра, энтальпия образования которого известна, и металлом, энтальпию образования комплекса которого необходимо определить:



Цель настоящей работы — определение стандартной энтальпии образования перфторциклогексаноата меди(I)  $C_6F_{11}COOCu$  и проверка возможности использования перфторциклогексаноата серебра  $C_6F_{11}COOAg$  в методике [13] в качестве карбоксилирующего агента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез** перфторциклогексаноата серебра осуществляли по описанной ранее методике [14] из

свежеприготовленного оксида серебра и перфторциклогексановой кислоты. Элементный анализ полученного соединения проводили на автоматическом C,H,N,S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor), ИК-спектр регистрировали в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В работе использовали мелкодисперсную электролитическую медь чистотой 99.8%. Образцы системы  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}(\kappa) + \text{Cu}(\kappa)]$  различного состава готовили из порошкообразных реактивов тщательным перетираем их в тефлоновой ступке в течение 1–2 ч с периодическим перемешиванием смеси шпателем. Термическое исследование образцов этой системы проводили в интервале 298–503 К со скоростью нагрева 10 град/мин. Ниже представлены результаты элементного анализа.

	C
Найдено, %:	19.48
Для $\text{C}_7\text{F}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$ вычислено, %:	19.42.

ИК-спектр  $\text{C}_7\text{F}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$  (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1628 оч. с, 1390 с, 1314 с, 1262 ср, 1216 оч. с, 1174 оч. с, 1138 с, 1056 сл, 1018 с, 964 оч. с, 908 с, 872 сл, 766 с, 713 сл, 682 сл, 633 с, 588 сл, 524 ср, 462 ср, 426 сл.

**ТГ- и ДСК-исследования** проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH (Германия) в интервале температур 303–523 К при постоянной скорости нагрева 10 град/мин. Измерения осуществляли в алюминиевых тиглях с проколотой крышкой при атмосферном давлении в динамической атмосфере азота (поток газа 40 мл/мин) при защитном потоке инертного газа (аргон) 70 мл/мин. До проведения измерений выполняли калибровку прибора по температуре и чувствительности. Калибровку по температуре проводили с помощью набора сертифицированных эталонных стандартов (DIN 51007, ASTM E 967/DIN EN 10 204–2.1):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (99.5%),  $\text{RbNO}_3$  (99.99%),  $\text{KClO}_4$  (>99%),  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (99.999%),  $\text{CsCl}$  (99.999%) по параметрам их фазовых переходов, чувствительности — по кривой теплоемкости сапфира.

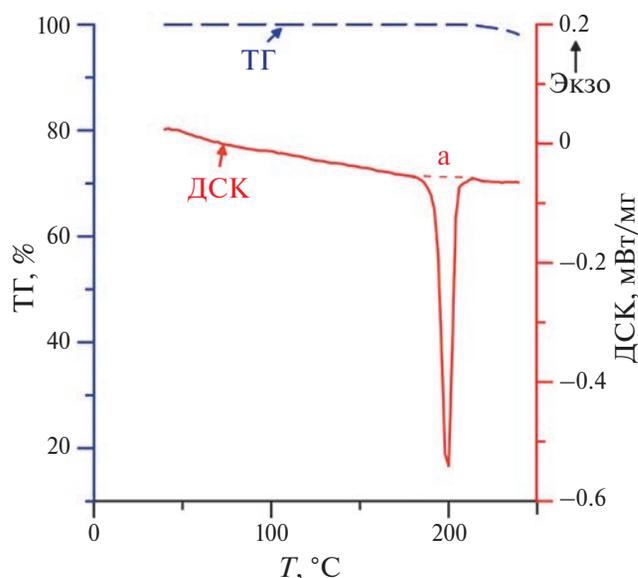
**Масс-спектрометрия.** Термодинамику процессов парообразования исследовали на приборе МС 1301 эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. Подробное описание методики и аппаратуры приведено в [15]. Использовали стандартные молибденовые эффузи-

онные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии  $S_{\text{исп}}/S_{\text{эф}} \sim 600$ , температуру измеряли Pt–Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью  $\pm 1^\circ$ . Значения расширенной неопределенности термодинамических величин рассчитывали в соответствии с ГОСТ 54500.3–2011 при произвольно выбранном доверительном интервале  $P = 0.95$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально были выполнены ТГ- и ДСК-исследования чистого перфторциклогексаноата серебра в интервале температур 303–523 К со скоростью нагрева 10 град/мин. Полученные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что на кривой ДСК присутствует только один эндоэффект, который воспроизводится при повторном нагреве с такой же скоростью. Однако при повторном сканировании величина эндоэффекта заметно меньше из-за термического разложения образца, которое начинается практически сразу же после плавления и при температуре 523 К дает потерю массы 7.36%. Подробнее термическое разложение перфторциклогексаноата серебра описано в [14]. При скорости сканирования 10 град/мин температура фазового перехода равна 471.1 К, теплота — 41.66 Дж/г. Этот фазовый переход хорошо воспроизводится по температуре и при этом не сопровождается потерей массы, что позволяет отнести его к плавлению  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$ .

Для определения стандартной энтальпии образования  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOCu}$  было выполнено ДСК-



**Рис. 1.** Потеря массы (мас. %) и тепловой поток (мВт/мг) при нагреве  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COO})$  (измерение ДСК — красным; потеря массы — прерывистым синим).

исследование реакции взаимодействия меди с перфторциклогексаноатом серебра:



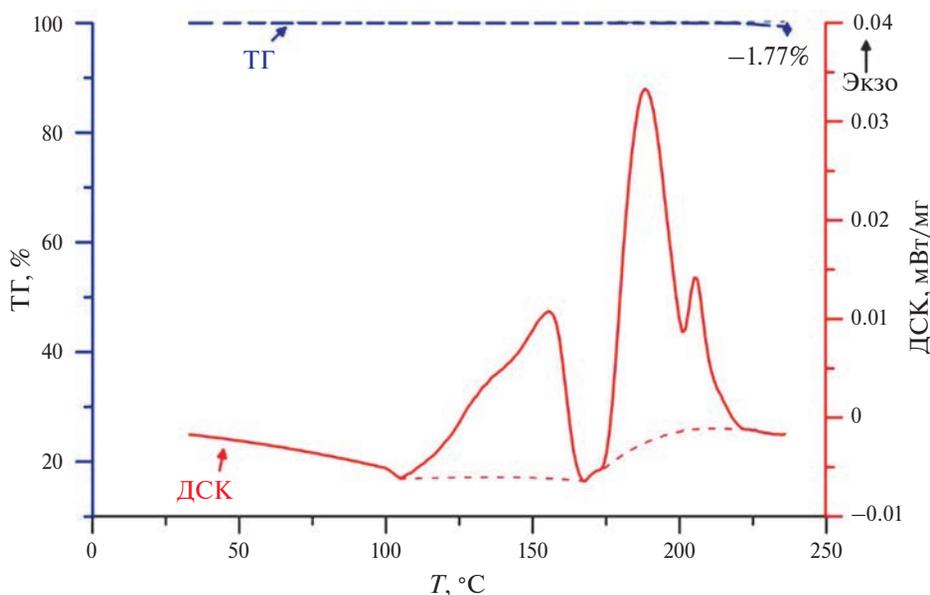
В качестве примера на рис. 2 приведены кривые ТГ и ДСК системы исходного состава 11.3 мас. %  $C_6F_{11}COOAg$  при нагревании ее в интервале температур 303–503 К. Видно, что кривая ДСК характеризуется как минимум тремя экзотермическими эффектами. Первый эффект, протекающий без потери массы, соответствует интересующей нас твердофазной реакции (1). Этот вывод сделан на основании отдельного масс-спектрального исследования процесса парообразования системы  $C_6F_{11}COOAg(k) + Cu(k)$ , масс-спектр газовой фазы которой при температуре 440 К приведен в табл. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что они соответствуют переходу в пар димерных и незначительного количества тетрамерных молекул перфторциклогексаноата меди(І). Учитывая значительный избыток меди (>90%) и постоянство по времени интенсивностей ионных токов, можно заключить, что активность перфторциклогексаноата меди(І) постоянна и близка к единице, т.е. первый экзотермический эффект связан с образованием в конденсированной фазе комплекса меди(І). Следует также отметить, что ДСК-кривая на рис. 2 не содержит эндотермического эффекта плавления комплекса серебра. Этот результат также может свидетельствовать о практически полном протекании реакции (1).

Для расчета теплоты реакции (1) использовали смеси с разным массовым соотношением компонентов  $m_{Cu}/m_{C_6F_{11}COOAg}$ , но не меньшим пяти. В табл. 2 приведены результаты семи ДСК-экспериментов. Такая постановка работы позволила определить средний тепловой эффект ( $Q = 40.1 \pm \pm 7.4$  Дж/г) реакции (1) (табл. 2), пропорциональный энтальпии реакции  $\Delta_r H^0_T$ , при условии независимости ее от температуры и количества вещества (моль)  $C_6F_{11}COOAg$ . Соблюдение первого условия очевидно, так как интервал температур, в котором протекает реакция (1), не больше 25–35 К.

**Таблица 1.** Масс-спектр\* газовой фазы системы  $[C_6F_{11}COOAg + Cu]$  при  $T = 440$  К,  $U_{иониз} = 60$  В

Ион	$I_{отн}$
$Cu^+$	71
$Cu_2^+$	61
$Cu_2F^+$	143
$C_4F_6^+$	120
$C_6F_9^+$	75
$C_6F_{10}^+$	22
$Cu_2L^+$	100
$Cu_2L_2-C_3F_7^+$	2
$Cu_4L_2-CF_4^+$	6
$Cu_4L_2^+$	1

\* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава; L =  $C_6F_{11}COO$ .



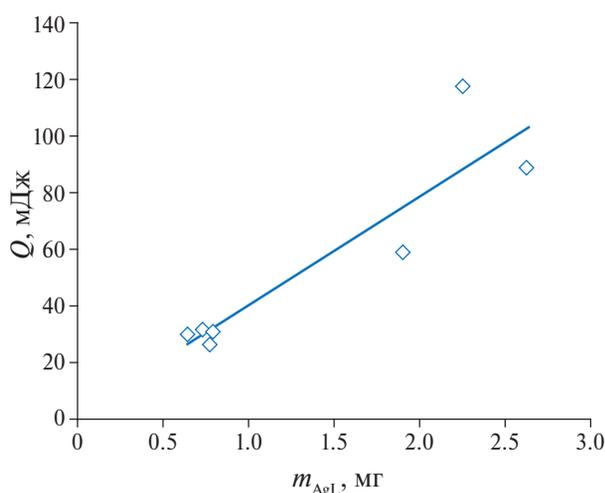
**Рис. 2.** Потеря массы (мас. %) и тепловой поток (мВт/мг) при нагреве системы  $Cu + Ag(C_6F_{11}COO)$  с содержанием соли серебра 11.30 мас. % (измерение ДСК — красным; потеря массы — прерывистым синим).

Соблюдение второго условия всегда требует экспериментальной проверки. На рис. 3 приведена зависимость измеренной теплоты реакции (1) от массы комплекса серебра в исследуемой навеске  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}(\kappa) + \text{Cu}(\kappa)]$ . Теоретически эта зависимость должна описываться прямой линией, которая исходит из начала координат. Экспериментальная прямая, полученная методом наименьших квадратов, соответствует этому требованию и имеет следующий вид:

$$Q = 38.34m + 1.72, \quad (2)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции (мДж),  $m$  — масса  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$  (мг).

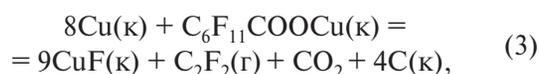
Согласно экспериментальным данным (табл. 2) и уравнению (2), энтальпия реакции (1) равна



**Рис. 3.** Зависимость теплоты реакции от массы перфторциклогексаноата серебра. Тангенс угла наклона прямой получен методом наименьших квадратов и численно равен значению теплоты реакции  $\Delta_r H_T^\circ(1) = -16.6 \pm 8.3$  кДж/моль.

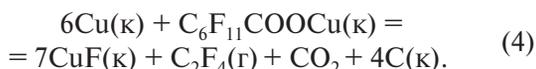
$\Delta_r H_T^\circ = -17.4 \pm 3.2$  кДж/моль. Пересчет этой величины к  $T = 298.15$  К проведен по изменению теплоемкости в аналогичной реакции с галогенидами меди и серебра [16]. Получено значение  $\Delta_r H_{298.15}^\circ = -17.5 \pm 4.0$  кДж/моль. По закону Гесса на основании известной энтальпии образования  $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}(\kappa)$  [14] рассчитана стандартная энтальпия образования перфторциклогексаноата меди(I)  $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -2769 \pm 25$  кДж/моль.

Для выяснения природы двух других экзотермических эффектов на ДСК-кривой, сопровождаемых определенной потерей массы (рис. 2), нами проведены эксперименты по исследованию процесса парообразования навески системы после окончания первого экзотермического процесса, который завершился, как отмечено выше, образованием перфторциклогексаноата меди(I) и исчезновением комплекса серебра, т. е. по исследованию системы  $[\text{Cu} + \text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOCu}]$ . В интервале температур 443–493 К масс-спектр газовой фазы этой системы, как и ожидалось, практически полностью соответствует масс-спектру системы  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg} + \text{Cu}]$  (табл. 1). Однако при более высоких температурах (723–893 К) в масс-спектре газовой фазы фиксируются ионы (табл. 3), соответствующие сублимации фторида меди(I) в виде молекул  $\text{Cu}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{F}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{F}_4$  [18]. Этот результат позволяет заключить, что ДСК-эксперимент в интервале температур 448–483 К фиксирует протекание двух экзотермических реакций, например взаимодействия перфторциклогексаноата меди(I) и металлической меди с образованием кристаллического фторида меди и летучих продуктов:

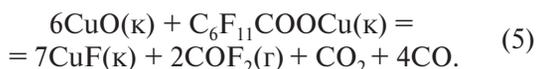


**Таблица 2.** Результаты ДСК-экспериментов системы  $[\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg} + \text{Cu}]$  ( $T = 370\text{--}445$  К)

№ опыта	Масса системы, мг	Состав, мас. % $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$	Масса $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COOAg}$ , мг	Теплота реакции (1), $Q(1)$ , мДж	Энтальпия реакции (1), $-\Delta_r H_T^\circ(1)$ , Дж/г	Энтальпия реакции (1), $-\Delta_r H_T^\circ(1)$ , кДж/моль
1	18.09	14.50	2.62	88.64	33.79	14.63
2	19.93	11.30	2.25	117.51	52.18	22.59
3	17.19	4.60	0.79	30.94	39.12	16.94
4	15.93	4.60	0.73	31.86	43.47	18.82
5	24.17	3.20	0.77	26.59	34.39	14.89
6	26.83	7.10	1.91	59.03	30.98	13.42
7	16.77	3.85	0.65	30.19	46.75	20.24
Среднее					$40.1 \pm 7.4$	$17.4 \pm 3.2$



На основании литературных данных по стандартным энтальпиям образования CuF(κ) [16, 17], C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(r) [19, 20], C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>(r) [20, 21], CO<sub>2</sub> [22] и найденной в работе стандартной энтальпии образования перфторциклогексаноата меди(І) были рассчитаны энтальпии реакций (3), (4): Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub>(3) = -118 ± 25 кДж/моль, Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub>(4) = -75 ± 25 кДж/моль. Не исключено, что вторичные экзотермические эффекты могут быть связаны с реакцией взаимодействия комплекса меди с оксидом меди(ІІ), незначительные количества которого всегда присутствуют в качестве примеси в мелкодисперсной меди:

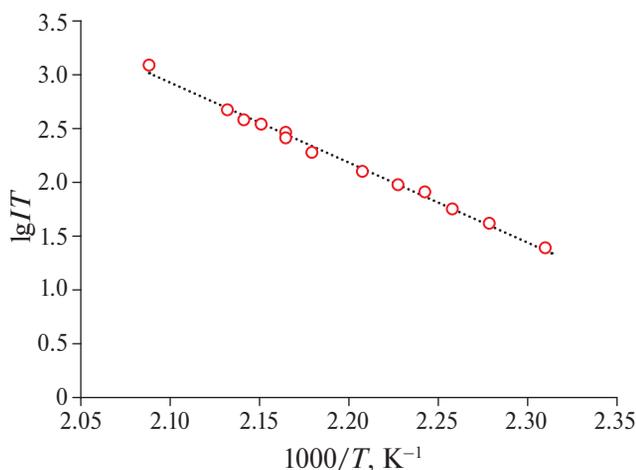


Расчет с использованием данных по стандартным энтальпиям образования CuO(κ) [16, 17], COF<sub>2</sub>(r) [20, 23] и CO [22] показал, что энтальпия этой экзотермической реакции равна Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub>(5) = -205 ± 25 кДж/моль. Кроме того, нельзя исключить, что термическое поведение комплекса меди в некоторой степени напоминает поведение комплекса серебра,

**Таблица 3.** Масс-спектр\* газовой фазы после протекания всех экзотермических эффектов при T = 820 К, U<sub>иониз</sub> = 60 В

Ион	I <sub>отн</sub>
Cu <sup>+</sup>	70
Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32
Cu <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	40
Cu <sub>3</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32
Cu <sub>4</sub> F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100

\* Масс-спектр приведен с учетом изотопного состава.



**Рис. 4.** Температурная зависимость интенсивности ионного тока Cu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>+</sup>.

который разлагается с образованием перфторциклоалкена [8] с возможной дальнейшей полимеризацией перфторциклоалкенов аналогично циклоалкенам [24].

Полученные в работе экспериментальные данные по температурной зависимости интенсивностей ионных токов Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> и Cu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COO<sup>+</sup> (рис. 4) при исследовании процесса парообразования системы [C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg(κ) + Cu(κ)] в интервале температур 430–481 К позволили по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов рассчитать энтальпию сублимации молекул (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub> Δ<sub>s</sub>H<sup>0</sup><sub>T</sub> = 134.4 ± 7.2 кДж/моль. Учитывая низкие температуры эксперимента, принято, что полученная величина соответствует температуре 298.15 К. По найденной таким образом энтальпии сублимации рассчитали по закону Гесса стандартную энтальпию образования димерных молекул (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub> в газовой фазе Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>298</sub> = -5404 ± 26 кДж/моль.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии исследована система [C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg(κ) + Cu(κ)] в интервале температур 300–500 К. Впервые определены стандартные энтальпии образования кристаллического перфторциклогексаноата меди и димерных молекул (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub> в газовой фазе. Показано, что перфторциклогексаноат серебра может быть использован в качестве карбоксилирующего агента при твердофазном синтезе координационных соединений металлов с фторсодержащими лигандами и определении их термодинамических характеристик.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Частично исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.

2. Grodzicki A., Łakomska I., Piszczek P. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2232.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.05.026>
3. Jakob A., Shen Y., Wächtler T. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 2226.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200800189>
4. Mothes R., Riffler T., Shen Y. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 11235.  
<https://doi.org/10.1039/C0DT00347F>
5. Choi K.-K., Rhee S.-W. // Thin Solid Films. 2001. V. 397. P. 70.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01406-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01406-7)
6. Jang J., Chung S., Kang H. et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 600. P. 157.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.036>
7. Huo J., Solanki R., McAndrew J. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 2394.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0350>
8. Li Z., Barry S.T., Gordon R.G. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 1728.  
<https://doi.org/10.1021/ic048492u>
9. Hlina J., Reboun J., Hamacek A. // Scripta Mater. 2020. V. 176. P. 23.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.09.029>
10. Cory N.J., Visser E., Chamier J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 576. P. 151822.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151822>
11. Yildirim G., Yücel E. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 19057.  
<https://doi.org/10.1007/s1085-022-08743-3>
12. Good W., Scott D., Waddington G. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1080.  
<https://doi.org/10.1021/j150542a014>
13. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 2211.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6583-y>
14. Kayumova D.B., Malkerova I.P., Yambulatov D.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. No. 3. P. 211
15. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
16. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1972. Т. VI. Ч. I.
17. Chase M.W., Jr., Curnutt J.L., Downey J.R., Jr. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. P. 695.  
<https://doi.org/10.1063/1.555666>
18. Ehlert T.C., Wang J.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2069.  
<https://doi.org/10.1021/j100537a005>
19. Ehlert T.C. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 949.  
<https://doi.org/10.1021/j100724a032>
20. Chase M.W., Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 9. P. 1.
21. Kolesov V.P., Zenkov I.D., Skuratov S.M. // Russ. J. Phys. Chem. 1962. V. 36. P. 45.
22. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1970. Т. IV. Ч. I.
23. Amphlett J.C., Dacey J.R., Pritchard G.O. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3024.  
<https://doi.org/10.1021/j100688a028>
24. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В. // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т. 32. № 12. С. 2356.

## THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COPPER(I) PERFLUOROCYCLOHEXANOATE $C_6F_{11}COOCu$

**I. P. Malkerova<sup>a</sup>, D. B. Kayumova<sup>a</sup>, D. S. Yambulatov<sup>a</sup>, A. V. Khoroshilov<sup>a</sup>, A. A. Sidorov<sup>a</sup>,  
A. S. Alikhanyan<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, 119991 Russia

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

The [Cu—C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOAg] system was studied using thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectrometry methods. It has been established that in the temperature range 370–445 K, a solid-phase exchange reaction occurs in the condensed phase of the system with the formation of C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu and silver. The enthalpy of this reaction was found to be  $\Delta_r H^\circ_{298.15} = -17.5 \pm 4.0$  and the standard enthalpy of formation of a crystalline copper complex  $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -2769 \pm 25$  kJ/mol. Sublimation of the copper complex is accompanied by the transition into the gas phase of dimeric (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>2</sub>  $\Delta_s H^\circ_T = 134.4 \pm 7.2$  kJ/mol and a small amount of tetrameric molecules (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOCu)<sub>4</sub>. The standard enthalpy of formation of the dimer complex in the gas phase was calculated to be  $\Delta_f H^\circ_{298.15} = -5404 \pm 26$  kJ/mol. The paper examines the possibility of exothermic interaction of copper perfluorocyclohexanoate with metallic copper in the condensed phase.

**Keywords:** thermogravimetry, differential scanning calorimetry, mass spectrometry, reaction enthalpies, enthalpy of formation

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ И 3D-МОДЕЛЬ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$

© 2024 г. А. В. Бурчаков<sup>а,\*</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>, Е. М. Егорова<sup>а</sup>,  
У. А. Емельянова<sup>а</sup>, А. А. Финогенов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: [turnik27@yandex.ru](mailto:turnik27@yandex.ru)

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Построена 3D-модель фазовых равновесных состояний квазитройной системы  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ , являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ . На основе 3D-модели впервые построены политермические и изотермические разрезы, политермы кристаллизации фаз. На двух политермических разрезах показано наличие областей граничных твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия. На изотермическом разрезе при 620°C разграничены поля сосуществующих фаз. Политерма кристаллизации представлена тремя полями кристаллизующихся фаз: фторида лития и граничных твердых растворов на основе  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Стабильный характер треугольника  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$  подтвержден термодинамическим расчетом для нескольких температур взаимодействия веществ, входящих в нестабильный треугольник  $\text{LiCl}-\text{NaF}-\text{KF}$ . Экзотермический характер реакции обмена подтвержден экзотермическим эффектом на кривой ДТА нагрева порошкообразной смеси 50 мол. %  $\text{LiCl}$  + 25 мол. %  $\text{NaF}$  + 25 мол. %  $\text{KF}$ . Образующиеся после реакции фазы —  $\text{LiF}$ , граничные твердые растворы на основе  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  — определены методом рентгенофазового анализа. На концентрационном треугольнике выделена низкоплавкая область от температуры плавления тройной эвтектики 604°C до изотермы 650°C, смеси которой могут быть использованы в качестве функционального материала различного назначения.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, граничный твердый раствор, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24050167, EDN: YEJMYU

### ВВЕДЕНИЕ

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия и калия в качестве теплоаккумулирующих материалов [1–5], электролитов для химических источников тока [6–9]. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [10–12]. В работах указаны и другие области применения смесей солей как в расплавленном, так и в твердом состоянии. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и протекающих в них химических процессов [13–20].

Большинство применяемых солевых смесей галогенидов включают два или три компонента. Это связано со сложностью исследования систем

с числом компонентов четыре и более. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях с участием указанных солей [21–25].

Целью настоящей работы является построение 3D-модели фазовых равновесных состояний квазитройной системы  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ , входящей в четырехкомпонентную взаимную систему  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ , описание и исследование химического взаимодействия, выявление низкоплавкой области концентраций для возможного практического применения.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работах [26–31] описана методика построения фазового комплекса систем различного типа. В работе [27] приведена методика построения трехкомпонентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. В качестве расчетной

использована программа MO Excel, в качестве графической — редактор трехмерной векторной графики (программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D) [28, 29]. (Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО “АСКОН”, К-09-000285.)

Методика твердофазного взаимодействия включает взвешивание обезвоженных исходных солей LiCl (х. ч.), NaF (х. ч.), KF (ч. д. а.) (масса 0.3 г), гомогенизацию в агатовой ступке в среде ацетона, высушивание смеси, перенос в тигель, уплотнение и снятие термогравиметрических кривых на дериватографе Q-1500 D. Гомогенизированную смесь массой 1 г переплавляли, а затем отжигали в печи шахтного типа при температуре 590°C в течение 4 ч. Закаливание смеси проводили во льду, измельчали, переносили в бюксы. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ARLX'TRA. Использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматизацию осуществляли с использованием  $\beta$ -никелевого фильтра ( $I = 15$  мА,  $U = 30$  кВт). Дифрактограммы получали при следующих настройках: скорость регистрации 1 град/мин, предел измерения —  $2 \times 10^3$  имп/с, постоянная времени — 2. Идентификацию максимумов проводили по межплоскостным расстояниям  $d$  (нм) и относительным интенсивностям  $I/I_0$  (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы XRAYAN™ 1.80 [30].

Съемка рентгенограмм была выполнена в лаборатории рентгеновской дифрактометрии электронной и зондовой микроскопии СамГТУ.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**3D-моделирование фазового комплекса квазитройной системы LiF–NaCl–KCl.** Квазитройная система LiF–NaCl–KCl является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-$ , которая входит в элементы ограничения как пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  [25], так и шестикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca} \| \text{F}, \text{Cl}$  [23]. Данные по двух-, трех- и четырехкомпонентной взаимным системам приведены в работах [22, 33, 34]. С использованием данных по двойной (NaCl–KCl) и квазидвойным (LiF–NaCl, LiF–KCl) системам построена 3D-модель квазитройной системы по методике, описанной в работах [27–29] (рис. 1).

На модели отражены поверхности кристаллизации LiF, NaCl (ОТР-границный твердый

раствор на основе NaCl) и KCl (ОТР-границный твердый раствор на основе KCl), которые пересекаются по трем моновариантным кривым,

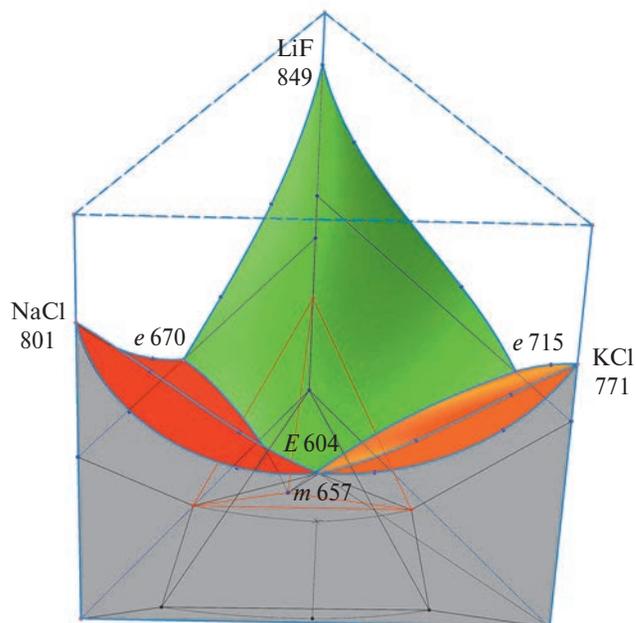


Рис. 1. Компьютерная 3D-модель квазитройной системы LiF–NaCl–KCl.

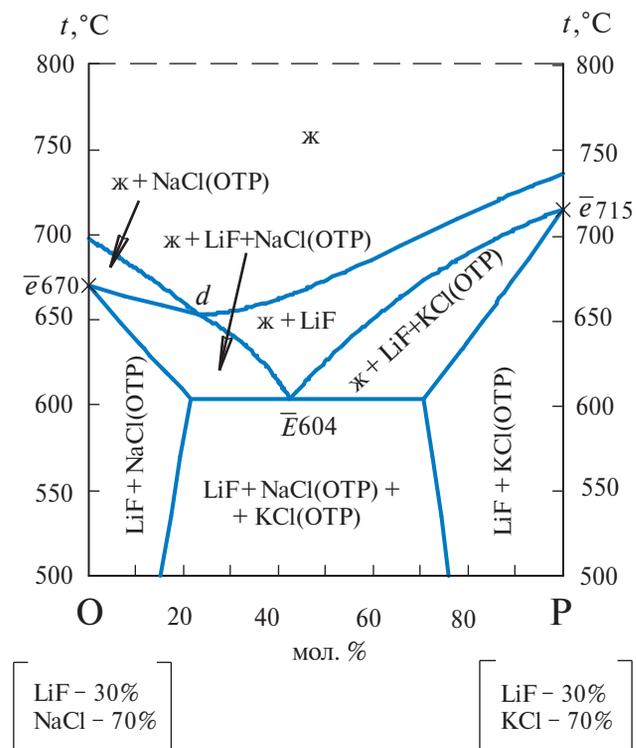


Рис. 2.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза ОР квазитройной системы LiF–NaCl–KCl, построенная на основе 3D-модели.

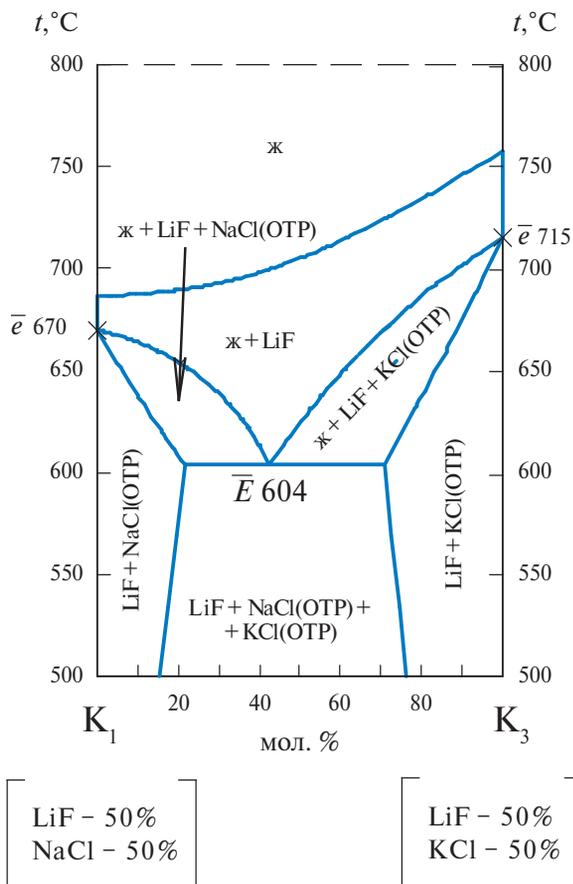


Рис. 3.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $K_1K_3$  квазитройной системы  $\text{LiF-NaCl-KCl}$ , построенная на основе 3D-модели.

сходящимся в тройной эвтектике  $E 604$ . Приведенная модель позволяет построить политермические и изотермические разрезы. На рис. 2 приведена  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $OP$  ( $O = 30$  мол. %  $\text{LiF} + 70$  мол. %  $\text{NaCl}$ ;  $P = 30$  мол. %  $\text{LiF} + 70$  мол. %  $\text{KCl}$ ), параллельного стороне  $\text{KCl-NaCl}$  треугольника составов.

На рис. 3 приведена  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $K_1K_3$  ( $K_1 = 50$  мол. %  $\text{LiF} + 50$  мол. %  $\text{NaCl}$ ;  $K_3 = 50$  мол. %  $\text{LiF} + 50$  мол. %  $\text{KCl}$ ), также параллельного стороне  $\text{KCl-NaCl}$  треугольника составов. На рис. 4 изображен изотермический разрез при температуре  $620^\circ\text{C}$ , построенный на основе 3D-модели квазитройной системы  $\text{LiF-NaCl-KCl}$ , на рис. 5 — политерма кристаллизации, построенная на основе 3D-модели квазитройной системы  $\text{LiF-NaCl-KCl}$ .

**Анализ химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных системах и для смеси в центральной точке линии конверсии  $K_1-K_3$  четырехкомпонентной взаимной системы.** Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам конверсии тройных взаимных

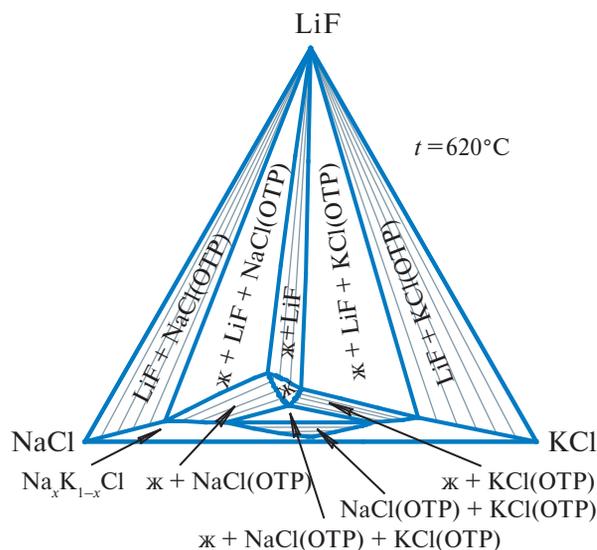


Рис. 4. Изотермический разрез при  $620^\circ\text{C}$  квазитройной системы  $\text{LiF-NaCl-KCl}$ , построенный на основе 3D-модели.

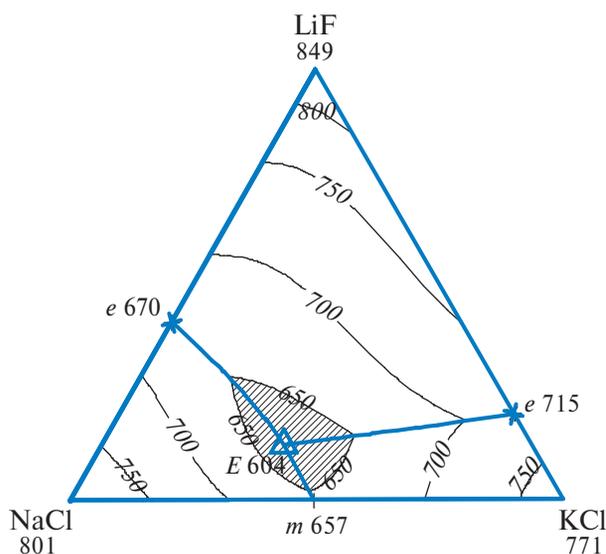


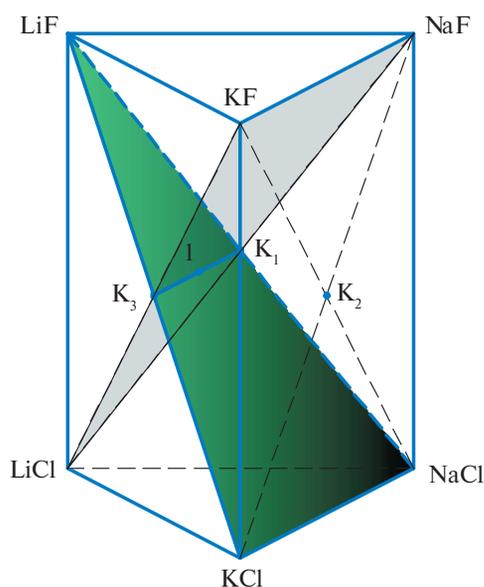
Рис. 5. Политерма кристаллизации квазитройной системы  $\text{LiF-NaCl-KCl}$ , построенная на основе 3D-модели.

систем (рис. 6 [35, 36]) для температур 298 [24], 400, 600, 800 и 1000 К (табл. 1), показал незначительные абсолютные и относительные отклонения в определении направления реакций обмена при температурах 400, 600 и 800 К. Только для  $T = 1000$  К имеются отклонения до  $\sim 20\%$  по сравнению со стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса реакций обмена.

Аналогичные расчеты для смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии  $K_1-K_3$  четырехкомпонентной взаимной системы, также показали

**Таблица 1.** Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в тройных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$  [37]

Система	Реакции в смесях, отвечающих точкам полной конверсии	Температура, К	Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$ , кДж	Энергия Гиббса, $-\Delta_r G$ , кДж
$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{K}_1, \text{NaF} + \text{LiCl} = \text{LiF} + \text{NaCl}$	400	44.618	43.278
		600	44.908	42.539
		800	45.079	41.720
		1000	65.084	38.232
		400	77.089	70.722
$\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{K}_3, \text{KF} + \text{LiCl} = \text{LiF} + \text{KCl}$	600	77.601	71.786
		800	77.848	69.803
		1000	97.884	65.143
		400	32.471	30.357
		600	32.693	29.247
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{K}_2, \text{NaCl} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KCl}$	800	32.769	28.083
		1000	32.800	26.911



**Рис. 6.** Расположение линий конверсии в призме составов.

экзотермический характер реакций из солей нестабильного треугольника  $\text{LiCl}-\text{NaF}-\text{KF}$  (табл. 2).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Взаимодействие порошков, отвечающих смеси в центральной точке линии конверсии  $\text{K}_1-\text{K}_3$  системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ .** Для подтверждения стабильности треугольника  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$  (система  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ ) (рис. 6) исследовано взаимодействие порошкообразной гомогенизированной смеси

50 мол. %  $\text{LiCl}$  + 25 мол. %  $\text{NaF}$  + 25 мол. %  $\text{KF}$  (т. 1, линия конверсии  $\text{K}_1-\text{K}_3$ ; рис. 7).

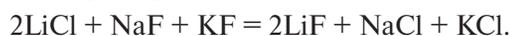
На кривой ДТА нагрева смеси 25 мол. %  $\text{NaF}$  + 25 мол. %  $\text{KF}$  + 50 мол. %  $\text{LiCl}$  (0.3 г) (рис. 8) отмечается один экзоэффект, который начинается при  $353^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $451^\circ\text{C}$ , а также два эндоэффекта при  $608$  и  $747^\circ\text{C}$ . На кривой ДТА охлаждения смеси после реакции (рис. 9) присутствуют два экзотермических эффекта при  $747$  и  $609^\circ\text{C}$ .

Рентгенограмма смеси после реакции (рис. 10) представлена тремя фазами:  $\text{NaCl}$  (ОТР, фаза  $\alpha$ ),  $\text{KCl}$  (ОТР, фаза  $\beta$ ) и  $\text{LiF}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Анализ результатов твердофазного взаимодействия в смесях и кристаллизующихся фаз в стабильных треугольниках*

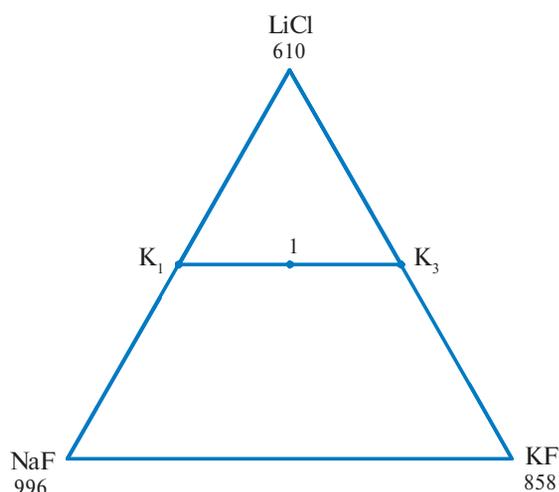
На кривой ДТА нагрева смеси 1 (рис. 8) на линии конверсии  $\text{K}_1-\text{K}_3$  (рис. 7) начало экзотермической реакции ( $353^\circ\text{C}$ ) отвечает появлению жидкой фазы (температура близка к температуре плавления четверной эвтектики в тетраэдре  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$  ( $368^\circ\text{C}$  [1, 26])).



Появление жидкой фазы ускоряет экзотермическую реакцию до максимальной температуры  $451^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 451 - 353 = 98^\circ\text{C}$ ), затем фиксируется эндоэффект, включающий два наложенных эндоэффекта: температуру на моновариантной кривой  $e$   $715-E$   $604$  (рис. 11, точка 1') и температуру плавления тройной эвтектики  $E$   $604$ . Эндоэффект

**Таблица 2.** Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси центральной точки линии конверсии  $\text{K}_1\text{--K}_3$  (точка 1) [37–39]

Центральная точка линии конверсии	Реакция	Температура, К	Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$ , кДж	Энергия Гиббса, $-\Delta_r G$ , кДж
Т. 1 ( $\text{K}_1\text{--K}_3$ )	$\text{NaF} + \text{KF} + 2\text{LiCl} = 2\text{LiF} + \text{NaCl} + \text{KCl}$	298	121.67	118.604
		400	121.707	116.913
		600	122.509	114.325
		800	122.927	111.523
		1000	162.968	103.375

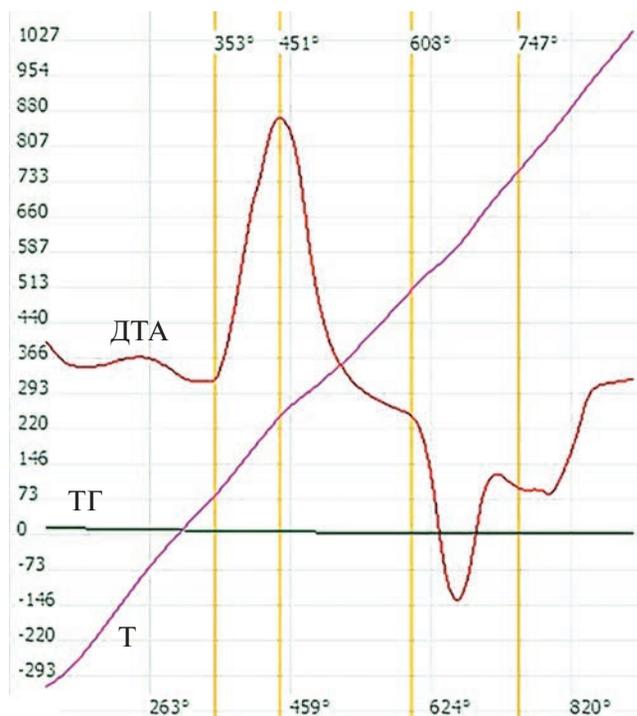


**Рис. 7.** Расположение смеси 1 на линии конверсии  $\text{K}_1\text{--K}_3$  в нестабильном треугольнике  $\text{LiCl}\text{--NaF}\text{--KF}$ .

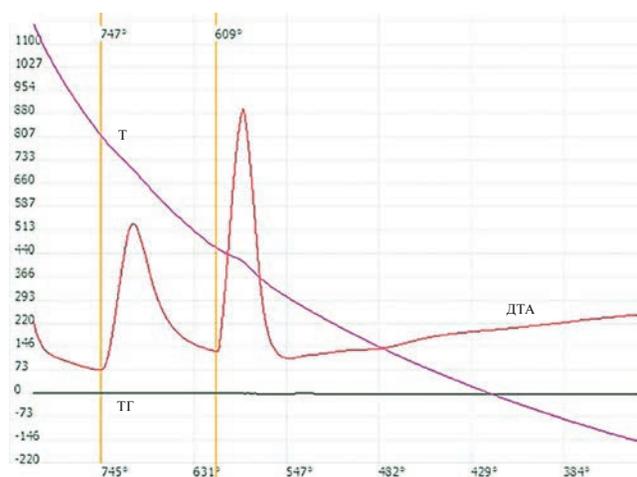
при  $743^\circ\text{C}$  соответствует температуре ликвидуса в точке 1.

На кривой ДТА охлаждения расплава (рис. 9) фиксируются два экзоэффекта: первый отвечает кристаллизации смеси 1 ( $747^\circ\text{C}$ ), второй — двум наложенным экзоэффектам (температура в точке 1' и температура плавления эвтектики  $E$   $604^\circ\text{C}$ ), как видно из схемы кристаллизации на рис. 11.

Схема кристаллизации сплава 1 (рис. 11) показывает, что первичной кристаллизации (точка 1) соответствует фаза  $\text{LiF}$  (линия  $\text{K}_1\text{--K}_3$  находится в поле кристаллизации  $\text{LiF}$ ). Вторичной кристаллизации (точка 1') отвечают фазы  $\text{LiF} + \text{KCl(OTP)}$ , третичной кристаллизации — фазы:  $\text{LiF} + \text{Cl(OTP)} + \text{NaCl(OTP)}$ . Вследствие близкого расположения точки 1' и  $E$   $604^\circ\text{C}$  в концентрационном треугольнике происходит наложение экзоэффектов вторичной и третичной кристаллизации на кривой ДТА охлаждения смеси 1 (рис. 9). Наличие трех фаз в закристаллизованной смеси 1 подтверждено данными рентгенограммы, приведенной на рис. 10.



**Рис. 8.** Термогравиметрические кривые нагрева смеси порошков 25 мол. %  $\text{NaF}$  + 25 мол. %  $\text{KF}$  + 50 мол. %  $\text{LiCl}$ .



**Рис. 9.** Термогравиметрические кривые охлаждения смеси порошков 25 мол. %  $\text{NaF}$  + 25 мол. %  $\text{KF}$  + 50 мол. %  $\text{LiCl}$  после расплавления.

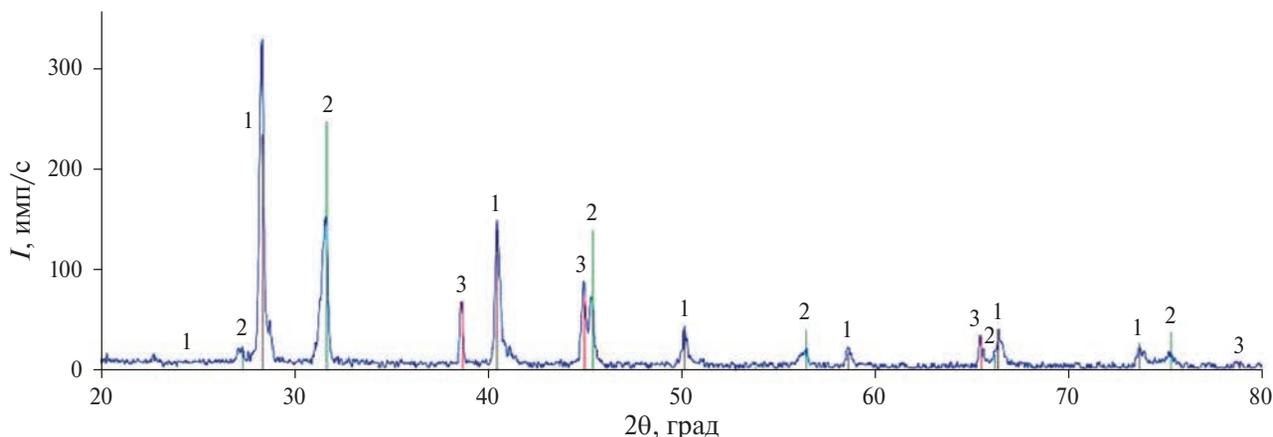


Рис. 10. Рентгенограмма смеси порошков 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF + 50 мол. % LiCl после реакции: 1 — KCl(ОТР), 2 — NaCl(ОТР), 3 — LiF.

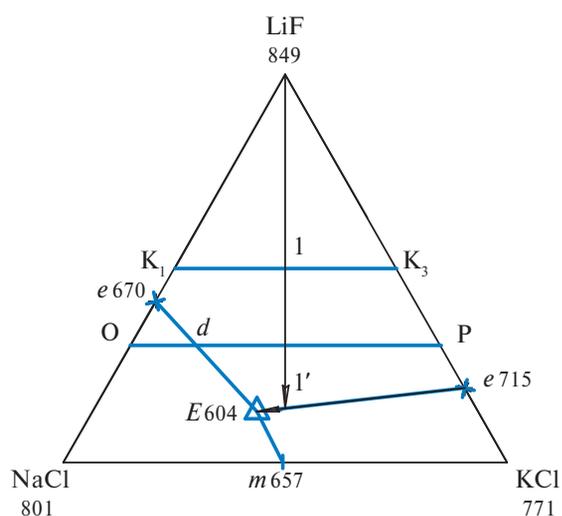


Рис. 11. Схема кристаллизации смеси 1 на линии конверсии  $K_1$ – $K_3$  в стабильном треугольнике LiF–NaCl–KCl.

#### Анализ результатов моделирования фазового комплекса квазитройной системы

Стабильный треугольник LiF–NaCl–KCl, 3D-модель которого изображена на рис. 1, характеризуется разрывом сплошности бинарных твердых растворов  $Na_xK_{1-x}Cl$  при введении в систему LiF. Поэтому на  $T$ – $x$ -диаграммах разрезов OP и  $K_1K_3$  (линия конверсии  $K_1$ – $K_3$ ) отмечены области граничных твердых растворов на основе NaCl и KCl.

На разрезе OP (рис. 2) кривые первичной кристаллизации NaCl(ОТР) и LiF пересекаются в точке  $d$  моновариантной кривой  $e670$ – $E604$ . Выше ликвидуса находится однофазное поле жидкости. На  $T$ – $x$ -диаграмме проекции моновариантных кривых  $e670$ – $E604$  (LiF + NaCl(ОТР)) и  $e715$ – $E604$  (LiF +

+ KCl(ОТР)) пересекаются в точке  $\bar{E}604$  — проекции тройной эвтектики  $E604$  из полюса кристаллизации LiF. Эвтектической прямой на разрезе OP отвечает третичная кристаллизация фаз LiF + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР). Диаграмма представлена четырьмя двухфазными полями (ж + NaCl(ОТР), ж + LiF, LiF + NaCl(ОТР), LiF + KCl(ОТР)) и тремя трехфазными полями (ж + LiF + NaCl(ОТР), ж + LiF + KCl(ОТР)).

$T$ – $x$ -диаграмма разреза  $K_1K_3$ , расположенного в поле кристаллизации LiF (рис. 3), представлена однофазным полем жидкости выше ликвидуса, тремя двухфазными полями (ж + LiF, LiF + NaCl(ОТР), LiF + KCl(ОТР)) и тремя трехфазными полями (ж + LiF + NaCl(ОТР), ж + LiF + KCl(ОТР), LiF + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР)). При пересечении проекций линий вторичной кристаллизации  $e670$ – $\bar{E}604$  (LiF + NaCl(ОТР)) и  $e715$ – $\bar{E}604$  (LiF + KCl(ОТР)) определено соотношение NaCl : KCl в квазитройной эвтектике  $E604$  (проекция  $\bar{E}604$ ), т.е. направление на квазитройную эвтектику из полюса кристаллизации LiF. Эвтектической прямой отвечает третичная кристаллизация фаз LiF + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР). Кристаллизующиеся фазы подтверждены рентгенофазовым анализом (рис. 10).

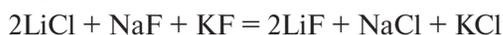
Изотермическое сечение при 620°C (рис. 4) представлено двумя однофазными полями (ж и  $Na_xK_{1-x}Cl$ ), пятью двухфазными полями (LiF + NaCl(ОТР), LiF + KCl(ОТР), ж + KCl(ОТР), ж + NaCl(ОТР), ж + LiF, NaCl(ОТР) + KCl(ОТР)) и тремя трехфазными полями (ж + LiF + NaCl(ОТР), ж + LiF + KCl(ОТР), ж + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР)). Максимальное поле кристаллизации на политерме (рис. 5) принадлежит фториду лития.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В редакторе трехмерной векторной графики, включающем программу автоматизированного проектирования КОМПАС-3D, построена 3D-модель стабильного треугольника  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ , на основе которой построены два политермических разреза и изотермический разрез при  $620^\circ\text{C}$ . Построена политерма кристаллизации стабильного треугольника  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ .

Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смесей в точках полной конверсии тройных взаимных систем и для смеси 25 мол. %  $\text{NaF}$  + 25 мол. %  $\text{KF}$  + 50 мол. %  $\text{LiCl}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ . Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной и температур 400, 600, 800 и  $1000^\circ\text{C}$ .

Необратимость реакции обмена



подтверждена исследованием исходной порошкообразной гомогенизированной смеси методом ДТА, на кривой нагревания которой отмечено наличие экзoeffекта при  $353^\circ\text{C}$ , а также фаз  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}(\text{ОТР})$ ,  $\text{KCl}(\text{ОТР})$  методом РФА.

Низкоплавкая область концентраций с температурами плавления смесей  $604-650^\circ\text{C}$  на политерме может быть использована для возможного практического применения в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и расплаво-растворителей неорганических веществ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
2. Чернеева Л.И., Родионова Е.К., Мартынова Н.М. и др. Энтальпия плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТ АН СССР, 1980. № 3. 56 с.
3. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 19042228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
4. Бабаев Б.Д. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 568.
5. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н. // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. Матер. XI Междунар. научн. конф. Великий Новгород: Изд-во Новгородск. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51.
6. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
7. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
8. Баталов Н.Н. // XI Междунар. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Тез. докл. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 3.
9. Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Сидоров А.А. Пат. RU2791927. Электролит для химического источника тока. Опубликовано 14.03.2023. Бюл. № 8.
10. Блинкин В.Л., Новиков В.Н. Жидкосольевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 111 с.
11. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
12. Бабиков Л.Г., Баранов М.В., Бекетов А.Р., Васин Б.Д. и др. Пат. RU2492532. Топливо энергетического реактора на быстрых нейтронах с активной зоной в виде солевого расплава для конверсии тория-232 в уран-233. Опубликовано 27.06.2013. Бюл. № 18.
13. Гаркушин И.К. // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь: Пермск. гос. ун-т, 1984. С. 101.
14. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 323 с.
15. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. // J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. № 1. P. 30.
16. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. P. 511.
17. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 340 с.
18. Janz G.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 319.
19. Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Камышев С.Ф., Никифоров А.Ф. // Расплавы. 2017. № 6. С. 512.
20. Trifonov K.I., Zobotin I.F., Krotov V.E., Nikiforov A.F. // Russ. Metallurgy. 2019. № 8. P. 838.
21. Шашков М.О., Гаркушин И.К. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 206.
22. Peschl J., Malinovsky M. // Chem. Zvesti. 1978. V. 32. № 6. P. 755. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:203693736>
23. Chartrand P., Pelton A.D. // Metall. Mater. Trans. 2001. V. 32. P. 1417. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0231-6>

24. Емельянова У.А., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В. // Междунар. науч. форум “Наука и инновации – современные концепции”. М.: Инфинити, 2023. С. 69.
25. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 952.
26. Fu T., Zheng Z., Du Y. et al. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 159. P. 478.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.036>
27. Бурчаков А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2015. 195 с.
28. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
29. Kang J. // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 3. P. 38.
30. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
31. Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1704.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
32. Гаркушин И.К., Истомова М.А., Гаркушин А.И., Егоров Г.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 55.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>
33. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 392 с.
34. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 216 с.
35. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
36. Козырева Н.А. // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 3. С. 530.
37. Varin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1117 p.
38. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
39. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.

## INTERACTION IN THE SYSTEM $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ AND 3D MODEL OF A STABLE TRIANGLE $\text{LiF-NaCl-KCl}$

A. V. Burchakov<sup>a,\*</sup>, I. K. Garkushin<sup>a</sup>, E. M. Egorova<sup>a</sup>, U. A. Emelyanova<sup>a</sup>, A. A. Finogenov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

\*e-mail: [turnik27@yandex.ru](mailto:turnik27@yandex.ru)

A 3D model of the phase equilibrium states of the quasi-ternary system  $\text{LiF-NaCl-KCl}$ , which is a stable triangle of a four-component reciprocal system  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ , is constructed. Based on the 3D model, polythermal, isothermal sections and polytherms of phase crystallization were constructed for the first time. Two polythermal sections show the presence of areas of boundary solid solutions based on sodium and potassium chlorides. On the isothermal section at 620°C, the fields of coexisting phases are delimited. The crystallization polytherm is represented by three fields of crystallizing phases — lithium fluoride and boundary solid solutions based on NaCl and KCl. The stable character of the  $\text{LiF-NaCl-KCl}$  triangle is confirmed by thermodynamic calculation for several interaction temperatures of substances included in the unstable  $\text{LiCl-NaF-KF}$  triangle. The exothermic nature of the exchange reaction is confirmed by the exoeffect on the DTA curve of heating a mixture of powders of 50 mol.%  $\text{LiCl}+25$  mol.%  $\text{NaF}+25$  mol.%  $\text{KF}$ . The phases formed after the reaction —  $\text{LiF}$ , boundary solid solutions based on NaCl and KCl, are confirmed by X-ray phase analysis data. A low-melting region from the melting point of the ternary eutectic (604°C) to the isotherm (650°C) is isolated on the concentration triangle, mixtures of which can be used as a functional material for various purposes.

**Keywords:** differential thermal analysis, phase equilibria, boundary solid solution, X-ray phase analysis

УДК 541.49:(537.622+543.243+543.555.4)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСЕ ПЕРРЕНАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 2,6-БИС(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНОМ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2024 г. В. В. Коковкин<sup>а,\*</sup>, И. В. Миронов<sup>а</sup>, Е. В. Коротаев<sup>а</sup>, Л. Г. Лавренова<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: basil@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 24.11.2023 г.

Методами статической магнитной восприимчивости, кондуктометрии, спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра изучены физико-химические свойства растворов комплекса перрената железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L) состава  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) в диметилсульфоксиде (ДМСО). Ранее было установлено, что соединение **1** обладает резким высокотемпературным спин-кроссовером (СКО)  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ . Изучение температурной зависимости  $\mu_{\text{эф}}$ (*T*) комплекса **1** в ДМСО показало, что СКО проявляется и в растворе. По данным электропроводности растворов в ДМСО при 298 К, комплекс **1** в исследованном концентрационном интервале  $3.6 \times 10^{-6}$ – $9.12 \times 10^{-4}$  М практически полностью диссоциирован. В УФ-области спектра обнаружен пик поглощения, который практически не зависит от температуры. В видимой области наблюдаются два совмещенных пика поглощения при 520–560 нм, отвечающих за комплексообразование  $\text{FeL}^{2+}$  и  $\text{FeL}_2^{2+}$  и изменяющихся с температурой и концентрацией L.

**Ключевые слова:** комплексообразование, железо(II), 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин, спектрофотометрия, кондуктометрия, спин-кроссовер

DOI: 10.31857/S0044457X24050173, EDN: YEIRRD

### ВВЕДЕНИЕ

Явление спин-кроссовера (СКО) [1, 2] неизменно привлекает внимание и является предметом многочисленных исследований [3–16]. Обратимое изменение спиновой мультиплетности центрального атома (низкий спин (НС)  $\leftrightarrow$  высокий спин (ВС)) может наблюдаться в комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией  $3d^4$ – $3d^7$ , имеющих октаэдрическую или псевдооктаэдрическую геометрию координационного полиэдра. Явление СКО проявляется под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны, внешнего электрического или магнитного поля и других факторов. Соединения, существующие в двух спиновых состояниях с достаточно продолжительным временем жизни, могут применяться для разработки устройств молекулярной электроники, в частности для создания дисплеев, систем памяти и в других областях. Наиболее ярко явление СКО проявляется в комплексах железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами. Указанные соединения

представляют особый интерес, поскольку в них спин-кроссовер  $^1\text{A}_1$  (*S* = 0, НС)  $\leftrightarrow$   $^5\text{T}_2$  (*S* = 2, ВС) сопровождается термохромизмом. Это значительно расширяет практическое применение данных комплексов, например в МРТ в качестве контрастных веществ [6]. В последнее время большое внимание уделяется поиску соединений, проявляющих бифункциональные свойства [17–22].

Комплексы, проявляющие СКО, в твердой фазе изучают методами статической магнитной восприимчивости, мессбауэровской спектроскопии и др. Вместе с тем достаточное внимание уделяется и исследованию комплексов, проявляющих СКО, в растворах [23–28]. Большой вклад в развитие этих работ внес Н. Toftlund [28]. Характер СКО в твердой фазе комплексов зависит от многих факторов, в том числе от подготовки образца. В растворах можно ожидать более простой ситуации, поскольку не существует “эффектов решетки”, как в случае твердого состояния.

Новосибирская группа исследователей в течение ряда лет занимается дизайном, синтезом и изуче-

нием комплексов железа(II) с рядом полиазотсодержащих гетероциклов, в частности с производными 1,2,4-триазола [29], *трис*(пиразол-1-ил)метана [11] и 2,6-*бис*(1H-имидазол-2-ил)пиридина [12]. Для большинства этих соединений наблюдается резкий СКО с гистерезисом на кривых зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$ . Ранее были опубликованы результаты исследования растворов комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом и *трис*(пиразол-1-ил)метаном [30, 31].

Целью настоящей работы является изучение СКО в комплексе перрената железа(II) с 2,6-*бис*(2-бензимидазол-2-ил)пиридином (L) в растворе диметилсульфоксида (ДМСО). В работе использовали методы статической магнитной восприимчивости, кондуктометрии, спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Комплекс состава  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$  в твердой фазе обладает резким СКО с гистерезисом [32].

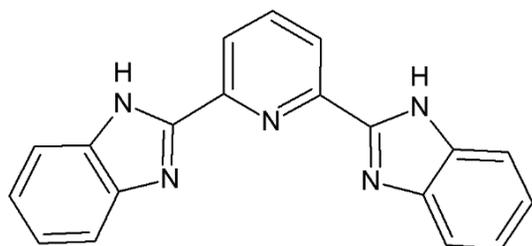


Схема 1. 2,6-*Бис*(бензимидазол-2-ил)пиридин (L).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics),  $\text{NaReO}_4$  (Alfa Aesar), аскорбиновую кислоту “мед.”, 2,6-*бис*(имидазол-2-ил)пиридин (L, Sigma-Aldrich), диметилсульфоксид “ос. ч.”. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Комплекс  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) синтезировали по методике, описанной в работе [32]. Проведенные исследования показали, что соединение **1** имеет искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра. Две молекулы 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридина координируются к иону железа(II) тридентатно-циклическим способом двумя атомами азота имидазольных циклов и атомом азота пиридина с образованием координационного узла  $\text{FeN}_6$ . Для проверки методики и сопоставления результатов была синтезирована соль  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$  (**2**), которую получали после растворения навески  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в воде, подкисленной аскорбиновой кислотой, добавки полуторного избытка  $\text{NaReO}_4$  и последующего неполного упаривания полученного

раствора. Осадок  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$  выпадал примерно через сутки после смешивания компонентов.

В качестве растворителя для исследования был выбран ДМСО, который предварительно продували аргоном для удаления следов кислорода для предотвращения окисления железа(II).

**Статическую магнитную восприимчивость** образцов измеряли методом Фарадея в интервале температур 80–420 К. Температурную стабилизацию образца с точностью 1 К во время измерения осуществляли с помощью ПИД-регулятора DTB9696 фирмы DeltaElectronics. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла ~2–3 град/мин. Напряженность внешнего магнитного поля 7.3 кЭ при проведении исследований поддерживали с точностью стабилизации ~1%. Для проведения исследований дегидратированного комплекса образец помещали в открытую кварцевую ампулу, вакуумировали до остаточного давления в измерительной ячейке установки  $10^{-2}$  мм рт. ст., затем создавали инертную атмосферу гелия при давлении 5 мм рт. ст. При проведении исследований исходного соединения и его 0.0025 М раствора в ДМСО образцы запаивали с атмосферным воздухом в кварцевые ампулы. Магнитную восприимчивость комплекса в растворе рассчитывали как разность между магнитной восприимчивостью раствора и ДМСО. Величину эффективного магнитного момента вычисляли как  $\mu_{\text{эф}} = (8\chi'_M T)^{1/2}$ , где  $\chi'_M$  — молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнитный вклад по схеме Паскаля. Температуры прямого ( $T_c \uparrow$ ) и обратного ( $T_c \downarrow$ ) переходов исследованных комплексов определяли исходя из условия  $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2 = 0$ .

Растворы исследуемых соединений  $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$  в ДМСО готовили в боксе, заполненном аргоном. ДМСО перед приготовлением растворов также продували аргоном для удаления кислорода. Растворы готовили растворением навесок **1** и **2** в заданном объеме растворителя.

**Электропроводность растворов** измеряли при помощи кондуктометра Radelkis ОК-102/1. Измерения проводили в диапазоне концентраций  $1.23 \times 10^{-5}$ – $9.12 \times 10^{-4}$  моль/л для комплекса **1** и  $7.97 \times 10^{-6}$ – $0.0020$  моль/л для  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ . Верхние границы концентраций примерно соответствуют растворимости в ДМСО. Величины электропроводности пересчитывали в удельную электропроводность ( $\kappa$ ) с использованием постоянной ячейки, которую определяли из измерений в водных растворах KCl известной концентрации ( $\kappa = 0.001413$  См/см для 0.0100 М при 25°C).

Съемку спектров поглощения проводили на спектрофотометре Genesis-6 в плотно закрытых кюветах с  $l = 0.10, 0.5$  и  $1$  см в диапазоне длин волн  $300\text{--}800$  нм. Для изменения температуры кювет использовали терморегулируемый блок, соединенный с внешним водяным термостатом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Статическая магнитная восприимчивость

Результаты исследования статической магнитной восприимчивости исходного комплекса **1**, его дегидратированного аналога и раствора в ДМСО представлены на рис. 1. Комплекс **1** обладает спин-кроссовером как в исходном, так и в дегидратированном (**1a**) твердом состоянии, а также в растворе ДМСО (**1s**). Температуры прямого и обратного переходов представлены в табл. 1. Прежде всего важно отметить изменение величины эффективного магнитного

момента, а также сохранение гистерезиса между прямым и обратным переходами после растворения комплекса **1** в ДМСО. В высокоспиновом состоянии комплекс **1s** демонстрирует большее достигаемое значение  $\mu_{\text{эф}}$  ( $4.88 \mu_B$ ) по сравнению с исходным (**1**,  $4.27 \mu_B$ ) и дегидратированным (**1a**,  $4.51 \mu_B$ ) комплексами. Соответствующая величина лучше согласуется с теоретическим значением  $4.9 \mu_B$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  [33–35], чем величины для исходного комплекса **1** и его дегидратированного аналога **1a**. Этот факт может указывать на то, что в случае твердотельных

Таблица 1. Температуры прямого ( $T_c \uparrow$ ) и обратного ( $T_c \downarrow$ ) переходов для изучаемых соединений

Соединение	$T_c \uparrow$ , K	$T_c \downarrow$ , K	$\Delta T_c$ , K
<b>1s</b>	360	345	15
<b>1</b>	392	381	11
<b>1a</b>	362	341	21

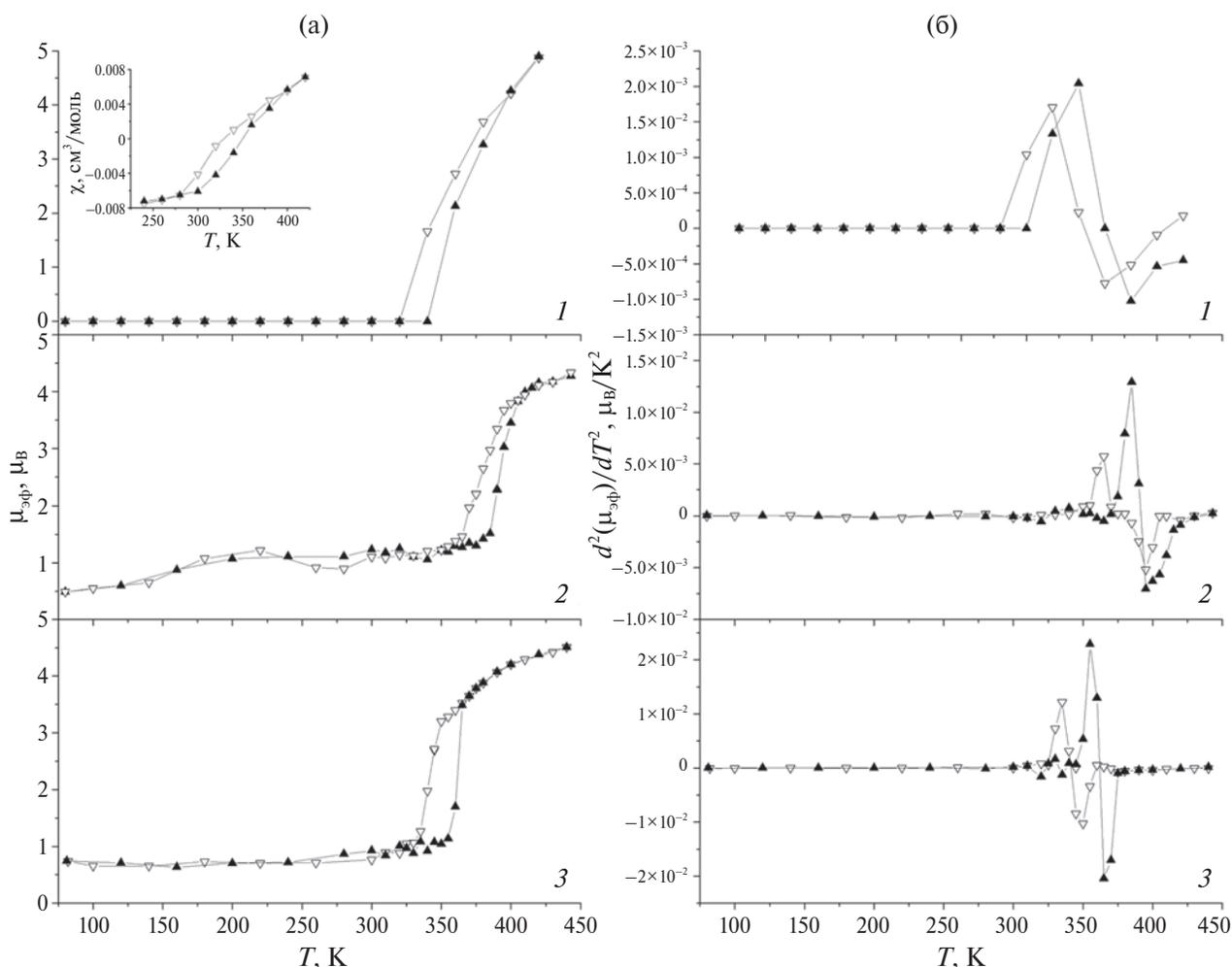


Рис. 1. Температурные зависимости  $\mu_{\text{эф}}$  (а) и  $d^2(\mu_{\text{эф}})^2/dT^2$  (б) для комплексов **1s** (1), **1** (2) и **1a** (3) соответственно ( $\blacktriangle$  — нагрев,  $\nabla$  — охлаждение). На вставке для температурной зависимости  $\mu_{\text{эф}}$  в случае комплекса **1s** представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

образцов в высокоспиновом состоянии сохраняется часть ионов железа в низкоспиновом состоянии, в то время как в растворе их доля существенно меньше. В низкоспиновом состоянии комплекс **1s** является диамагнитным и демонстрирует отсутствие остаточного магнитного момента, в то время как он наблюдается для **1** ( $0.49 \mu_B$ ) и **1a** ( $0.73 \mu_B$ ). Наличие остаточного магнитного момента для комплексов **1** и **1a** может быть связано с наличием температурно-независимого парамагнетизма Ван Флека. Таким образом, можно заключить, что для комплекса **1s** наблюдается более полный переход по сравнению с кристаллическими образцами **1** и **1a**. С точки зрения температур прямого и обратного переходов наибольшие величины соответствуют исходному комплексу **1**. Дегидратация исходного комплекса и его растворение в ДМСО приводят к снижению температуры кроссовера, причем диапазоны температур, в которых происходит спин-кроссовер для комплексов **1a** и **1s**, перекрываются. При этом комплекс **1s** демонстрирует наименьшую температуру прямого перехода, хотя температура обратного перехода в случае **1a** ниже. Следует также отметить наличие существенного гистерезиса между прямым и обратным переходами, который наблюдается для всех изученных соединений как непосредственно на температурной зависимости  $\mu_{эф}$ , так и для его второй производной (рис. 1). Дегидратация комплекса **1** и его растворение в ДМСО сопровождаются увеличением гистерезиса между прямым и обратным переходами. Наибольший гистерезис соответствует комплексу **1a**, а комплекс **1s** демонстрирует промежуточную величину гистерезиса между величинами  $\Delta T$  для **1** и **1a**.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что спин-кроссовер комплекса **1** проявляется и при растворении в ДМСО. Растворение приводит не только к изменению эффективного магнитного момента, но также влияет на температуру спин-кроссовера и величину гистерезиса.

#### Кондуктометрические измерения

Это исследование проводили с целью первоначальной характеристики системы. На рис. 2 показана зависимость  $\lg \kappa$  от  $\lg C$  для растворов **1** и **2** различной концентрации в ДМСО. Зависимости имеют слабую кривизну с наклоном в средней части около 0.979 для **1** и 0.969 для **2**.

Из представленных кондуктометрических данных для комплекса **1** можно оценить среднюю величину эквивалентной электропроводности электролита

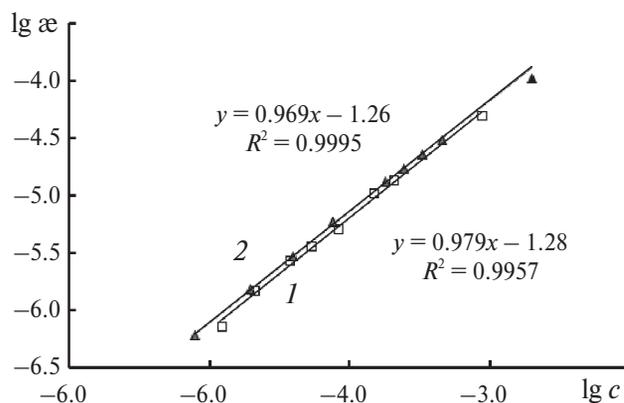


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) растворов ДМСО от концентрации при  $t = 25^\circ\text{C}$ : **1** — комплекс  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , **2** — соль  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ .

в ДМСО, которая равна  $\Lambda_{\text{ДМСО}}^0(\mathbf{1}) = 1000 \times \kappa/C = 32.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$ . Пересчет на водный раствор проводили с использованием правила Вальдена—Писаржевского [36]:

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \Lambda_{\text{ДМСО}}^0 \cdot \frac{\eta_{\text{ДМСО}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где  $\Lambda^0$  — значения предельной эквивалентной электропроводности комплекса **1** в воде и ДМСО,  $\eta$  — динамическая вязкость растворителей.

Величины динамической вязкости  $\eta$  для ДМСО и воды при  $25^\circ\text{C}$  равны  $1.967 \times 10^{-3}$  и  $0.896 \times 10^{-3}$  Па с. Пересчет с использованием уравнения (1) на водный раствор приводит к значению  $\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 71.0 \text{ См см}^2/\text{экв}$ . Для соли  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$  в исследованном концентрационном интервале средняя величина  $\Lambda_{\text{ДМСО}}^0 = 36.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$ . При пересчете на водный раствор с использованием уравнения (1) полученное значение  $\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 80.0 \text{ См см}^2/\text{экв}$  существенно ниже рассчитанного с использованием известных [37] величин  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0$  для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{ReO}_4^-$  в предположении полной диссоциации:  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0(1/2\text{Fe}^{2+}) + \lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0(\text{ReO}_4^-) = 108.4 \text{ См см}^2/\text{экв}$ . Следовательно, учитывая близкий к **1** наклон зависимости  $\lg \kappa$  от  $\lg C$  (рис. 2), можно сделать вывод, что  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$  в ДМСО полностью диссоциирован лишь по первой ступени.

Пересчет данных для  $\text{ReO}_4^-$  с водного раствора на раствор в ДМСО приводит к значению  $\lambda_{\text{ДМСО}}^0(\text{ReO}_4^-) = 25.0 \text{ См см}^2/\text{экв}$ . Поскольку общая величина  $\Lambda_{\text{ДМСО}}^0(\mathbf{1}) = 32.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$ , на долю большого комплексного катиона  $[\text{FeL}_2]^{2+}$ , имеющего хелатную структуру, приходится величина  $\lambda_{\text{ДМСО}}^0(1/2\text{Fe}^{2+}) = 7.3 \text{ См см}^2/\text{экв}$ . Таким образом, комплекс **1** существует в растворе ДМСО без внеш-

несферных анионов  $\text{ReO}_4^-$ . На последнее обстоятельство указывает также линейная зависимость  $\lg \alpha$  от  $\lg C$ , которая с учетом электропроводности ДМСО должна иметь тангенс угла наклона 1.0. Это подтверждается данными рис. 2. Отметим также, что кондуктометрические измерения проводили при  $25^\circ\text{C}$  в течение короткого времени (до 20–30 мин). Из-за общей замедленности превращений маловероятно, что комплекс  $\text{FeL}_2^{2+}$  в значительной степени превратился в  $\text{FeL}^{2+}$ , хотя, поскольку заряд  $L = 0$ , такое превращение не могло бы сильно повлиять на результаты.

#### Спектрофотометрические измерения

Гистерезис магнитных моментов (рис. 1а), т.е. несовпадение зависимостей их изменения от температуры при нагреве и охлаждении, для комплексов в растворе может быть вызван только отсутствием равновесия между формами вследствие замедленного превращения их друг в друга. В этом случае при данной температуре концентрации форм не будут совпадать при нагревании и охлаждении. В указанной системе при  $C_L/C_{\text{Fe}} \geq 2$  можно ожидать наличия двух форм:  $\text{FeL}^{2+}$  и  $\text{FeL}_2^{2+}$ , тем более что с ростом температуры устойчивость хелатных комплексов всегда значительно снижается [38]. Молекулы ДМСО также могут быть лигандами, однако по-

скольку их концентрация большая и постоянная, мы их не указываем. Из данных кондуктометрии следует, что ионы  $\text{ReO}_4^-$  практически не ассоциированы с  $\text{FeL}_2^{2+}$ . Известна лишь одна работа [23], в которой изучено равновесие  $\text{FeL}^{2+} + L = \text{FeL}_2^{2+}$ . Однако в качестве растворителя выбран метанол, что исключает возможность использования этих результатов в данной работе. Как отмечено выше, в выбранном растворителе скорости процессов комплексообразования низкие и равновесие не достигается, по крайней мере при пониженной температуре. Из магнитных измерений следует, что в широком диапазоне температур (рис. 1) в растворе присутствуют одновременно формы НС  $\text{FeL}_2^{2+}$  и ВС  $\text{FeL}_2^{2+}$ , которые обычно имеют разную устойчивость. Однако указать точно, какая из подсистем (НС или ВС) является более инертной, затруднительно.

При замедленности превращений качественно аналогичное магнитным моментам несовпадение зависимостей при нагреве и охлаждении (гистерезис) может наблюдаться и в спектрах поглощения. При исследовании спин-кроссовера обычно большее внимание уделяют полосам  $d-d$ -переходов. Однако в данной системе они полностью перекрыты намного более интенсивными полосами переноса заряда. Показанный на рис. 3 спектр относится одновременно к обеим формам:  $\text{FeL}^{2+}$  и  $\text{FeL}_2^{2+}$ . При изме-

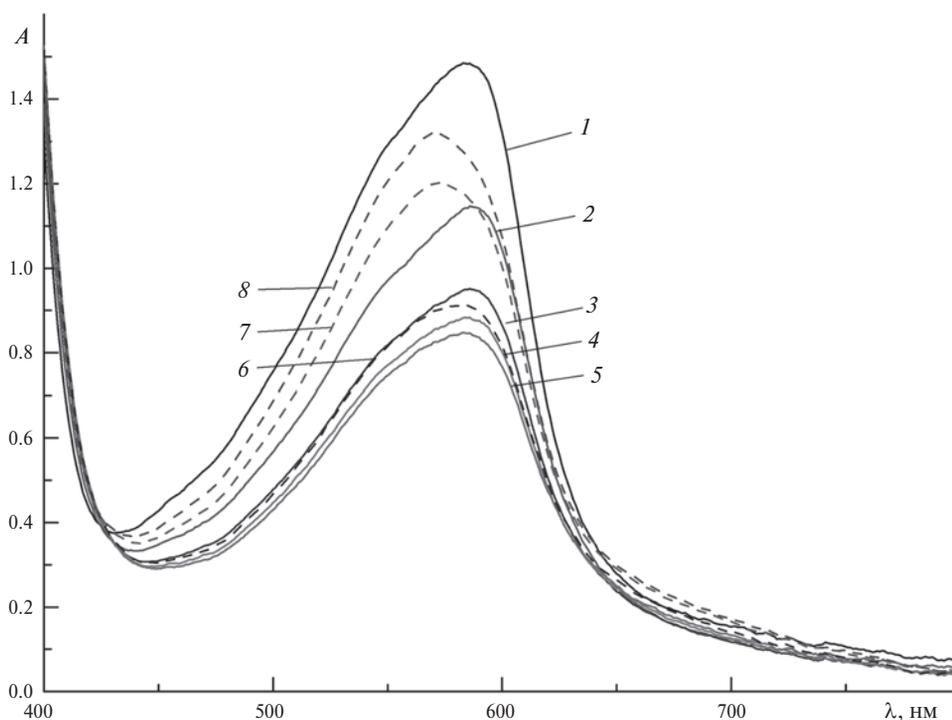


Рис. 3. Спектр раствора, содержащего  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)$  ( $3.6 \times 10^{-4}$  моль/л) и  $L$  ( $1.83 \times 10^{-3}$ ) в ДМСО,  $l = 1$  см. Сплошные линии — нагрев (1 — 25, 2 — 35, 3 — 45, 4 — 55, 5 — 65°C); пунктирные линии — охлаждение (6 — 55, 7 — 40, 8 — 25°C).

нении температуры он значительно меняется. В примере на рис. 3 при нагревании до 65°C (~1 град/мин) интенсивность в максимуме снижается приблизительно вдвое. Положение максимума при этом изменяется незначительно (<2 нм). Однако при обратном охлаждении до исходных температур наблюдается как заметное изменение формы спектра, так и смещение максимума с 586 до 572 нм. При этом интенсивность в максимуме по сравнению с состоянием до начала нагревания снижается на 16%. Аналогичная картина наблюдается и в других случаях: спектр после охлаждения никогда не совпадает с исходным (до нагревания) и имеет меньшую интенсивность в максимуме.

Это согласуется с гистерезисом магнитной восприимчивости (вставка для **1s** на рис. 1а) в области комнатных температур. В данной температурной области превалирует HS-состояние иона железа, магнитная восприимчивость отрицательна ( $\mu_{\text{эф}} = 0$ ) и продолжается ее уменьшение. Кривые, соответствующие нагреву и охлаждению образца, начинают совпадать в области температур < 280 К.

Помимо полосы, приведенной на рис. 3, в спектре комплекса присутствует также интенсивная полоса при 330 нм с  $\epsilon = 1.8 \times 10^4$ , характеристики которой совершенно не зависят от температуры. По-видимому, это интралигандная полоса, обусловленная  $\pi-\pi$ -переходами в L.

Анион  $\text{ReO}_4^-$  в используемой области не поглощает. При  $\lambda < 300$  нм наблюдается интенсивное поглощение ДМСО.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические свойства комплекса перрената железа(II) с 2,6-бис(2-бензимидазол-2-ил)пиридином (L) состава  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО методами статической магнитной восприимчивости, кондуктометрии и спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра. Комплекс обладает резким спин-кроссовером как в твердом (исходном и дегидратированном) состоянии, так и в растворе ДМСО. Определены температуры прямого и обратного спиновых переходов.

Спектры растворов в области полос переноса заряда также сильно зависят от температуры: интенсивность полос снижается при нагреве и возрастает при охлаждении, однако полного восстановления спектров после охлаждения до исходной температуры не происходит. Наблюдаемые несовпадения (гистерезис) объяснены замедленными процессами при образовании комплексов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700315-2 и 121031700313-8).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III / Eds. G. Tlich P., Goodwin H.A. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
2. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Wiley, 2013. 562 p.
3. Kumar K.S., Ruben M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>
4. Scott H.S., Staniland R.W., Kruger P.E. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 362. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.001>
5. Yang X., Enriquez-Cabrera A., Dorian Toha D. et al. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. P. 10828. <https://doi.org/10.1039/d3dt02003g>
6. Kahn O., Krober J., Jay C. // *Adv. Mater.* 1992. V. 4. P. 718. <https://doi.org/10.1002/adma.19920041103>
7. Enriquez-Cabrera A., Rapakousiou A., Bello M.P. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 419. P. 213396. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213396>
8. Kumar K.S., Vela S., Heinrich B. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 1022. <https://doi.org/10.1039/C9DT04411F>
9. Kuppusamy S.K., Mizuno A., Garcia-Fuente A. et al. // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 16. P. 13654. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07217>
10. Molnar G., Rat S., Salmon L. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1703862. <https://doi.org/10.1002/adma.201703862>
11. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 843. <https://doi.org/10.3390/cryst10090843>
12. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г. // *Журн. неорганической химии.* 2023. Т. 68. № 6. С. 774. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2360010X>
13. Guo W., Daro N., Pillet S. et al. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. № 57. P. 12927. <https://doi.org/10.1002/chem.202001821>
14. Ribeiro P.O., Alho B.P., Ribas R.M. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 489. P. 165340. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165340>
15. Cuza E., Mekuimemba C.D., Cosquer N. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6536. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00335>

16. Craze A.R., Zenno H., Pfrunder M.C. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 9. P. 6731.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00553>
17. Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 18. P. 6001.  
<https://doi.org/10.1039/D0TC01532F>
18. Nguyen T.D., Veauthier J.M., Angles-Tamayo G.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 10. P. 4842.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835>
19. Luo B.-X., Pan Y., Meng Y.-Sh. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 38. P. 3992.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100622>
20. Turo-Cortes R., Meneses-Sanchez M., Delgado T. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 10686.  
<https://doi.org/10.1039/D2TC02039D>
21. Ibrahim N.M.J.N., Said S.M., Mainal A. et al. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 126. P. 110828.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110828>
22. Ribeiro P.J., Alho B.P., Ribas R.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165340.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165340>
23. Strauss B., Linert W., Gutmann V. et al. // Monatsh. Chem. 1992. V. 123. P. 537.
24. Boca M., Jameson R.F., Linert W. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 290.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.09.010>
25. Bräunlich I., Sánchez-Ferrer A., Bauer M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 3546.  
<https://doi.org/10.1021/ic403035u>
26. Sundaresan S., Kitchen J.A., Brooker S. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 2050.  
<https://doi.org/10.1039/c9qi01478k>
27. Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202000047>
28. Toftlund H. // Coord. Chem. Rev. 1989. V. 94. P. 67.
29. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 5–6. P. 670.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>
30. Kokovkin V.V., Mironov I.V., Korotaev E.V. et al. // Chem. Select. 2019. V. 4. P. 9360.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201901424>
31. Коковкин В.В., Коротаев Е.В., И.В. Миронов И.В. и др. // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 8. С. 1277.  
[https://doi.org/10.26902/JSC\\_id78495](https://doi.org/10.26902/JSC_id78495)
32. Лавренова Л.Г., Дюкова И.И., Коротаев Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 34.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20010109>
33. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. литер., 1958. 458 с.
34. Ракитин Ю.В., Калиников В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 276 с.
35. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия / Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 568 с.
36. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирилина Г.А. Электрохимия. М.: Лань, 2015. 672 с.
37. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков / Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 365 с.
38. Никитина М.Г., Пырзу Д.Ф. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1482.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21100123>

## STUDY OF SPIN CROSSOVER PHENOMENON IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS OF AN IRON(II) PERRHENATE COMPLEX WITH 2,6-BIS(BENZIMIDAZOL-2-YL)PIRIDINE

V. V. Kokoivkin\*, I. V. Mironov, E. V. Korotaev, L. G. Lavrenova

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

*\*e-mail: basil@niic.nsc.ru*

By methods of static magnetic susceptibility, conductometry and spectrophotometry measurements in UV and visible spectra ranges, there were studied physicochemical properties of solutions of perrhenate iron(II) complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine (L) of composition  $[\text{FeL}_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) in dimethylsulfoxide (DMSO). As it was established previously, **1** provides a sharp high-temperature spin crossover (SCO)  $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ . The study of the temperature dependence of  $\mu_{\text{eff}}(T)$  of complex **1** in DMSO showed that the SCO also reveals itself in solution. According to the electrical conductivity of solutions in DMSO at 298 K, the complex **1** in the studied concentration range  $3.6 \times 10^{-6} - 9.12 \times 10^{-4}$  M is almost completely dissociated. An absorption peak was found in the UV region of the spectrum, which is practically independent on temperature. In the visible region, two combined absorption peaks are observed at 520–560 nm, which are responsible for the complex formation of  $\text{FeL}^{2+}$  and  $\text{FeL}_2^{2+}$  and vary with temperature and L concentration.

**Keywords:** complex formation, iron(II), 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, spectrophotometry, conductivity measurements, spin crossover

УДК 544.344+542.061

## ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ АММОНИЯ–ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ НОНИЛФЕНОЛ–ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© 2024 г. Д. О. Шильковская<sup>a, b</sup>, Д. Ю. Куимова<sup>a</sup>, А. М. Елохов<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

<sup>b</sup>Институт технической химии УрО РАН, ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013 Россия

\*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Методом изотермического титрования и изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе сульфат аммония–оксиэтилированный нонилфенол (неонол АФ 9-10)–вода при 25°C, определены оптимальные параметры экстракции (соотношение неонол АФ 9-10 : сульфат аммония = 1 : 3, массовая доля воды 75.0 мас. %) и установлены закономерности распределения ионов железа(III), меди(II), алюминия и индия в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода в присутствии ацетилацетона и 1,2,3-бензотриазола. Найдены условия количественного извлечения алюминия и меди(II) из аммиачных сред. Определены условия отделения меди(II) и железа(III) от цинка, кобальта(II) и индия в нейтральной среде, а также меди(II) от цинка и кобальта(II) при содержании 0.05–0.06 моль/л аммиака в присутствии ацетилацетона; никеля от кобальта(II) и железа(III) при содержании 0.1–0.5 моль/л серной кислоты в присутствии 1,2,3-бензотриазола.

**Ключевые слова:** неионные ПАВ, оксиэтилированные нонилфенолы, жидкостная экстракция, ацетилацетон, 1,2,3-бензотриазол

**DOI:** 10.31857/S0044457X24050184, **EDN:** YEIACZ

### ВВЕДЕНИЕ

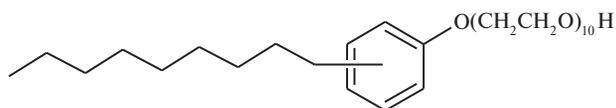
Полиэтиленгликоли, блок-сополимеры оксидов этилена и пропилена и неионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение для предварительного концентрирования при определении ионов металлов [1–3], лекарственных средств и биологически активных веществ [4–6], органических токсикантов [7–9] в различных объектах. По сравнению с органическими растворителями водорастворимые полимеры и ПАВ являются менее пожароопасными и токсичными по отношению к человеку и окружающей среде. Концентрирование органических веществ и металлоорганических соединений [10–12] возможно без использования дополнительных реагентов. Для извлечения ионов металлов используют способность оксиэтилированных ПАВ и полиэтиленгликолей выступать в роли нейтральных кислородсодержащих экстрагентов в кислых средах [13–15], а также концентрируют ионы металлов в форме комп-

лексных соединений с органическими реагентами [16–19].

Среди неионных ПАВ в экстракции широкое распространение получили оксиэтилированные нонилфенолы (торговая марка неонолы), их применяют для извлечения ионов металлов из кислых сред в присутствии галогенид-ионов по гидратно-сольватному механизму [20, 21] и при разработке экстракционно-спектрофотометрических методик определения ионов металлов с органическими реагентами [22, 23]. В настоящей работе изучены закономерности извлечения ионов металлов оксиэтилированными нонилфенолами в присутствии N- и O-содержащих экстракционных реагентов — ацетилацетона [24–26] и 1,2,3-бензотриазола [27–29].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали неионное ПАВ неонол АФ-9-10 (оксиэтилированный нонилфенол,  $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$ , ТУ 2483-077-05766801-98);



сульфат аммония квалификации “ч. д. а.” в качестве высаливателя; гексагидраты хлорида железа(III) и сульфата цинка, пентагидрат сульфата меди, гептагидраты сульфатов кобальта и никеля, сульфат индия, декаоктагидрат сульфата алюминия квалификации “х. ч.” для исследования распределения ионов металлов; 1,2,3-бензотриазол и ацетилацетон квалификации “ч. д. а.” в качестве комплексообразователей. Среду растворов регулировали введением растворов серной кислоты и аммиака квалификации “ч. д. а.”.

Границы области расслаивания в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода при 25°C определяли методом изотермического титрования [30]. Для этого растворы неонола АФ 9-10 с заданной концентрацией (30.0, 20.0, 10.0, 5.0, 2,5 мас.%) титровали 30.0 мас. %-ным раствором сульфата аммония. Конец титрования определяли по появлению устойчивой опалесценции. Положение нод области расслаивания определяли изотермическим методом сечений [31]. Измеряемым физическим свойством жидкой фазы был показатель преломления, который регистрировали на рефрактометре ИРФ-454Б2М. Границы фазовых переходов определяли по изломам на кривой зависимости показателя преломления от концентрации сульфата аммония. Исследованы четыре сечения, исходящие из вершины сульфата аммония на сторону неонол АФ 9-10–вода с соотношением неонол АФ 9-10 : вода = 40.0 : 60.0, 20.0 : 80.0, 10.0 : 90.0 и 5.0 : 95.0.

Экстракцию ионов металлов в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода осуществляли в градуированных пробирках, в которые помещали 4.0 г сульфата аммония, 1.0 г неонола АФ 9-10, 1.0 мл 0.1 моль/л раствора соли металла, расчетное количество комплексообразователя (0.2 мл ацетилацетона или 0.12 г бензотриазола), расчетный объем 5.0 моль/л серной кислоты или 2.4 моль/л раствора аммиака, затем доводили дистиллированной водой до объема 20 мл. Смесь встряхивали в течение 1 мин, после полного расслоения отделяли рафинат, в котором определяли содержание металла комплексонометрическим титрованием [32]. Экспериментально доказано, что присутствие ПАВ не влияет на результаты определения ионов металлов.

Степень извлечения ионов металлов ( $R$ ) рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{n(M)_0 - n(M)_{\text{раф}}}{n(M)_0} \times 100,$$

где  $n(M)_0$  и  $n(M)_{\text{раф}}$  — исходное количество (моль) распределяемого иона металла и его количество (моль) в рафинате соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе с целью выбора концентрационных параметров для проведения экстракции методом изотермического титрования и изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода (рис. 1, табл. 1). На фазовой диаграмме обнаружены области ненасыщенных растворов ( $L$ ), расслаивания ( $L_1 + L_2$ ), монотектического равновесия ( $L_1 + L_2 + (NH_4)_2SO_4$ ), кристаллизации сульфата аммония ( $L + (NH_4)_2SO_4$ ). Состав равновесной твердой фазы подтвержден формой функциональных зависимостей показателей преломления жидкой фазы от состава смесей и термогравиметрическими исследованиями. Область расслаивания существует при содержании воды в смесях  $< 83$  мас. % и смещена к бинарной системе сульфат аммония–вода. Ноды области расслаивания расходятся в направлении бинарной системы сульфат аммония–вода, что свидетельствует о доминирующем воздействии указанных компонентов.

Экспериментально установлено, что смесь, содержащая 75.0% воды, 20.0% сульфата аммония и 5.0% неонола АФ 9-10, расслаивается с получением органической фазы объемом 1.0 мл (при общем объеме системы 20.0 мл). Расслаивание при этом

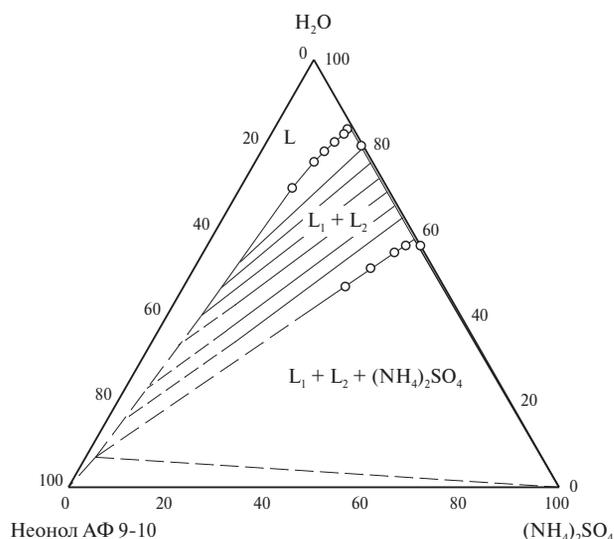


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода при 25°C.

**Таблица 1.** Состав насыщенных растворов системы сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода при 25°C

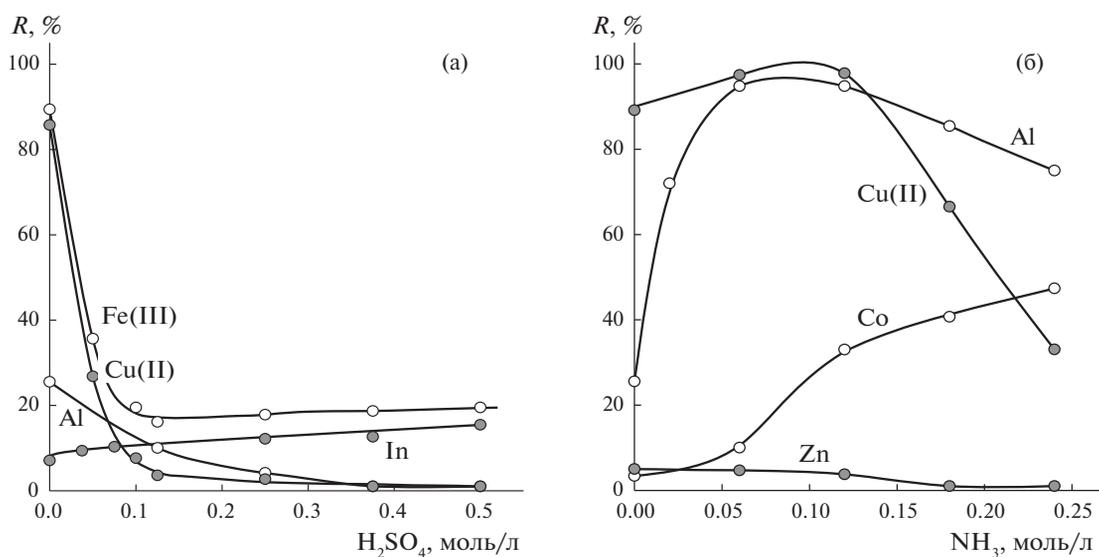
Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	вода	неонол АФ 9-10	
43.5	56.5	0.0	L + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
14.9	83.8	1.3	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
14.9	82.6	2.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
13.9	80.7	5.4	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
12.9	78.6	8.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
12.0	76.1	11.9	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
10.6	70.0	19.4	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
19.7	79.9	0.4	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
40.5	56.5	3.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
39.0	54.9	6.1	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
36.0	51.2	12.8	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
33.0	46.9	20.1	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

сохраняется при введении серной или хлороводородной кислот до 0.6 моль/л, аммиака и раствора гидроксида натрия в концентрации >3 моль/л.

Для оценки экстракционных возможностей системы изучено распределение  $1.0 \times 10^{-4}$  моль ионов

железа(III), меди(II), алюминия и индия в зависимости от концентрации серной кислоты, а также ионов алюминия, кобальта(II), цинка и меди(II) в зависимости от концентрации аммиака в присутствии  $2.0 \times 10^{-3}$  моль ацетилацетона (рис. 2). Выбор серной кислоты для создания среды обусловлен низкой комплексообразующей способностью сульфат-иона и, как следствие, невозможностью извлечения изучаемых ионов металлов по анионообменному механизму из кислых сред. Без введения серной кислоты железо(III) извлекается на 88%, вероятно, в виде внутрикомплексного соединения с ацетилацетоном. С ростом кислотности наблюдается разрушение указанного соединения, что сопровождается резким падением степени извлечения до 20% при концентрации серной кислоты >0.1 моль/л. Аналогичный вид имеет и кривая извлечения меди(II), ее максимальная степень извлечения (85%) наблюдается в отсутствие серной кислоты. Извлечение алюминия и индия существенно ниже, что может быть связано с меньшей устойчивостью их комплексных соединений с ацетилацетоном.

Степень извлечения меди(II) и алюминия увеличивается с ростом содержания аммиака от 0.0 до 0.1 моль/л, при этом степень извлечения обоих металлов в интервале концентраций аммиака от 0.06 до 0.12 моль/л превышает 95%. Дальнейшее увеличение концентрации аммиака приводит к падению степени извлечения, что может быть связано с ростом степени протекания конкурирующих реакций образования аминоккомплексов меди(II) и осаждения гидроксида алюминия. Кривая извлечения кобальта(II) плавно



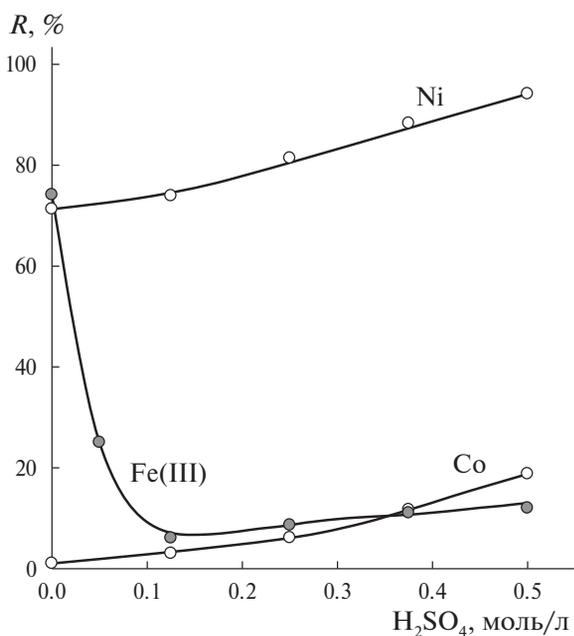
**Рис. 2.** Экстракция ионов металлов в присутствии ацетилацетона в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода из сернокислых (а) и аммиачных (б) сред (0.005 моль/л ионов металлов, 0.1 моль/л ацетилацетона,  $V_{06} = 20$  мл).

возрастает во всем исследованном интервале, его извлечение не превышает 45%.

Полученные данные позволяют предположить, что изученные ионы металлов извлекаются по координационному механизму с участием ацетилацетона, неонол АФ 9-10 выступает в роли фазообразователя и не участвует в процессе экстракции. Введение кислот или оснований в большинстве случаев приводит к падению степени извлечения за счет протекания конкурирующих реакций с ионами металлов или протонирования ацетилацетона.

Полученные данные свидетельствуют о том, что систему сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода можно использовать для разделения ионов металлов. Так, при проведении экстракции в нейтральной среде возможно отделение меди(II) и железа(III) от цинка и кобальта(II) ( $\beta_{\text{Fe(III)/Co(II)}} = 26.7$ ;  $\beta_{\text{Fe(III)/Zn}} = 17.9$ ;  $\beta_{\text{Cu(II)/Co(II)}} = 26.6$ ;  $\beta_{\text{Cu(II)/Zn}} = 17.8$ ), при содержании аммиака 0.05–0.06 моль/л возможно отделение меди(II) от цинка и кобальта(II) ( $\beta_{\text{Cu(II)/Co(II)}} = 21.2$ ;  $\beta_{\text{Cu(II)/Zn}} = 9.7$ ).

На следующем этапе исследовано распределение  $1.0 \times 10^{-4}$  моль ионов железа(III), кобальта(II) и никеля в присутствии  $2.0 \times 10^{-3}$  моль 1,2,3-бензотриазола в зависимости от концентрации серной кислоты (рис. 3).



**Рис. 3.** Экстракция ионов металлов в присутствии 1,2,3-бензотриазола в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –неонол АФ 9-10–вода из сернокислых сред (0.005 моль/л ионов металлов, 0.1 моль/л 1,2,3-бензотриазола,  $V_{\text{об}} = 20$  мл).

Степень извлечения никеля увеличивается с ростом кислотности, достигая 94% при содержании серной кислоты 0.5 моль/л. Максимальная степень извлечения железа составляет 70% и наблюдается при отсутствии серной кислоты в экстракционной системе, введение серной кислоты до концентрации 0.12 моль/л приводит к уменьшению степени извлечения железа(III) до 7%. Экстракция кобальта(II) возрастает во всем изученном интервале концентраций и достигает 20% при содержании серной кислоты 0.5 моль/л. Наиболее вероятно, что экстракция изученных ионов металлов осуществляется в виде их комплексных соединений с 1,2,3-бензотриазолом, при этом неонол АФ 9-10 выступает в роли фазообразователя, не участвуя в процессе экстракции. Наблюдаемые различия в зависимостях степени извлечения ионов металлов от кислотности обусловлены различной устойчивостью образующихся комплексных соединений. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности экстракционного отделения никеля от кобальта и железа(III) в системе сульфат аммония–неонол АФ 9-10–вода в присутствии 1,2,3-бензотриазола ( $\beta_{\text{Ni/Co(II)}} = 70.2$ ;  $\beta_{\text{Ni/Fe(III)}} = 12.3$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования фазовых равновесий предложена новая экстракционная система на основе неионного ПАВ неонол АФ 9-10 и сульфата аммония в качестве высаливателя. Исследование распределения ионов металлов в присутствии ацетилацетона и 1,2,3-бензотриазола в предложенной системе позволило предположить, что извлечение изученных ионов металлов происходит по координационному механизму в виде комплексных соединений указанных реагентов с катионами металлов. При этом на их распределение существенное влияние оказывает как устойчивость экстрагируемого соединения, так и кислотность раствора. Степень извлечения при введении серной кислоты в большинстве случаев падает из-за протонирования реагента и последующего разрушения экстрагируемого комплексного соединения. Важно отметить, что различия в устойчивости образующихся комплексных соединений и их экстрагируемости создают условия для разделения ионов металлов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anzum R., Alawamleh K., Bokov D.O. et al. // Food Sci. Tech. 2022. V. 42. P. e80721.  
<https://doi.org/10.1590/fst.80721>
2. Mandal S., Lahiri S. // Microchem. J. 2022. V. 175. № 107150.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107150>
3. Neves H.P., Ferreira G.M., Ferreira G.M. et al. // Sep. Purif. Tech. 2022. V. 282. P. 120064.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>
4. Kojro G., Wroczynski P. // J. Chromatogr. Sci. 2020. V. 58. № 2. P. 151.  
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz064>
5. Madej K. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2009. V. 28. № 4. P. 436.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.02.002>
6. Gniazdowska E., Korytowska N., Kłodka G. et al. // Pharmaceuticals. 2020. V. 13. № 12. P. 458.  
<https://doi.org/10.3390/ph13120458>
7. Liu W., Xie M., Hao X. et al. // Microchem. J. 2021. V. 164. P. 105963.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105963>
8. Ghaderi E., Amiri A.A. // J. Iran. Chem. Soc. 2021. V. 18. P. 1373.  
<https://doi.org/10.1007/s13738-020-02121-8>
9. Zhong S., Tan S.N., Ge L. et al. // Talanta. 2011. V. 85. № 1. P. 488.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.009>
10. Xie M., Hao X., Jiang X. et al. // J. Sep. Sci. 2021. V. 44. № 12. P. 2457.  
<https://doi.org/10.1002/jssc.202100088>
11. Zheng H., Hong J., Luo X. et al. // Microchem. J. 2019. V. 145. P. 806.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.057>
12. Mahmoud-Nezhad S., Taheri A. // Appl. Nanosci. 2023. V. 13. P. 4613.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-023-02759-9>
13. Hamta A., Dehghani M.R. // J. Mol. Liq. 2017. V. 231. P. 20.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.084>
14. Da Rocha Patrício P., Mesquita M.C., da Silva L.H.M et al. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 193. P. 311.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062>
15. Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1200.
16. Temel N.K., Gürkan R. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. P. 1174.  
<https://doi.org/10.1134/S1061934819120128>
17. Khudhair A.F., Hassan M.K., Alesaryet H.F. et al. // Indones. J. Chem. 2019. V. 19. № 3. P. 638.  
<https://doi.org/10.22146/ijc.35681>
18. Abou El-Reash Y.G., Tantawy H.A., Abdel-Latif E. et al. // Microchem. J. 2020. V. 158. P. 105280.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105280>
19. Liang H., Chen Q., Xu C. et al. // Sep. Purif. Tech. 2019. V. 210. P. 835.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.071>
20. Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. №9. С. 1608.
21. Станкова А.В., Елохов А.М., Леснов А.Е. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 328.  
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0130>
22. Станкова А.В., Елохов А.М. // Вестник Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2019. Т. 9. № 1. С. 50.
23. Шильковская Д.О., Денисова С.А., Елохов А.М. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 14. С. 30.
24. Nezhadali A., Sadeghi A., Roigar M. // Arabian J. Chem. 2015. V. 8. № 2. P. 164.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.02.002>
25. Takeshita Y., Sato Y., Nishi S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. № 12. P. 4496.  
<https://doi.org/10.1021/ie0001801>
26. Денисова С.А., Леснов А.Е., Бочарова Е.А. и др. // Вестник Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2014. № 3. С. 86.
27. Mendes I.A., Turel Z.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1985. V. 96. № 4. P. 343.  
<https://doi.org/10.1007/bf02163034>
28. Kapadia J., Turel Z.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1987. V. 118. № 1. P. 15.  
<https://doi.org/10.1007/bf02165650>
29. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 38.
30. Ulloa G.R., Coutens C., Sánchez M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 47. P. 62.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.021>
31. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.П. Метод сечений. Применение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 121 с.
32. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. Вайнштейн Ю.И. М.: Химия, 1970. 360 с.

# METAL IONS EXTRACTION IN THE AMMONIUM SULFATE–OXYETHYLATED NONYLPHENOL (NEONOL AF 9-10)–WATER SYSTEM IN THE PRESENCE OF ORGANIC COMPLEXING AGENTS

D. O. Shilykovskaya<sup>a,b</sup>, D. Yu. Kuimova<sup>a</sup>, A. M. Elokhov<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Perm State University, Perm, 614990 Russia

<sup>b</sup>Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia

\*e-mail: elhalex@yandex.ru

Using isothermal titration method and isothermal method of sections, phase equilibria in the ammonium sulfate–oxyethylated nonylphenol (neonol AF 9-10)–water at 25°C system were studied. Optimal extraction parameters (ratio neonol AF 9–10 : ammonium sulfate = 1 : 3, mass fraction of water 75.0 wt.%) were determined and the patterns of distribution of iron(III), copper(II), aluminum and indium ions in the system ammonium sulfate–oxyethylated nonylphenol (neonol AF 9-10)–water in the presence of acetylacetone and 1,2,3-benzotriazole were established. Conditions for the quantitative extraction of aluminum and copper(II) from ammonia media have been found. The conditions for the separation of copper(II) and iron(III) from zinc, cobalt(II) and indium in a neutral environment, as well as copper(II) from zinc and cobalt(II) at a content of 0.05–0.06 mol/l ammonia in the presence of acetylacetone were determined; nickel from cobalt(II) and iron(III) at a content of 0.1–0.5 mol/l sulfuric acid in the presence of 1,2,3-benzotriazole.

**Keywords:** nonionic surfactants, ethoxylated nonylphenols, liquid-liquid extraction, acetylacetone, 1,2,3-benzotriazole

УДК 539-022.532: 661.847.511+546.654

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И СЕРЕБРА**©2024 г. С. И. Садовников<sup>a,\*</sup>, С. В. Сергеева<sup>b</sup>, А. И. Гусев<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия<sup>b</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с  $x$  от 0.002 до 0.50 синтезированы методом гидрохимического соосаждения. Размер наночастиц  $\text{ZnS}$  в полученных гетеронаноструктурах составляет 2–4 нм. Отжиг синтезированных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе при температуре от 25 до 530°C и более приводит к изменению их фазового состава вследствие окисления кубического сульфида цинка до гексагонального оксида цинка. Окисление начинается при температуре ~250°C, и содержание оксида цинка в них после отжига при 530°C достигает ~26–30 вес. %. Размер наночастиц образующегося  $\text{ZnO}$  составляет от 12 до 17–25 нм. Изучение окисления гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе показало, что первоначальная убыль массы, наблюдаемая при нагреве до ~120°C, обусловлена удалением адсорбированной влаги. Последующая потеря массы, происходящая при нагреве от ~250 до ~430–450°C, связана с началом окисления сульфида  $\text{ZnS}$  и образованием оксида  $\text{ZnO}$ . Наибольшая потеря массы наблюдается при нагреве от ~450 до ~580°C и обусловлена ростом содержания  $\text{ZnO}$ , частичным окислением серы и ее удалением в виде  $\text{SO}_2$ . Стадии окисления подтверждены наличием максимумов на температурных зависимостях ионных токов, соответствующих  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Изученные гетеронаноструктуры являются термически стабильными при нагреве до ~200–250°C.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, сульфид серебра, химическое соосаждение, гетеронаноструктура, стабильность фазового состава, оксид цинка

DOI: 10.31857/S0044457X24050192, EDN: YEFOLY

**ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковые сульфиды  $\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  широко используются в различных электронных устройствах, люминофорах и катализаторах [1–10]. Кубический (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфид цинка  $\alpha$ - $\text{ZnS}$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g$  3.50–3.76 эВ [4]. Двумя основными модификациями сульфида серебра являются моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантит  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ , существующий при температуре ниже 180°C, и объемноцентрированный кубический (ОЦК) (пр. гр.  $I\bar{m}\bar{3}m$ ) аргентит  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ , который существует в температурном интервале от 180 до 585°C. Ширина запрещенной зоны сульфида серебра со структурой акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  равна 0.9–1.1 эВ [3].

Изменение ширины запрещенной зоны сульфидов наблюдается при уменьшении размеров наночастиц и при создании сульфидных гетеронаноструктур [1, 4]. Более простым способом является получение полупроводниковых гетеронаноструктур,

состоящих из наночастиц сульфидов цинка и серебра. Ширина запрещенной зоны гетеронаноструктуры на основе  $\text{ZnS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  может меняться от 1.0 до 4.0 эВ, что позволяет варьировать положение края оптического поглощения от инфракрасного до ближнего ультрафиолетового диапазона [11].

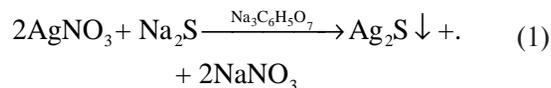
Термическая стабильность фазового состава гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  имеет важное значение для их возможного применения. При нагреве гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  может происходить окисление сульфидов. Поэтому для расширенного применения гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  нужно знать, насколько стабилен их фазовый состав. В литературе сведения о термической стабильности гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  отсутствуют.

В настоящей работе впервые изучена термическая стабильность состава сульфидных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с разным относительным содержанием  $x$  сульфида серебра от 0.002 до 0.50, синтезированных с использованием разных наборов реагентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы реагентов для синтеза гетеронаноструктур сульфидов цинка и серебра готовили на высокочистой деионизированной воде как растворителе, которую получали с помощью системы Milli-Q Reference (Merck, Millipore). Удельное сопротивление воды составляло 18.2 МОм см, удельная электропроводность была ниже  $0.055 \text{ мкСм см}^{-1}$ , общее содержание органического углерода не превышало  $5\text{--}10 \text{ мкг л}^{-1}$ .

Произведения растворимости  $K_{\text{sp}}$  сульфидов ZnS ( $K_{\text{sp}} = 2.5 \cdot 10^{-22}$ ) и  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $K_{\text{sp}} = 6.3 \cdot 10^{-50}$ ) [12, 13] различаются очень сильно. Поэтому для получения гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  был использован двухстадийный синтез. Сначала химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  и сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  в присутствии цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 = \text{Na}_3\text{Cit}$  синтезировали сульфид серебра. В водных растворах цитрат натрия может восстанавливать ионы  $\text{Ag}^+$  с образованием наночастиц металлического серебра [3, 14] и создавать цитратную оболочку на частицах  $\text{Ag}_2\text{S}$  [3, 15]. Поэтому для получения коллоидных растворов сульфида серебра без примеси Ag и без цитратной оболочки использовали реакционные смеси с небольшим относительным избытком сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и концентрацией  $\text{Na}_3\text{Cit}$  от 0.32 до 2.0 ммоль  $\text{л}^{-1}$ . Синтез коллоидного раствора  $\text{Ag}_2\text{S}$  проводили в темноте в нейтральной среде при pH 7 по следующей реакционной схеме:



Для синтеза гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  раствор сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  при постоянном перемешивании добавляли к водным растворам нитрата или сульфата цинка и полученный раствор ZnS смешивали с синтезированным коллоидным раствором сульфида серебра. Составы реакционных смесей приведены в табл. 1.

Осаждение сульфида цинка происходит по следующим реакционным схемам:



Концентрация  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  во всех реакционных смесях составляла  $50 \text{ ммоль л}^{-1}$ . В общем случае для синтеза отличие сульфата цинка от нитрата цинка связано с его вдвое меньшей растворимостью в воде, однако при использованных в настоящей работе малых концентрациях ( $50 \text{ ммоль л}^{-1}$ ) этих прекурсоров данное отличие не существенно.

Синтезированные порошки промывали методом декантации. Сушку синтезированных образцов проводили сублимационным методом в лиофильной сушилке Alpha 1–2 LDplus (Martin Christ) при температуре ледового конденсатора  $-55^\circ\text{C}$ . Синтезированные высушенные порошки сульфидных гетеронаноструктур хранили в эксикаторе Vacuum

**Таблица 1.** Состав реакционных смесей (ммоль  $\text{л}^{-1}$ ), состав  $x$  синтезированных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  и период решетки  $a_{\text{B3}}$  сульфида цинка ZnS в полученных гетеронаноструктурах

№	Синтез ZnS			Синтез $\text{Ag}_2\text{S}$			Состав $x$ гетеронаноструктур $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$	$a_{\text{B3}}$ , нм
	$\text{ZnSO}_4$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Na}_3\text{Cit}$		
1	–	50	50	0.2	0.1	1.0	0.002	0.5359
2	50	–	50	0.4	0.2	1.0	0.004	0.5305
3	50	–	50	0.6	0.3	1.0	0.006	0.5372
4	50	–	50	0.8	0.4	0.32	0.008	0.5358
5	50	–	50	1.0	0.5	0.4	0.01	0.5374
6	–	50	50	2.5	1.25	0.8	0.025	0.5388
7	50	–	50	3.0	1.5	1.2	0.03	0.5404
8	–	50	50	5.0	2.5	2.0	0.05	0.5435
9*	–	50	50	10.0	5.0	4.0	0.10	0.5387
10*	–	50	50	50.0	25.0	10.0	0.50	0.5398

\* Параметры решетки моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , дифракционные отражения которого наблюдаются на рентгенограммах синтезированных гетеронаноструктур 220 и 227:  $a = 0.4220 \text{ нм}$ ,  $b = 0.621 \text{ нм}$ ,  $c = 0.9531 \text{ нм}$ ,  $\beta = 125.43^\circ$ .

Desiccator Sanplatec MB, вакуумированном до остаточного давления 13.3 Па (0.1 мм рт. ст.).

Осажденные сульфидные порошки и те же порошки после отжига исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучении при комнатной температуре. Рентгеновские измерения проводили в интервале углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}95^\circ$  с шагом  $D(2\theta) = 0.02^\circ$  и временем сканирования 10 с в каждой точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [16]. Дифракционные отражения всех нанопорошков значительно уширены вследствие малого размера частиц. Размер  $D$  наночастиц ZnS,  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ZnO определяли по уширению соответствующих дифракционных отражений, используя зависимость приведенного уширения  $[\beta(2\theta)\cos\theta]/I$  отражений ( $hkl$ ) от вектора рассеяния  $s = (2\sin\theta)/\lambda$  [17–20].

Окисление образцов гетеронаноструктур изучали на термоанализаторе Netzsch STA 449C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C A olos. Измерения проводили методами совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в алундовых тиглях без крышек в условиях непрерывного нагрева образцов массой около 8.5 мг до  $700^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}$  в потоке ( $30\text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ ) синтетического воздуха (79%  $\text{N}_2$  + 21%  $\text{O}_2$ ). Для определения численных значений температур использовали стандартные функции и настройки программного пакета Netzsch Proteus Thermal Analysis. Точность измерения температуры составляла не менее  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Анализ состава газов, образующихся в ходе нагрева образцов, проводили с учетом массовых чисел, характерных для воды и оксидов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

Микроструктуру, размер частиц и элементный химический состав сульфидных гетеронаноструктур изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher, USA), позволяющем получать прямые изображения микроструктуры наночастиц с разрешением по решетке до 0.07 нм и изображения в режиме HAADF-STEM, а также проводить EDX картирование с определением позиций тяжелых и легких элементов. Для этого сульфидные порошки диспергировали в полимерном клее Coat Quick™ “G” Grid Coating Pen и далее полимеризовали.

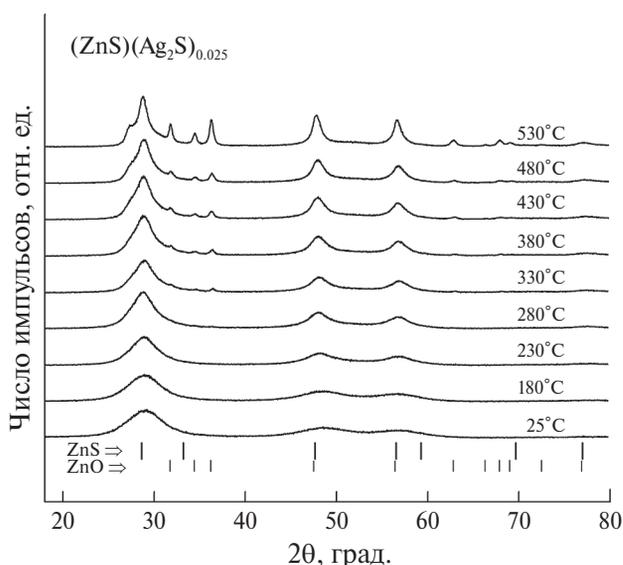
Микроструктуру поверхности образцов изучали также методом сканирующей электронной микро-

скопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss EVO40 с приставкой для энерго-дисперсионного анализа фирмы EDAX. Синтезированные сульфидные порошки прессовали с тонкодисперсным медным порошком. После этого поверхность полученных образцов шлифовали для проведения энерго-дисперсионного анализа. Съемку образцов проводили в режиме обратноотраженных электронов. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кэВ.

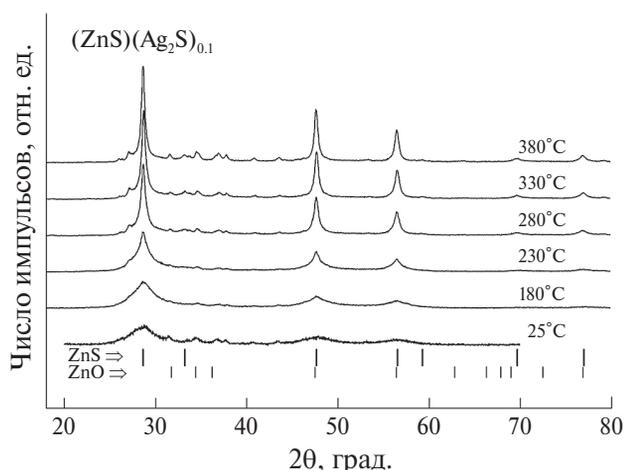
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры отжига на изменение рентгенограмм гетеронаноструктур 6-(ZnS)( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) $_{0.025}$ , 9-(ZnS)( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) $_{0.10}$  и 10-(ZnS)( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) $_{0.50}$  с разным содержанием сульфида серебра показано на рис. 1, 2 и 3, соответственно (здесь и далее цифры перед составами гетеронаноструктур соответствуют номерам этих гетеронаноструктур в табл. 1).

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 6 при отжиге в потоке синтетического воздуха в интервале температур от  $25$  до  $530^\circ\text{C}$  представлено на рис. 1. На рентгенограмме исходной гетеронаноструктуры при комнатной температуре  $25^\circ\text{C}$  наблюдаются только сильно уширенные дифракционные отражения кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида ZnS со структурой сфалерита. Судя по величине уширения, размер  $D$  наночастиц в исходной гетеронаноструктуре 6 равен 2.4 нм. Размер частиц сохраняется практически неизменным при отжиге вплоть до

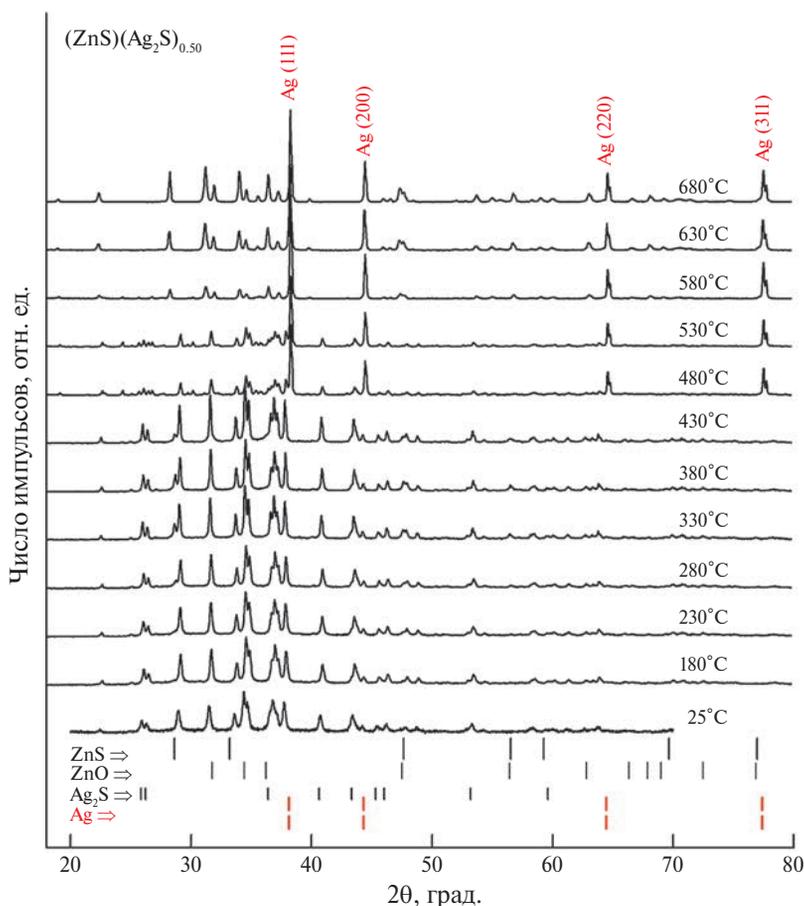


**Рис. 1.** Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 6 в результате отжига на воздухе при температуре от  $25$  до  $530^\circ\text{C}$ . Длинные и короткие штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS и гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO, соответственно.



**Рис. 2.** Влияние температуры отжига от 25 до 380°C на рентгенограммы гетеронаноструктуры 9. Длинные и средние штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS и гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO, соответственно.

температуры 280°C и составляет 2.6 нм. Повышение температуры отжига до 280 и 330°C приводит к росту интенсивности отражений сульфида цинка. Окисление гетеронаноструктуры 6 с образованием гексагонального оксида ZnO начинается при температуре отжига 330°C, когда на рентгенограмме появляется слабое дифракционное отражение (101)ZnO (рис. 1). Размер наночастиц ZnS при 330°C равен 3.6 нм, содержание ZnO составляет 1–2 вес.%. При дальнейшем повышении температуры отжига количество дифракционных отражений оксида цинка и их интенсивность растут. Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [21–25] показали, что рентгенограммы при температуре отжига  $t > 280^\circ\text{C}$  наряду с дифракционными отражениями кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS содержат набор дифракционных отражений гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO. Содержание ZnO в гетеронаноструктуре 6 после нагрева на воздухе при 380, 430, 480 и 530°C равно



**Рис. 3.** Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 10 в результате отжига на воздухе при температуре от 25 до 680°C. Длинные, средние и короткие штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) сульфида цинка ZnS, гексагонального (пр. гр.  $P6_3mc$ ) оксида цинка ZnO и моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\text{Ag}_2\text{S}$ , соответственно. Пунктирные красные штрихи показывают положение отражений металлического кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) серебра Ag.

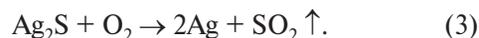
2–3, 9–12, ~14 и ~26 вес. % соответственно. Размер наночастиц ZnS при температурах 380, 430 и 480°C остается неизменным и составляет ~3.6 нм, и только после нагрева при 530°C достигает 3.8–6.0 нм. Размер наночастиц образующегося ZnO при температурах 430, 480 и 530°C равен 13, 15 и 16 нм. Дифракционные отражения сульфида серебра (моноклинного акантита или кубического аргентита) отсутствуют вследствие малого содержания Ag<sub>2</sub>S в гетеронаноструктуре 6.

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 9-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.10</sub> в результате отжига на воздухе при температуре до 380°C показано на рис. 2. Размер наночастиц ZnS в исходной гетеронаноструктуре 9 равен ~3–4 нм. Рост температуры отжига сопровождается увеличением интенсивности дифракционных отражений вследствие роста частиц кубического сульфида ZnS и появлением отражений гексагонального оксида ZnO. Размер наночастиц ZnS после нагрева этой гетеронаноструктуры на воздухе при 330 и 380°C составляет 15–20 и 17–24 нм. Окисление гетеронаноструктуры 9 с образованием оксида цинка начинается при 280°C.

Изменение рентгенограмм гетеронаноструктуры 10-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.50</sub> в результате отжига на воздухе при температуре до 680°C показано на рис. 3. Заметим, что рентгенограммы образцов, отожженных при температуре 180–680°C, зарегистрированы при комнатной температуре. Вследствие большого содержания сульфида серебра исходная гетеронаноструктура 10 наряду с дифракционными отражениями кубического ZnS содержит дифракционные отражения моноклинного (пр. гр. *P2<sub>1</sub>/c*) акантита α-Ag<sub>2</sub>S (при 25, 180, 230, 280, 330, 380 и 430°C). Дифракционные отражения ОЦК аргентита β-Ag<sub>2</sub>S, равновесного при температуре 330°C и более, не наблюдаются, так как переход акантит ↔ аргентит является обратимым. В результате этого после охлаждения отожженных образцов видны лишь отражения моноклинного акантита, являющегося равновесной низкотемпературной фазой сульфида серебра. Окисление гетеронаноструктуры 10 с образованием гексагонального (пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc*) оксида цинка ZnO начинается при 280°C.

Сульфид серебра β-Ag<sub>2</sub>S при температуре 480°C и выше в результате нагрева на воздухе разлагается с выделением металлического кубического (пр. гр. *F43m*) серебра Ag с периодом решетки  $a_{\text{Ag}} = 0.40858$  нм (рис. 3). Это обусловлено спецификой сульфида серебра по сравнению с другими сульфидами, а именно его стабильностью к окислению, так как Ag<sub>2</sub>S при нагреве на воздухе до температуры ~480°C не взаимодействует с кислородом. В результате про-

калывания на воздухе при температуре > 480°C сульфид серебра разлагается с выделением металлического серебра и серы, которая окисляется до газообразного диоксида серы (сернистого газа):



В результате на рентгенограмме гетеронаноструктуры 10 при температуре 480°C и выше присутствуют дифракционные отражения кубического сульфида ZnS, гексагонального оксида ZnO и кубического серебра Ag.

Подобное самопроизвольное выделение серебра в виде вискерсов (усов) при нагреве Ag<sub>2</sub>S до 530–630°C было отмечено в работе [26]. Появление усов серебра на поверхности прессованной таблетки α-Ag<sub>2</sub>S, нагретой на воздухе до ~300°C, наблюдали в работе [27].

На рис. 4 показано ПЭМ изображение гетеронаноструктуры 9-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.10</sub> в режиме HAADF-STEM и распределение элементов Ag, Zn и S в ней. Гетеронаноструктура 9 представляет собой нанокристаллическую матрицу из частиц сульфида цинка, допированную наночастицами сульфида серебра. Размер наночастиц ZnS и Ag<sub>2</sub>S составляет около 4–6 и 10–12 нм, соответственно. Содержание элементов Ag, Zn и S в этой синтезированной гетеронаноструктуре равно ~19.9, ~68.4 и ~11.6 ат. % соответственно. В гетеронаноструктуре важная роль принадлежит границе раздела (интерфейсу) между сульфидами серебра и цинка. В общем случае свойства гетеронаноструктур сильно зависят от структуры границ раздела [28]. Моделирование границы раздела между ZnS и Ag<sub>2</sub>S [29] показало, что наиболее энергетически выгодным является образование гетеронаноструктур (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub>, в которых граница раздела образована плоскостью (*hk0*) сульфида ZnS и плоскостью (*hk0.4123*) кубического сульфида Ag<sub>2</sub>S. На этой границе наблюдаются наименьшие деформационные искажения. Межфазная энергия границ раздела в гетеронаноструктуре (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.1</sub> равна ~2.5 Дж·м<sup>-2</sup>.

Микроструктуру образцов гетеронаноструктур (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> изучали методом СЭМ на электронном микроскопе Carl Zeiss EVO40 в режиме обратноотраженных электронов. Элементный состав определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа фирмы EDAX. На рис. 5 как пример показано изображение шлифованной поверхности гетеронаноструктуры 5-(ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>0.01</sub> с выделенным участком 450, на котором выполнен EDX-анализ состава. Содержание Zn, Ag, S и O на выделенном участке составляет 79.5, 2.3, 1.0 и 17.2 вес. % (или 51.9, 0.9, 1.3 и 45.9 ат.%), соответственно. Высокое содержание кислорода и малое содержание серы

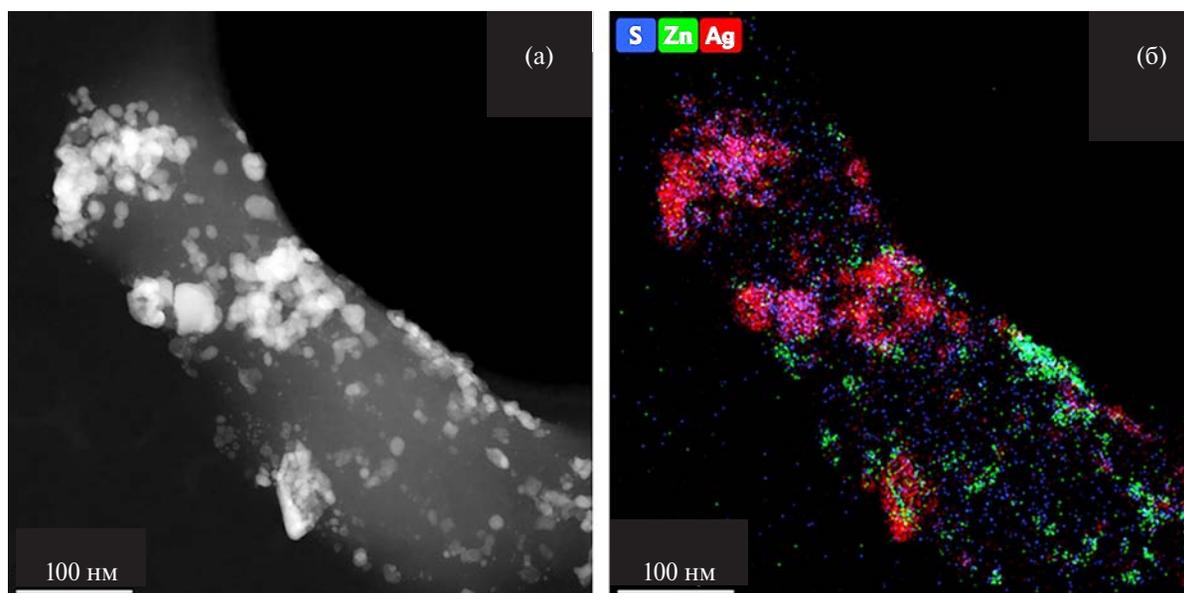


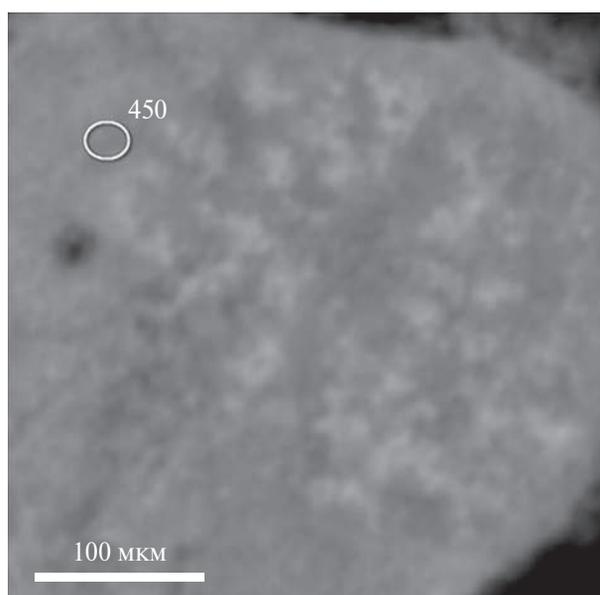
Рис. 4. ПЭМ изображение синтезированной гетеронаноструктуры 9 (а) и распределение цинка, серебра и серы в ней (б).

обусловлены окислением поверхности образца при шлифовке. Соотношение содержаний Zn и Ag составляет 1:0.017, что почти совпадает с заданным при синтезе соотношением 1:0.02.

На рис. 6 показана поверхность гетеронаноструктуры  $7-(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.03}$  с точками 6, 7 и 8, в которых выполнен элементный EDX-анализ состава (табл. 2). Соотношение атомных содержаний Zn и Ag в точке 6 составляет 1:0.07, что очень близко к заданному при синтезе соотношению содержаний Zn и Ag в гетеронаноструктуре 7, равному 1:0.06. Соотношения содержаний Zn и Ag в точках 7 и 8 равны 0.085 и 0.087, соответственно, что также близко к соотношению 1:0.06, заданному при синтезе этой гетеронаноструктуры. Состав в точках 1–4 не обсуждается, т. к. эти точки относятся к шлифовочному материалу и в своем составе не содержат серебра, цинка и серы.

Таким образом, электронно-микроскопические и энергодисперсионные исследования гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  подтверждают их состав.

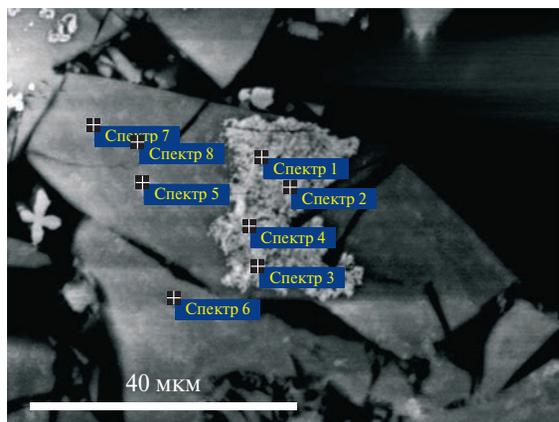
Преобразования, происходящие при нагреве на воздухе и вызванном этим окислением гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$ , были изучены методом ДТА-ДТГ. На рис. 7 как пример показаны температурные зависимости ионного тока  $I_{\text{ион}}$  и зависимости ДТА-ДТГ, измеренные при нагреве на воздухе гетеронаноструктуры  $10-(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}$  до  $700^\circ\text{C}$ . На кривой ДСК при  $106^\circ\text{C}$  выявлен эффект, связанный с удалением 3–4 вес. % адсорбированной воды. Испарение воды подтверждается наличием максимума при  $\sim 117^\circ\text{C}$  на температурной зависимости ионного тока для массового числа 18, соответствующего  $\text{H}_2\text{O}$  [30].



$(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.01}$



Рис. 5. СЭМ изображение микроструктуры шлифованной поверхности гетеронаноструктуры 5 с выделенным участком 450, на котором выполнен EDX-анализ состава.



Спектр	Содержание (вес. %):	S	Zn	Ag
6		30.25	62.61	7.13
7		30.32	61.24	8.45
8		29.62	61.63	8.75

Рис. 6. Микроструктура поверхности гетеронаноструктуры 7 и элементный EDX-анализ в точках 6, 7 и 8.

Таблица 2. Анализ состава поверхности гетеронаноструктуры 7- $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_{0.03}$  в точках 6, 7 и 8 (по рис. 6)

Точка	Содержание элементов в точках гетеронаноструктуры 7, вес. %/ат. %		
	Zn	Ag	S
6	62.61/48.6	7.13/3.4	30.25/48.0
7	61.28/47.2	8.45/4.0	30.82/48.3
8	61.63/48.4	8.75/4.2	29.62/47.5

При нагреве гетеронаноструктуры начало окисления зафиксировано на кривой ДСК при 254°C. Оно обусловлено снижением массы образца и появлением небольшого экзотермического эффекта, сопровождающегося выделением  $\text{SO}_2$ . Это можно объяснить не только частичной возгонкой образовавшегося  $\text{ZnO}$ , но и продолжением процесса окисления  $\text{ZnS}$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Экзотермический эффект, выявленный на кривой ДСК при 401°C, соответствует выделению  $\text{CO}_2$  вследствие окисления цитратного углерод-содержащего радикала до углекислого газа. Свидетельством этого служит максимум при 388°C, наблюдаемый на температурной зависимости ионного тока для массового числа 44, соответствующего  $\text{CO}_2$  (рис. 7). Потеря массы, происходящая при нагреве образца до ~430–450°C, связана с началом окисления сульфида  $\text{ZnS}$  и появлением оксида  $\text{ZnO}$ , имеющего меньшую молекулярную массу по сравнению с  $\text{ZnS}$ . Наибольшая потеря массы, составляющая около 12%, наблюдается при нагреве от ~500 до ~580°C и обусловлена ростом содержания  $\text{ZnO}$  и частичным окислением серы, которая удаляется в виде газообразного диоксида  $\text{SO}_2$ . Экзотермический эффект на кривой ДСК с максимумом при 581°C коррелирует с выделением  $\text{SO}_2$  в газовую фазу и продолжением окисления гетеронаноструктуры. Выделение  $\text{SO}_2$  подтверждается наличием максимумов при ~400 и ~578°C на температурной зависимости ионного тока для массового числа 64, соответствующего  $\text{SO}_2$ . Частичное окисление серы и удаление

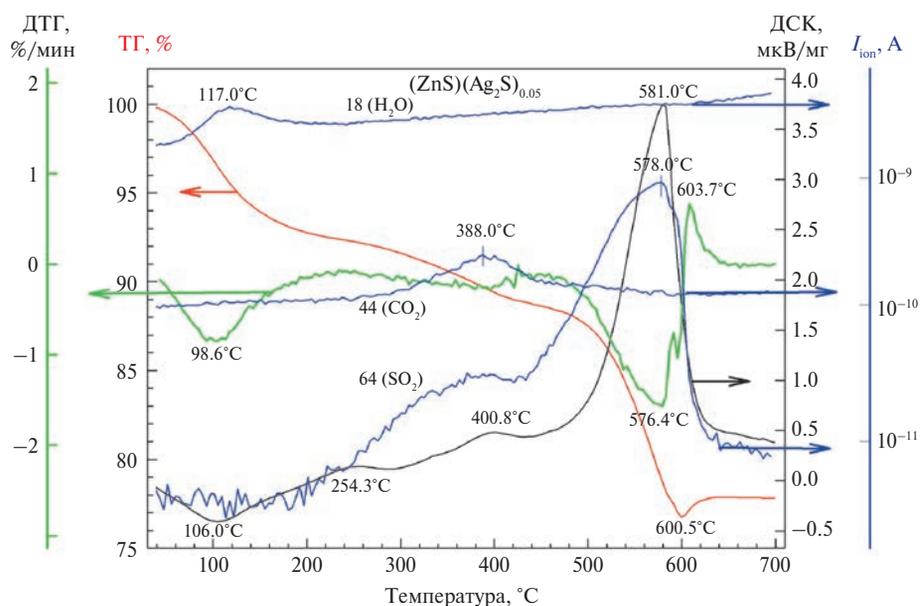


Рис. 7. ДТА-ДТГ зависимости, измеренные при нагреве на воздухе гетеронаноструктуры 8, и анализ выделяющихся газов. Максимумы, наблюдаемые на температурных зависимостях ионного тока  $I_{\text{ион}}$  при ~117, ~388 и ~370–400°C, обусловлены выделениями водяного пара  $\text{H}_2\text{O}$  и газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , соответственно.

ее в виде  $\text{SO}_2$  установлено ранее при окислении нанопорошков сульфида серебра [31, 32] и сульфида цинка [33–35].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гидрохимического соосаждения синтезированы гетеронаноструктуры  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  с разным содержанием  $x$  сульфида серебра от 0.002 до 0.50. Размер наночастиц  $\text{ZnS}$  в синтезированных гетеронаноструктурах составляет от 2 до 4 нм. Впервые изучена термическая стабильность фазового состава сульфидных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$ . Отжиг синтезированных гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе при температуре от 25 до  $530^\circ\text{C}$  и более приводит к изменению их фазового состава вследствие окисления кубического сульфида цинка до гексагонального оксида цинка и к увеличению размера наночастиц  $\text{ZnS}$  до 4–6 нм. Окисление гетеронаноструктур начинается при температуре  $280\text{--}330^\circ\text{C}$ , и содержание оксида цинка в них при температуре отжига  $530^\circ\text{C}$  достигает  $\sim 26\text{--}30$  вес. %. Размер наночастиц образующегося  $\text{ZnO}$  зависит от состава исходных гетеронаноструктур и при температурах отжига 380 и  $430^\circ\text{C}$  составляет от 12 до 17–24 нм и от 13 до 25–30 нм.

Электронно-микроскопическое изучение микроструктуры и энергодисперсионный анализ полученных гетеронаноструктур подтвердили соответствие их состава по соотношению  $\text{Zn}$  и  $\text{Ag}$  составу, заданному при синтезе.

Убыль массы, наблюдаемая при нагреве до  $\sim 120^\circ\text{C}$ , обусловлена удалением из образцов адсорбированной влаги, что подтверждается наличием максимума на температурной зависимости ионного тока, соответствующего  $\text{H}_2\text{O}$ . Изучение окисления гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  на воздухе методом ДТА-ДТГ показало, что окисление начинается при  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Наибольшая потеря массы, составляющая около 12%, наблюдается при нагреве от  $\sim 450$  до  $\sim 580^\circ\text{C}$  и обусловлена ростом содержания  $\text{ZnO}$ , частичным окислением серы и ее удалением в виде  $\text{SO}_2$ . Это подтверждается наличием максимумов при  $\sim 400$  и  $\sim 578^\circ\text{C}$  на температурной зависимости ионного тока, соответствующего  $\text{SO}_2$ .

В целом проведенное изучение гетеронаноструктур  $(\text{ZnS})(\text{Ag}_2\text{S})_x$  позволяет считать, что они являются термически стабильными при нагреве до  $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Е. Ю. Герасимова за помощь в ПЭМ исследовании.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10101-П, <https://rscf.ru/project/19-79-10101/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang X., Zhai T., Gautam U.K. et al. // *Progr. Mater. Sci.* 2011. V. 56. № 2. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
2. Wang X., Huang H., Liang B. et al. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. V. 38. № 1. P. 57. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736887>
3. Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И. // *Усп. химии.* 2018. Т. 87. № 4. С. 303.
4. Sadovnikov S.I. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 6. P. 571. <https://doi.org/10.1070/RCR4867>
5. Liang C.H., Terabe K., Hasegawa T., Aono M. // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. № 48. P. 485202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485202>
6. Hasegawa T., Terabe K., Tsuruoka T., Aono M. // *Advanc. Mater.* 2012. V. 24. № 2. P. 252. <https://doi.org/10.1002/adma.201102597>
7. Yang H.-Y., Zhao Y.-W., Zhang Z.-Y., Xiong H.-M., Yu S.-N. // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. № 5. P. 055706. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055706>
8. Lim W.P., Zhang Z., Low H.Y., Chin W.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 42. P. 5685. <https://doi.org/10.1002/anie.200460566>
9. Kryukov A.I., Stroyuk A.L., Zin'chuk N.N. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 221. № 1–2. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.07.009>
10. Li H., Xie F., Li Wei. et al. // *Catal. Surv. Asia.* 2018. V. 22. № 3. P. 156. <https://doi.org/10.1007/s10563-018-9249-2>
11. Садовников С.И., Ищенко А.В., Вайнштейн И.А. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1183. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090147>
12. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1967. 448 с.

13. Patnaik P. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*. New York: McGraw-Hill, 2004. 1280 p.
14. Lee P.C., Meisel D. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 17. P. 3391.  
<https://doi.org/10.1021/j100214a025>
15. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Rempel A.A. // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 642. P. 17.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.004>
16. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). Netherlands.
17. Scherrer P. // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* 1918. V. 2. P. 98–100.
18. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
19. Hall W.H. // *Proc. Phys. Soc. London.* 1949. Sect.A. V. 62. Part 11. № 359A. P. 741.  
<https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/11/110>
20. Williamson G.K., Hall W.H. // *Acta Metallurg.* 1953. V. 1. № 1. P. 22.  
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
21. JCPDS card No. 005-0566
22. Van Aswegen J.T.S., Verleger H. // *Die Naturwissenschaften.* 1960. V. 47. № 6. P. 131.  
<https://doi.org/10.1007/BF00628510>
23. McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H. et al. // *Powder Diffraction.* 1986. V. 1. № 2. P. 64.  
<https://doi.org/10.1017/S0885715600011593>
24. JCPDS card No. 36-1451
25. Xu Y.N., Ching W.Y. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 7. P. 4335.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
26. Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdieszynski Z. // *Powder Diffraction.* 2011. V. 26. № 2. P. 114.  
<https://doi.org/10.1154/1.3583564>
27. Corish J., O'Briain C.D. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 3. P. 252.  
<https://doi.org/10.1007/BF00550020>
28. Bärtsch M., Niederberger M. // *ChemPlusChem.* 2017. V. 82. № 1. P. 42.  
<https://doi.org/10.1002/cplu.201600519>
29. Sadovnikov S.I. // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2022. V. 148. № 10. P. 106766.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106766>
30. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69.  
<https://doi.org/10.18434/T4D303>
31. Živković D., Sokić M., Živković Ž., Manasijević D., Lj. Balanović L., Štrbac N., Čosović V., Boyanov B. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 111. № 2. P. 1173.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2300-z>
32. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 131. № 2. P. 1155.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6691-8>
33. Fu Q.-S., Xue Y.-Q., Cui Z.-X., Wang M.-F. // *J. Nanomater.* (Hindawi). 2014. V. 2014. P. 856489.  
<https://doi.org/10.1155/2014/856489>
34. Klyushnikov A.M., Pikalov S.M., Gulyaeva R.I. // *Chim. Techno Acta.* 2023. V. 10 № 2. P. 202310202.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.2.02>
35. Садовников С.И., Сергеева С.В. // *Журн. неорганической химии.* 2023. Т. 68. № 4. С. 444.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601936>

## THERMAL STABILITY OF (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> HETERONANOSTRUCTURES OF ZINC AND SILVER SULFIDES

S. I. Sadovnikov<sup>a,\*</sup>, S. V. Sergeeva<sup>b</sup>, A. I. Gusev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, 620990 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, 620016 Russia*

\*e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

Heteronanostructures (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> with *x* from 0.002 to 0.50 were synthesized by hydrochemical coprecipitation. The size of ZnS nanoparticles in the resulting heteronanostructures is 2–4 nm. Annealing of synthesized heteronanostructures (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> in air at temperatures from 25 to 530°C or more leads to a change in their phase composition due to the oxidation of cubic zinc sulfide to hexagonal zinc oxide. Oxidation begins at a temperature of ~250°C, and the zinc oxide content in them after annealing at 530°C reaches ~26–30 wt.%. The size of nanoparticles of the resulting ZnO ranges from 12 to 17–25 nm. A study of the oxidation of (ZnS)(Ag<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> heteronanostructures in air showed that the initial mass loss observed upon heating to ~120°C is due to the removal of adsorbed moisture. The subsequent weight loss that occurs upon heating from ~250 to ~430–450°C is associated with the onset of oxidation of ZnS sulfide and the formation of ZnO oxide. The greatest weight loss is observed upon heating from ~450 to ~580°C and is due to an increase in the ZnO content, partial oxidation of sulfur and its removal in the form of SO<sub>2</sub>. The oxidation stages are confirmed by the presence of maxima in the temperature dependences of ion currents corresponding to H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. The studied heteronanostructures are thermally stable when heated to ~200–250°C.

**Keywords:** zinc sulfide, silver sulfide, chemical coprecipitation, heteronanostructure, stability of phase composition, zinc oxide