

Том 69, Номер 6

ISSN 0044-457X

Июнь 2024



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 6, 2024

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез конъюгата клозо-додекаборатного аниона с этилглицинатом и изучение его биораспределения на модели В16F10

М. Н. Рябчикова, А. В. Нелюбин, А. В. Смирнова, Ю. А. Финогенова, В. А. Скрибицкий, К. А. Шпакова, А. С. Кубасов, А. П. Жданов, А. А. Липенгольц, Е. Ю. Григорьева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

803

Синтез новых борсодержащих лигандов на основе процессов нуклеофильного присоединения 1,10-фенантролин-5-амина к нитрилевым производным $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, nPr$)

А. В. Нелюбин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. С. Кубасов, И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

810

Изучение обратимой перегруппировки Хотторна между изомерными формами октадекагидроэйкозаборатного аниона методом динамической ^{11}B ЯМР-спектроскопии

О. С. Донцова, Е. Ю. Матвеев, Е. А. Ештукова-Щеглова, А. И. Ничуговский, А. В. Голубев, В. И. Привалов, В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

816

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Синтез и строение галогенидных комплексов серебра $[Ph_3PCH=CH_2]_n[Ag_2Br_3]_n$, $[Ph_3PCH=CH_2]_n[Ag_5Br_6]_n$ и $[Ph_3PCH_2CH=CHCH_2PPh_3][Ag_2I_4]$

Д. П. Шевченко, А. И. Жижина, А. Н. Ефремов, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина

822

Химическое генерирование и реакционная способность высокоокисленных оксоформ μ -карбидодимерного водорастворимого сульфоталоцианината рутения(IV)

С. В. Зайцева, С. А. Зданович, В. С. Сухарев, О. И. Койфман

829

Кристаллическая структура твердых продуктов взаимодействия ϵ -капролактама с кремнефтороводородной кислотой и гексафторосиликатом меди(II)

Т. Г. Черкасова, Н. В. Первухина, Н. В. Куратьева, Т. В. Панасина, Ю. Р. Гиниятуллина, Э. С. Татарина, Е. В. Черкасова

844

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое моделирование отщепления молекулярного водорода от диаммиаката борогидрида магния

А. С. Зюбин, Т. С. Зюбина, О. В. Кравченко, М. В. Соловьев, В. П. Васильев, А. А. Зайцев, А. В. Шиховцев, Ю. А. Добровольский

853

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теплоемкость и термическое расширение $LaMgA_{111}O_{19}$

П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, Г. Е. Никифорова, К. С. Гавричев

866

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Моделирование фазового комплекса стабильного пентагата $\text{LiF-K}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4\text{-KF-RbF}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

А. В. Бурчаков, Е. О. Бурчакова 874

Политерма растворимости системы $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 - [21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$

Ш. Ш. Якубов, Д. О. Обиджонов, М. Ш. Адилова, Б. Х. Кучаров, Б. С. Закиров 884

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Определение условий селективной сорбции серебра(I) на тиокарбамоилированном полиэтилене

Е. А. Мельник, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов, В. А. Осипова 891

О фосфинсодержащих комплексах золота(I) в растворе в связи с их биологическим применением

И. В. Миронов, В. Ю. Харламова, Д. Б. Кальный 899

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Металл-органическая каркасная структура на основе никеля, триптофана и бипиридилэтилена, консолидированная на трековой мембране

О. Ю. Пономарева, Н. А. Дрожжин, И. И. Виноградов, Т. Н. Вершинина, В. А. Алтынов, И. Зуба, А. Н. Нечаев, А. Павлюкойч 907

Фотоактивные слои на основе наностержней ZnO , полученных гидротермальным синтезом, для сенсibilизированных красителями солнечных элементов

Е. П. Аверочкин, А. С. Степарук, Е. В. Текшина, Д. А. Крупанова, В. В. Емец, Л. С. Волкова, Р. М. Рязанов, Е. А. Лебедев, С. А. Козюхин 919

Структура и фотокаталитическая активность композитов из наночастиц полупроводников в полиметилметакрилате

С. Е. Максимов, К. О. Янушкевич, Д. И. Тишкевич, В. Е. Борисенко 928

Синтез, структура и оптические свойства полупроводниковых перовскитных наночастиц CsVX_3 ($\text{V} = \text{Pb}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)

В. А. Гущина, А. Г. Сон, А. А. Егорова, А. А. Архипенко, М. А. Теплоногова, Н. Н. Ефимов, С. А. Козюхин 935

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТА *клозо*-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭТИЛГЛИЦИНАТОМ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА МОДЕЛИ МЕЛАНОМЫ В16F10

© 2024 г. М. Н. Рябчикова^a, А. В. Нелюбин^b, А. В. Смирнова^c, Ю. А. Финогенова^c, В. А. Скрибицкий^{c, d}, К. Е. Шпакова^{c, d}, А. С. Кубасов^b, А. П. Жданов^{b, *}, А. А. Липенгольц^{c, d}, Е. Ю. Григорьева^c, К. Ю. Жижин^b, Н. Т. Кузнецов^b

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

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

^cНациональный медицинский исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России, Каширское ш., 23, Москва, 115522 Россия

^dНациональный 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.

Предложен метод синтеза амидин-*клозо*-додекабората на основе этилового эфира глицина в виде сольвата натриевой соли высокой степени чистоты и постоянного состава. Структура полученного сольвата подтверждена методом РСА монокристалла. Для синтезированного конъюгата $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{C}(\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]$ определена общая и острая токсичность, а также биораспределение в организме лабораторных мышей с перевивной меланомой В16F10.

Ключевые слова: *клозо*-додекаборатный анион, борилированные амидины, бор-нейтронозахватная терапия

DOI: 10.31857/S0044457X24060015, **EDN:** XTSSLG

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора находят широкое применение при создании каталитических систем [1–4], магнитных материалов [5–7], материалов дляoltaических элементов [8–10], лекарственных препаратов [11–14]. Основной областью применения кластерных анионов бора остается получение новых препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) онкологических заболеваний [15–18]. Новый импульс данное направление получило в 2020 г., когда БНЗТ впервые за свою долгую историю перешла из статуса экспериментальной терапии в статус штатного метода лечения злокачественных новообразований. Страховая медицина Японии 1 июня 2020 г. стала покрывать расходы на проведение БНЗТ, тем самым поставив ее в один ряд с другими методами лечения. В настоящее время во многих странах мира (Финляндия, Япония, Китай, Корея, Италия, Аргентина и др.) идет интенсивное строительство центров для проведения БНЗТ [19].

Появление источников нейтронов на основе ускорителей также решает проблему размещения установок для лечения в медицинских центрах без

реакторных установок [20, 21]. В связи с этим проблемы разработки эффективных борсодержащих препаратов становятся все более значимыми. Важнейшими требованиями к препаратам для БНЗТ являются достижение терапевтической концентрации и обеспечение градиента концентраций между опухолевыми и здоровыми клетками, поэтому соединения должны обладать малой токсичностью и включать транспортную функциональную группу. Одним из способов повышения селективности накопления является получение производных на основе биологически активных соединений – нуклеотидов, сахаров, аминокислот, олигопептидов и белковых молекул [22–25]. При этом для модификации *клозо*-додекаборатного аниона чаще всего применяют реакции раскрытия циклических оксониевых заместителей [26, 27] и нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрильных производных [28–32].

Цель настоящей работы – исследование процесса получения борилированного амидина на основе этилового эфира глицина, оптимизация методов его очистки в виде сольвата с изопропанолом и изучение

общей и острой токсичности и биораспределения в организме лабораторных животных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР-спектры ^1H , $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker Avance-II 300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ОФ-ВЭЖХ проводили на изократической ВЭЖХ-системе Knauer: детектор PDA Smartline 2800, насос Smartline 1000, колонка Диасфер-110-С18 250 × 4.6 мм. Ввод образца осуществляли вручную, петля имела объем 20 мкл. Элюент – 40/59.85/0.15 об. % $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$.

Рентгеноструктурный анализ выполнен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополлиэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп). При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2 [33], SAINT [34] и SADABS [35]. Структура расшифрована и уточнена с помощью комплекса программ OLEX2 [36].

Подготовка проб для элементного анализа. Растворение образцов проводили методом микроволнового разложения в системе Ethos Easy (Milestone, Италия). В автоклав из фторопласта помещали образец биологической ткани массой от 0.2 до 1 г, добавляли 5 мл концентрированной азотной кислоты (HNO_3) и 1 мл пероксида водорода (H_2O_2). Контроль температуры каждого автоклава осуществлялся автоматически встроенным термодатчиком в системе микроволнового разложения. Разложение проводили 30 мин с постепенным нагревом до 190°C , после чего при температуре 190°C образец инкубировали в течение 10 мин. После остывания до 50°C автоклавы вынимали из системы микроволнового разложения и открывали в вытяжном шкафу. Содержимое автоклава переливали в пластиковые пробирки типа Falcon объемом 50 мл, не содержащие в своем со-

ставе бор. К каждому образцу добавляли 50 мкл поверхностно-активного агента Triton X-100 и доводили объем до 10 мл деионизованной водой.

Элементный анализ. Количественное определение бора в образцах проводили методом ICP-OES на оптико-эмиссионном спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой PlasmaQuant 9100 Series (Analytik Jena, Германия) с использованием стандартного мультикалибровочного раствора ICP multi-element standard solution IV (Supelco Certipur, Германия). Для измерения концентрации бора в биологических образцах использовали две длины волны электромагнитного излучения: 249.773 и 249.678 нм. Каждый образец измеряли три раза на каждой длине волны. Полученные значения интенсивности сигнала сопоставляли с калибровочной прямой (коэффициент корреляции $R^2 > 0.99$, диапазон измерений 0.05–4 (мкг В)/мл) и получали количественное значение концентрации бора в единице объема образца.

Исследование острой токсичности проводили на аутбредных мышах (самцах и самках). В начале эксперимента возраст животных составлял 7–8 недель. Для исследования каждой дозы субстанции лекарственного средства использовали группы по пять животных разного пола. Животные были распределены по группам рандомизированно. В качестве критерия оценки токсичности принимали массу тела таким образом, чтобы индивидуальное значение массы не отклонялось от среднего более чем на 10%. Кроме того, формировали аналогичные по численности группы контрольных животных каждого пола, которым по тому же пути вводили эквивалентные объемы растворителя (воды для инъекций). Наблюдение за животными в ходе исследования вели ежедневно утром и во второй половине дня в течение 14 сут. В день введения препаратов за животными наблюдали каждый час.

Исследование фармакокинетических свойств проводили на самках мышей линии C57Bl/6 весом 20–22 г (разведение ФГБУ “НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина” Минздрава России). В качестве опухолевой модели использовали штамм опухолевых клеток линии меланомы B16F10 [37]. Биоматериал получен из криохранилища опухолевых культур ФГБУ “НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина” Минздрава России. Опухолевую взвесь готовили *ex tempore* из опухолевых узлов второго пассажа. Опухолевый узел объемом 0.6–1 см³ удаляли из тела животного с помощью медицинских ножниц. Затем опухолевый узел гомогенизировали и добавляли раствор Хэнкса в соотношении 1 : 6 (опухоль : рас-

твор) по массе. Инокулят перевивали подкожно в правую заднюю лапу в объеме 0.2 мл. Исследование проводили, когда объем опухолевого узла достигал 0.3–0.4 см³. Для исследования фармакокинетических свойств изучаемого соединения животные были разделены на четыре группы по три мыши. Каждая группа соответствовала временным точкам в 15, 30, 60 и 120 мин соответственно. Животным вводили внутрибрюшинно 0.3 мл раствора исследуемого соединения (для его приготовления использовали воду для инъекций) с концентрацией 10 мг/мл, что соответствовало 3.7 (мг В)/мл. Через соответствующие интервалы времени животных подвергали эвтаназии и извлекали следующие органы и ткани: кровь, опухолевый узел, мышечную ткань, кожу (очищенную от шерсти) и печень. После извлечения все органы и ткани помещали в пластиковые контейнеры, не содержащие бор, и взвешивали. Образцы в контейнерах помещали на хранение в морозильную камеру с температурой –20°C.

Ацетонитрил, дихлорметан, изопропанол, метанол, NaCl, Na₂SO₄, HCl марок “х. ч.” и “о. с. ч.” были приобретены в ООО “Альдоса”, гидрохлорид этилового эфира глицина, CF₃COOH, тетрафенилборат натрия (99%) – в компании ABCR. Реагенты и растворители использовали без дополнительной очистки.

Синтез ((C₄H₉)₄N[B₁₂H₁₁NH=C(NHCH₂COOC₂H₅)CH₃]) (Bu₄N (1)) проводили по методике [29].

Синтез Na⁽ⁱ⁾(C₃H₇OH)[B₁₂H₁₁NH=C(NHCH₂COOC₂H₅)CH₃] (Na(1)). Готовили растворы 1.587 г (3.0 ммоль) Bu₄N (1) в метаноле и 1.0 г (2.92 ммоль) Na[BPh₄] в 20 мл воды. Растворы сливали при интенсивном перемешивании, выпавший осадок отфильтровывали, а раствор упаривали на ротаторном испарителе. Полученный продукт трижды перекристаллизовывали из 2-пропанола и сушили в вакууме. Выход Na⁽ⁱ⁾(C₃H₇OH)[B₁₂H₁₁NH=C(NHCH₂COOC₂H₅)CH₃] составил 0.988 г (89%).

¹¹B{H} ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): –6.4 (с, 1В, В–N), –15.2 (с, 10В, В–Н (В(2–11))), –16.4 (В–Н (В12)).
¹H ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 2.5–0.0 (уш. м, 11Н, В–Н), 8.18 (уш. с, 2Н, NH=C(NH)–CH₃), 6.81 (уш. с, 1Н, NH=C(NH)–CH₃), 4.18 (к, J = 7.1 Гц, 2Н, NH–CH₂COOCH₂CH₃), 4.04 (л, J = 5.8 Гц, 2Н, NH–CH₂COOCH₂CH₃), 3.83 (геп, J = 6.0 Гц, 1Н, CH(CH₃)₂), 2.03 (с, 3Н, NH=C(NH)–CH₃), 1.23 (н, J = 7.1 Гц, 3Н, NH–CH₂COOCH₂CH₃), 1.06 (д, J = 6.1 Гц, 6Н, CH(CH₃)₂).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Главным требованием, предъявляемым к исследуемым соединениям при изучении их биологических свойств *in vivo*, является высокая чистота и однозначность состава. Примеси, оставшиеся на этапе синтеза, могут исказить результаты биологических исследований, а также затрудняют расчет дозировки препарата. Главной сложностью при исследовании токсикологических, фармакокинетических и фармакодинамических характеристик производных *клозо*-боратных анионов является несовместимость подходов к их наработке и изучению их свойств. Для максимизации выхода целевых соединений и упрощения их очистки предпочтительно использовать их соли с крупными органическими катионами, такими как *n*-тетрабутиламмониевый катион. Такие соли хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, но нерастворимы в воде, кроме того, все соли с тетрабутиламмониевым катионом являются высокотоксичными соединениями. Для исследования биологических свойств производных *клозо*-додекаборатного аниона предпочтительно использовать их натриевые соли. Таким образом, к процессу синтеза целевых замещенных производных добавляется стадия замены катиона. Применяемые для этого подходы в основном базируются на количественном осаждении тетрабутиламмониевого катиона тетрафенилборатом натрия. Главным недостатком этого метода является остаточное содержание токсичных тетрабутиламмониевого катиона и тетрафенилборатного аниона. Их следовые количества (спектроскопическими методами могут быть определены примеси при содержании >5%) могут оказывать существенное влияние на токсичность получаемых производных. Все натриевые соли производных *клозо*-боратных анионов существуют в виде кристаллогидратов переменного состава и хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, что не позволяет очистить их методами перекристаллизации и требует применения хроматографических методов. Решением данной проблемы стало получение сольвата натриевой соли конъюгата *клозо*-додекаборатного аниона с этиловым эфиром глицина, в котором кристаллизационная вода была заменена на изопропиловый спирт.

При добавлении изопропанола к производному Na(1) · (H₂O)_x наблюдается образование кристаллического продукта. Строение продукта было установлено методом ¹H ЯМР-спектроскопии. В спектре полученного производного присутствуют сигналы аминокислотной и амидиновой составляющих конъю-

Таблица 1. Классификация веществ по степени токсичности

Класс	Степень токсичности	ЛД ₅₀ , однократно в/б, мыши (мг/кг)
1	Чрезвычайно токсично	<0.1
2	Высокотоксично	0.1–5
3	Умеренно токсично	5–50
4	Малотоксично	50–500
5	Практически нетоксично	500–1500
6	Относительно безвредно	>1500

югата, а также сигналы изопропилового спирта. Соотношение интегральных интенсивностей данных сигналов свидетельствует об образовании продукта состава $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{C}(\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Строение полученного производного было подтверждено методом РСА (рис. 1).

Изопропиловый спирт сольватирует ион натрия, образуя устойчивую жесткую структуру. В окружение каждого атома натрия входит молекула спирта, карбонильный атом кислорода экзополлиэдрического заместителя, одна грань и одно ребро двух соседних кластерных анионов бора. В результате образуется квази-1D-полимерная цепь за счет кулоновского взаимодействия между ионом натрия и борилированным амидином.

Таким образом, был предложен подход для получения целевого производного с уровнем чистоты, пригодным для биологических испытаний. Однако содержащийся в составе 2-пропанол при введении в организм может оказывать токсическое воздействие. Для проведения биологических испытаний очищенный сольват переводили обратно в гидратную форму. Как уже было рассмотрено, натриевые соли борилированных амидинов образуют гидраты переменного состава, что делает невозможным точный расчет дозировок. Для решения указанной проблемы точно отмеренную навеску сольвата растворяли в дистиллированной воде и упаривали на ротаторном испарителе. Эту операцию повторяли до полного исчезновения сигналов изопропилового

спирта по данным ^1H ЯМР-спектроскопии, после чего полученный остаток растворяли в воде для инъекций, получая раствор с точно известной концентрацией. Благодаря этой методике целевое соединение обладает однозначным составом, что подтверждается данными элементного анализа; при расчетной массовой доле бора в структуре комплекса 37.7% экспериментально определенное значение составило 37.1 ± 0.8 мас. %. Чистота полученного раствора подтверждена методом ОФ-ВЭЖХ. Площадь пика целевого соединения составила 98.7% общей площади хроматограммы при отсутствии четко выраженных пиков других соединений. Полученный результат соответствует требованиям, предъявляемым к препаратам для БНЗТ для проведения клинических исследований.

Для изучения фармакокинетических свойств полученного производного требовалось исследовать его токсикологические свойства для установления максимальной переносимой дозы.

Приготовленный раствор препарата вводили животным внутрибрюшинно в возрастающих дозах (табл. 1). Минимальная доза введенного препарата составляла 125 мг/кг, максимальная – 1000 мг/кг. Максимальная введенная доза, при которой не зафиксирован падеж, составила 125 мг/кг. Летальность 100% за весь период наблюдения (14 сут) зафиксирована при дозе 1000 мг/кг. В группе контроля растворителя падеж не наблюдался.

При однократном внутрибрюшинном введении дозы 1000 мг/кг у мышей непосредственно после введения препарата развивалось угнетенное состояние, они демонстрировали признаки абдоминальной боли (выраженное снижение активности, неестественное положение тела, шаткость походки). Падеж животных в группе введения 1000 мг/кг начался через 1.5 ч после инъекции препарата, за первые 6 ч все мыши пали. При введении дозы 500 мг/кг мыши в меньшей степени проявляли аналогичные симптомы, падеж был зарегистрирован с 4 ч после введения до конца первых суток, пало 6 из 10 мышей. При дальнейшем снижении дозы опи-

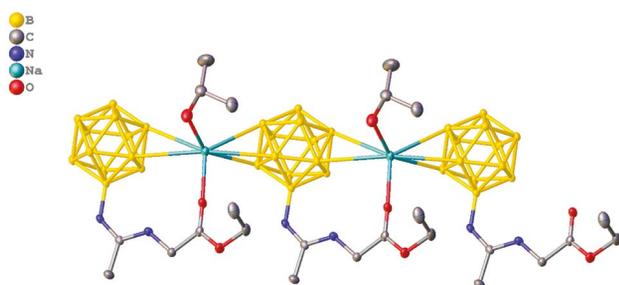


Рис. 1. Структура изопропилового комплекса по данным РСА.

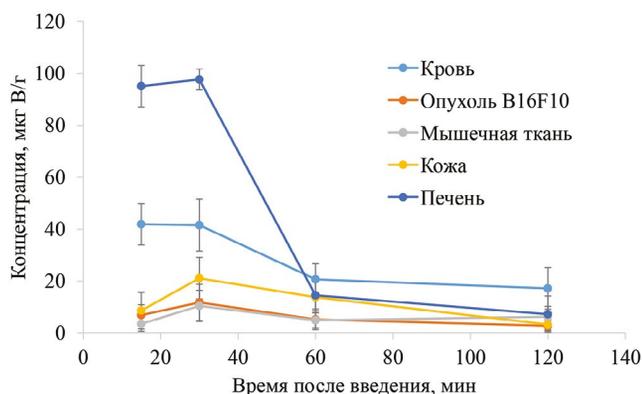


Рис. 2. График изменения концентрации бора в органах и тканях после внутрибрюшинного введения конъюгата.

санные эффекты снижались, в группе с дозой 250 мг/кг пало пять мышей из 10, в группе 125 мг/кг падеж не зафиксирован за весь период наблюдения. При введении растворителя состояние животных не ухудшалось, аппетит и поведение оставались нормальными. Падеж в группе контроля не наблюдался.

В группе дозы 500 мг/кг в течение первых часов у всех животных развивалось выраженное угнетение, в первые сутки у выживших животных были снижены активность и аппетит. В группах 250 и 125 мг/кг изменения в поведении и активности животных отмечались только в течение первых часов после введения препарата, в дальнейшем поведение и состояние животных соответствовали контрольной группе. В группе контроля значимых изменений во внешнем виде и поведении животных не наблюдалось в течение всего периода наблюдения.

Таким образом, LD_{50} , определенная экспериментально, составляет 396 ± 92 мг/кг. Для вычисления использовали пробит-анализ, погрешность устанавливали по формуле Миллера и Тейнтера.

Таким образом, токсичность исследуемого производного позволяет отнести его к классу малотоксичных и установить для дальнейших фармакокинетических исследований переносимую дозу 100 мг/кг.

Исследование биораспределения конъюгата в организме лабораторных мышей проводили с помощью метода ICP-OES. Для изучения биораспределения определяли содержание бора в органах и тканях мышей после внутрибрюшинного введения конъюгата через 15, 30 мин, 1 и 2 ч. Каждому животному вводили 970 мкг бора в 0.3 мл раствора. Результаты представлены на рис. 2.

В течение 15–30 мин после инъекции в крови сохранялась относительно стабильная концентрация

бора — $4.3 \pm 0.3\%$ от введенной дозы препарата. Наблюдаемое плато содержания бора в крови в течение 30 мин соответствует ожидаемому характеру при внутрибрюшинном введении и отражает постепенное всасывание препарата брюшиной. Далее содержание бора в крови резко падало и через 2 ч после инъекции составляло 1.8% от введенного.

Динамика содержания бора в коже, мышечной ткани и опухолевом узле соответствовала изменению концентрации бора в крови. Во всех указанных органах отмечалось увеличение концентрации бора в интервале 15–30 мин, максимальное содержание бора через 30 мин после инъекции с последующим снижением к 1 ч. В опухолевой ткани наибольшее содержание бора, определенное через 30 мин после инъекции, достигало 0.2% от введенной дозы.

Наиболее интенсивное накопление бора определялось в печени. Через 15 и 30 мин после инъекции содержание бора в печени было в 2.3 раза выше, чем в крови. Максимальное содержание бора достигалось через 30 мин после инъекции и составляло 10% от введенной дозы. Однако потом содержание бора резко падало и уже через 1 ч было в 1.6 раза ниже, чем в крови, а через 2 ч — в 2.3 раза ниже.

Таким образом, динамика биораспределения конъюгата в органах и тканях лабораторных животных отражала постепенное всасывание препарата брюшиной после внутрибрюшинного введения, распределение с кровью по внутренним органам и постепенное выведение из организма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен и оптимизирован метод получения конъюгатов *клизо*-додекаборатного аниона с этиловым эфиром глицина с уровнем чистоты, пригодным для биологических испытаний. Изучена острая токсичность полученного производного и максимальная переносимая доза для проведения фармакокинетических исследований.

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 были выполнены в соответствии с этическими стандартами экспериментов на животных и 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. Qi B., Wu C., Li X. et al. // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 10. P. 2285.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201702011>
2. Li Y.-T., Zhang S.-H., Zheng G.-P. et al. // Appl. Catal. A. 2020. V. 595. P. 117511.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117511>
3. Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 566. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
4. Emin Kilic M., Jena P. // J. Phys. Chem. Lett. 2023. V. 14. № 39. P. 8697.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c02222>
5. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 786.
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
6. Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.059>
7. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 690.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600764>
8. Duchêne L., Remhof A., Hagemann H. et al. // Energy Stor. Mater. 2020. V. 25. № August. P. 782.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.032>
9. Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 30. P. 4195.
<https://doi.org/10.1039/c7cc00794a>
10. Duchêne L., Lunghammer S., Burankova T. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 3449.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00610>
11. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
12. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 421.
<https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
13. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
14. 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>
15. Tsurubuchi T., Shirakawa M., Kurosawa W. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 5. 1277.
<https://doi.org/10.3390/cells9051277>
16. Kusaka S., Hattori Y., Uehara K. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2011. V. 69. № 12. P. 1768.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.03.042>
17. Seneviratne D.S., Saifi O., Mackeyev Y. et al. // Cells. 2023. V. 12. № 10. P. 1398.
<https://doi.org/10.3390/cells12101398>
18. Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A. // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>
19. Matsumura A., Asano T., Hirose K. et al. // Cancer Biother. Radiopharm. 2023. V. 38. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.1089/cbr.2022.0056>
20. Dymova M.A., Taskaev S.Y., Richter V.A. et al. // Cancer Commun. 2020. V. 40. № 9. P. 406.
<https://doi.org/10.1002/cac2.12089>
21. International atomic energy agency. Advances in Boron Neutron Capture Therapy, 2023. <https://www.iaea.org/publications/15339/advances-in-boron-neutron-capture-therapy> (accessed December 12, 2023).
22. Vorobyeva M.A., Dymova M.A., Novopashina D.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 14. P. 7326.
<https://doi.org/10.3390/ijms22147326>
23. Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al. // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
24. Evamarie Hey-Hawkins C.V.T. (Eds.) Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine. John Wiley & Sons Ltd, 2018. 496 p.
25. Zaulet A., Nuez M., Sillanpää R. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 950. P. 121997.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121997>
26. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1039/b715363e>
27. Prikaznov A.V., Shmalapos A. V., Sivaev I.B. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 9. P. 1494.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
28. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
29. 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>
30. 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>
31. 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>
32. 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>

33. APEX2. Version 2.1-0. Bruker AXS Inc., in: Madison, Wisconsin, USA, 2006.
34. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
35. *Sheldrick G.M.* (2008) SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
36. *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>
37. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / По ред. Хабриева Р.У. М.: Медицина, 2005. 20 с.

PREPARATION OF A *closo*-DODECABORATE ANION CONJUGATE WITH ETHYL GLYCINATE AND STUDY OF ITS BIODISTRIBUTION IN A B16F10 MELANOMA MODEL

M. N. Ryabchikova^a, A. V. Nelyubin^b, A. V. Smirnova^c, Yu. A. Finogenova^d, V. A. Skribitsky^{c, d}, K. E. Shpakova^{c, d}, A. S. Kubasov^b, A. P. Zhdanov^{b, *}, A. A. Lipengolts^{c, d}, E. Yu. Grigorieva^c, K. Yu. Zhizhin^b, N. T. Kuznetsov^b

^a*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000, Russia*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*

^c*Blokhin National Medical Research Center of Oncology, Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, 115478, Russia*

^d*National Research Nuclear University MPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409, Russia*

A method for the synthesis of amidine-*closo*-dodecaborate based on glycine ethyl ester in the form of sodium salt solvate of high purity and constant composition was proposed in this work. The structure of the obtained solvate was confirmed by X-ray analysis of single crystal. In addition, total and acute toxicity as well as biodistribution in laboratory mice with B16F10 melanoma were determined for the synthesized conjugate $\text{Na}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{C}(\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]$.

Keywords: *closo*-dodecaborate anion, borylated amidines, BNCT

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ НОВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-5-АМИНА К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^nPr$)

© 2024 г. А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, А. С. Кубасов^а, И. Н. Клюкин^а, А. П. Жданов^{а, *}, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Получен ряд замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона и 1,10-фенантролин-5-амина. Строение продуктов установлено методами мультіядерной ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Структура соединения $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NHC(C_2H_5)NHC_{12}H_7N_2]^-$ была установлена методом РСА монокристалла.

Ключевые слова: *клозо*-декаборатный анион, борилированные амидины, замещенные фенантролины

DOI: 10.31857/S0044457X24060021, EDN: XTQSFQ

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора в последнее время вызывают интерес исследователей как объекты и платформы для разработки лекарств от вирусных и бактериальных заболеваний [1–8], агентов для БНЗТ [9–12], тераностиков [13–15]. Значительный интерес представляет также использование кластерных анионов бора и их производных в качестве компонентов магнитных материалов [16, 17], при создании каталитических систем [18–22], компонентов для электронных устройств [23–26].

Расширение спектра свойств кластерных анионов бора может быть достигнуто за счет образования координационных соединений [27]. Это позволяет объединить свойства металла-комплексообразователя и борного каркаса, поэтому важной задачей является создание новых лигандов, содержащих кластер бора и эффективную координирующую группу.

Значительный класс *клозо*-боратсодержащих координационных соединений включает замещенные производные, содержащие эффективные координационные группы: аминогруппы [28, 29], гидроксигруппы [30, 31], макроциклические и хелатные центры для эффективного связывания ионов металлов [14, 32].

Нуклеофильное присоединение к кратным связям нитрилиевых производных широко используется

для направленной модификации как кластерных анионов бора [33–39], так и карболидов и нидокарборанов [40–45].

В данной работе получены новые лиганды на основе аминопроизводного 1,10-фенантролина. Обнаружено, что процесс протекает в мягких условиях и приводит к образованию амидинов вида $[2-B_{10}H_9NHC(R)NHC_{12}H_7N_2]^-$ ($R = Me, Et, ^nPr$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области $4000–600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток в безводном бромиде калия.

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{11}B , ^{13}C записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker AVANCE-II 300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Образцы готовили в виде растворов в CD_3CN .

ESI-масс-спектры высокого разрешения растворов исследуемых веществ в ацетонитриле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония) в режиме прямого введения в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора: 1.55 кВ, напряжение ЭСИ: 4.50 кВ. Тюнинг оборудования (кали-

бровка масс и проверка чувствительности) проводили перед анализом.

Растворители и реагенты марок “х. ч.” и “о. с. ч.” приобретали в коммерческих источниках (Химмед, ABCR, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ были получены изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси гексанол-ацетонитрил. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [46]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [47]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода – по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экв}}$ соответствующего неводородного атома ($1.5 U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL. [48]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [49]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2322604).

Исходные замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ^iPr) (**1–3**) синтезировали согласно литературным методикам [37, 50].

Методика синтеза производных 1,10-фенантролин-5-амин. Растворяли 1.0 ммоль нитрилиевого производного (**1–3**) и 0.19 г (1.0 ммоль) 1,10-фенантролин-5-амин ($\text{H}_2\text{NC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2$) в 12 мл CH_3CN . Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч в атмосфере сухого аргона. Раствор упаривали досуха, остаток перекристаллизовали из смеси ТГФ/ CH_3OH . Получали продукты амидинового типа (**4–6**). Продукт перекристаллизации сушили в эксикаторе над P_2O_5 .

$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ (**4**). Выход 0.45 г $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ (75.4%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3315, 3243, 3202 $\nu(\text{N-H})$, 2520 $\nu(\text{B-H})$, 1625 $\nu(\text{C=N})$; ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : 1.2 (д, 1В, В(10)), $J^{\text{B-H}} = 144$ Гц), -6.0 (д, 1В,

В(1), $J^{\text{B-H}} = 141$), -16.7 (с, 1В, В(2)), -25.8 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9)), $J^{\text{B-H}} = 126$), -28.9 (д, 3В, В(4, 7, 8)), $J^{\text{B-H}} = 127$); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : $-1.10 \dots 1.55$ (м, 9Н, B_{10}H_9), 10.20 (уш. с, 1Н, NH-C=NH), 9.16 (ддд, 1Н, phen, $J = 15.6$, 4.3, 1.7 Гц), 8.70 (дд, 1Н, $J = 8.4$, 1.6 Гц), 8.38 (дд, 1Н, phen, $J = 8.2$, 1.7 Гц), 7.89 (с, 1Н, phen), 7.88–7.85 (м, 1Н, phen), 7.73 (дд, 1Н, phen, $J = 8.1$, 4.3 Гц), 7.08 (уш. с, 1Н, NH-C=NH), 3.06 (NBu_4), 2.17 (с, 3Н, CH_3), 1.58 (NBu_4), 1.33 (NBu_4), 0.95 (NBu_4); ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : 166.6 (NH=C-NH), 151.6, 147.7, 146.6, 137.3, 132.4, 131.9, 128.8, 127.4, 125.8, 124.7 (phen), 59.3 (NBu_4), 24.3 (NBu_4), 20.3 (NBu_4), 19.4 (NH=C-CH_3), 13.8 (NBu_4). MS(ESI) m/z : 353.2789 а.е.м. (найден для $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{N}_4$; вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 355.2697).

$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ (**5**). Выход 0.38 г $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ (60.4%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3309, 3242, 3194 $\nu(\text{N-H})$, 2526 $\nu(\text{B-H})$, 1623 $\nu(\text{C=N})$; ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.): 0.7 (д, 1В, В(10)), $J^{\text{B-H}} = 146$ Гц), -6.1 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 145$ Гц), -17.0 (с, 1В, В(2)), -25.3 (д, 3В, В(4, 7, 8)), $J^{\text{B-H}} = 125$ Гц), -29.3 (д, 4В(3, 5, 6, 9)), $J^{\text{B-H}} = 134$ Гц); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : $-1.01 \dots 1.55$ (м, 9Н, B_{10}H_9), 10.13 (уш. с, 1Н, NH-C=NH), 9.17 (ддд, 1Н, phen, $J = 15.6$, 4.3, 1.7 Гц), 8.66 (дд, 1Н, $J = 8.4$, 1.6 Гц), 8.40 (дд, 1Н, phen, $J = 8.2$, 1.7 Гц), 7.93 (с, 1Н, phen), 7.90–7.70 (м, 1Н, phen), 6.95 (уш. с, 1Н, NH-C=NH), 3.07 (NBu_4), 2.29 (т, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.7$ Гц), 1.59 (NBu_4), 1.32 (м, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23 (NBu_4), 0.96 (NBu_4), 0.63 (т, 3Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.3$ Гц). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : 166.0 (NH=C-NH), 151.5, 147.2, 146.1, 137.3, 132.6, 131.0, 128.9, 127.5, 124.8, 124.7, 124.0 (phen), 59.3 (NBu_4), 28.1 ($\text{NH=C-CH}_2\text{CH}_3$), 24.3 (NBu_4), 20.3 (NBu_4), 14.1 (NBu_4), 11.8 ($\text{NH=C-CH}_2\text{CH}_3$). MS(ESI) m/z : 368.2918 а.е.м. (найден для $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{N}_4$; вычислено для $\{[\text{A}+\text{H}]^-\}$ 368.3004).

$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ (**6**). Выход 0.43 г $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$ (69.3%).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3309, 3242, 3194 $\nu(\text{N-H})$, 2526 $\nu(\text{B-H})$, 1623 $\nu(\text{C=N})$; ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : 1.5 (д, 1В, В(10)), $J^{\text{B-H}} = 145$ Гц), -5.7 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 153$ Гц), -16.3 (с, 1В, В(2)), -25.6 (д, 3В, В(4, 7, 8)), $J^{\text{B-H}} = 142$ Гц), -28.6 (д, 4В(3, 5, 6, 9)), $J^{\text{B-H}} = 117$ Гц); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , м.д.), δ : $-1.00 \dots 1.50$ (м, 9Н, B_{10}H_9), 10.13 (уш. с, 1Н, NH-C=NH), 9.17 (ддд, 1Н, phen, $J = 15.6$, 4.3, 1.7 Гц), 8.66 (дд, 1Н, $J = 8.4$, 1.6 Гц), 8.40 (дд, 1Н, phen, $J = 8.2$, 1.7 Гц), 7.93 (с, 1Н, phen), 7.90–7.70 (м, 1Н,

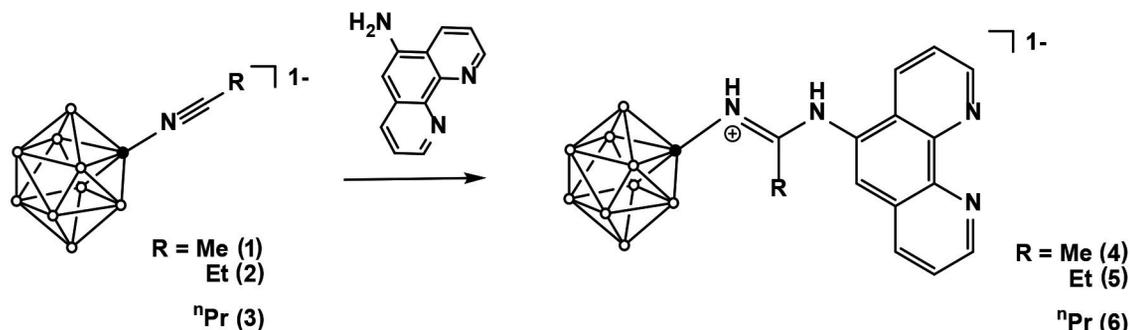


Рис. 1. Схема синтеза производных на основе 5-амино-1,10-фенантролина.

phen), 6.95 (уш. с, 1H, NH=C=NH), 3.07 (NBu₄), 2.29 (т, 2H, CH₂CH₂CH₃, *J* = 7.7 Гц), 1.59 (NBu₄), 1.32 (м, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.23 (NBu₄), 0.96 (NBu₄), 0.63 (т, 3H, CH₂CH₂CH₃, *J* = 7.3 Гц); ЯМР-спектр (CD₃CN, м.д.), δ: 168.6 (NH=C-NH), 168.6, 150.7, 146.7, 145.7, 136.4, 131.4, 130.7, 127.9, 126.7, 125.2, 123.9, 123.7 (phen), 58.3 (NBu₄), 25.3 (NH=C-CH₂CH₂CH₃), 23.3 (NBu₄), 19.9 (NH=C-CH₂CH₂CH₃), 19.3 (NBu₄), 12.8 (NBu₄), 12.2 (NH=C-CH₂CH₂CH₃). MS(ESI) *m/z*: 381.3087 а.е.м. (найдено для C₁₆H₂₅B₁₀N₄; вычислено для [A] 383.3082).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее, нитрильные производные проявляют высокую реакционную способность по отношению к аминам, в том числе к ароматическим [51–53]. В данной работе в качестве нуклеофила использовали 1,10-фенантролин-5-амин. Следует отметить, что реакцию с ним удалось провести без значительного повышения температуры реакционной смеси, что указывает на меньший акцепторный характер фенантролинового ядра, нежели в анилине и порфиринах. Реакция протекает согласно схеме (рис. 1).

Полноту протекания реакции определяли методом ¹¹B{¹H} ЯМР-спектроскопии. Спектр полученного продукта по внешнему виду соответствует спектру первичных амидинов, полученных в процессе нуклеофильного присоединения первичных аминов к нитрильным производным *клозо*-декаборатного аниона [26].

Строение полученного продукта устанавливали с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии. В ¹H ЯМР-спектре полученного продукта наблюдаются сигналы ароматических протонов фенантролинового фрагмента в виде группы мультиплетов в области 9.2–7.7 м.д. При этом уширенный синглетный пик в области 10.0 м.д. соответствует протонам

аминогруппы в амидинах на основе первичных ароматических аминов. Уширенный синглет в области 8.0 м.д. принадлежит атому водорода амидинового фрагмента. В ИК-спектрах полученного продукта наблюдаются три полосы поглощения в области 3400–3100 см⁻¹, характерные для амидинов на основе первичных аминов. Также в спектре отсутствует полоса поглощения в области 2200 см⁻¹, соответствующая полосе поглощения нитрильной группы C≡N. Амидиновый фрагмент представлен полосой поглощения валентных колебаний связи C=N в области 1625 см⁻¹.

Структура продукта присоединения 1,10-фенантролин-5-амина



была установлена методом РСА монокристалла. Так, структура состоит из тетрабутиламмониевых катионов и замещенных *клозо*-декаборатных анионов. В анионе экзополлиэдрический заместитель

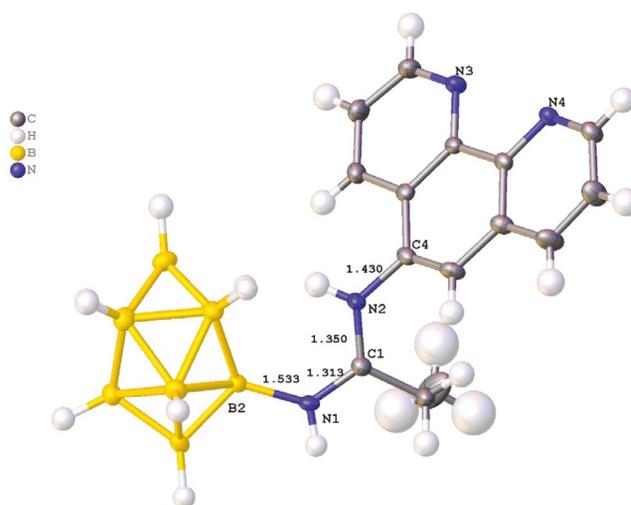


Рис. 2. Строение аниона [2-B₁₀H₉NHC(C₂H₅)HNC₁₂H₇N₂] по данным РСА монокристалла.

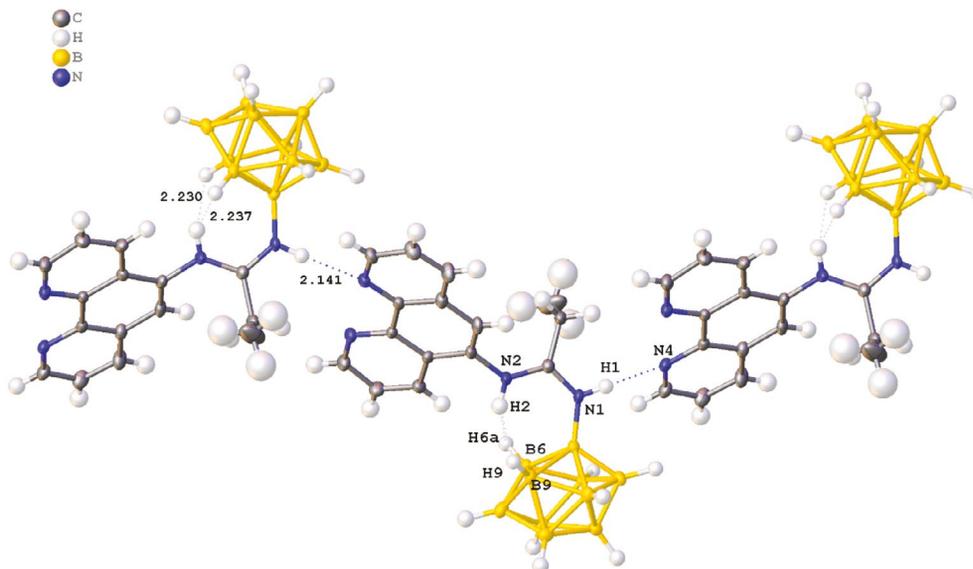


Рис. 3. Водородные связи в структуре.

располагается в экваториальном поясе (рис. 2). Длина B(2)–N(1) составляет 1.533 Å, что соответствует ординарной связи. Амидиновый фрагмент плоский, связи углерод–азот имеют промежуточный порядок (длины связей C(1)–N(1) 1.313 Å и C(1)–N(2) 1.350 Å), что указывает на наличие сопряжения в фрагменте. Сам амидиновый фрагмент находится в Z-конфигурации, которая стабилизирована внутримолекулярными диводородными связями N(2) H(2)...H(6A)B(6) и N(2)H(2)...H(9)B(9), длины которых составляют 2.24 и 2.23 Å соответственно (рис. 3). Кроме того, анионы объединяются в полимерные цепочки за счет образования межмолекулярных водородных связей N(1)H(1)...N'(4) (длина 2.14 Å).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс нуклеофильного присоединения 1,10-фенантролин-5-амина к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона и предложен эффективный метод получения замещенных производных амидинового типа, содержащих эффективную хелатирующую группу.

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 (21-13-00450), <https://rscf.ru/project/21-13-00450/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Druzina A.A., Grammatikova N.E., Zhidkova O.B. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. № 9. P. 2920. <https://doi.org/10.3390/molecules27092920>
2. *Różycka D., Leśnikowski Z.J., Olejniczak A.B.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 881. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.11.037>
3. *Vaňková E., Lokočová K., Mařátková O. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 899. P. 120891. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120891>
4. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
5. *Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al.* // *ACS Cent. Sci.* 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
6. *Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 834. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
7. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al.* // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2022. V. 27. P. 421. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
8. *Matveev E.Yu., Garaev T.M., Novikov S.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 670. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>

9. *Seneviratne D.S., Saifi O., Mackeyev Y. et al.* // *Cells*. 2023. V. 12. № 10. P. 1398.
<https://doi.org/10.3390/cells12101398>
10. *Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>
11. *Kaniowski D., Kulik K., Ebenryter-Olbińska K. et al.* // *Biomolecules*. 2020. V. 10. № 5. P. 718.
<https://doi.org/10.3390/biom10050718>
12. *Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al.* // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
13. *Goswami N.L., Ma L., Chakravarty S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 52. № 4. P. 1694.
<https://doi.org/10.1021/ic3017613>
14. *Goswami N.L., Ma L., Cai Q. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 4. P. 1701.
<https://doi.org/10.1021/ic302340c>
15. *Goswami N.L., 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. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 7. P. 786.
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
17. *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>
18. *Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 14. P. 8262.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
19. *Wang Z., Wang Z., Ma X. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 60. P. 30750.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196>
20. *Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 566. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
21. *Deng X., Liu X., Xia S. et al.* // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 677. P. 132352.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.132352>
22. *Emin Kilic M., Jena P.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2023. V. 14. № 39. P. 8697.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02222>
23. *Duchêne L., Kim D.H., Song Y.B. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 26. P. 543.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.027>
24. *Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al.* // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. № 21. P. 4832.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
25. *Deysheer G., Chen Y.-T., Sayahpour B. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 42. P. 47706.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c12759>
26. *Duchêne L., Remhof A., Hagemann H. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 25. № August. P. 782.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.032>
27. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 469. P. 214636.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
28. *Kirchmann M., Wesemann L.* // *Dalton Trans.* 2008. № 16. P. 2144.
<https://doi.org/10.1039/b718569c>
29. *Kirchmann M., Wesemann L.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2007. № 4. P. 444.
<https://doi.org/10.1039/b715305h>
30. *Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Kubasov A.S. et al.* // *Inorganics (Basel)*. 2023. V. 11. № 4.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11040144>
31. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 11. P. 1247.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110047>
32. *Mishiro K., Imai S., Ematsu Y. et al.* // *J. Med. Chem.* 2022. V. 65. № 24. P. 16741.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.2c01586>
33. *Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al.* // *Organometallics*. 2016. V. 35. № 20. P. 3612.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678>
34. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 201.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>
35. *Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al.* // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 21. P. 6576.
<https://doi.org/10.1021/om400892x>
36. *Zhdanov A.P., Bykov A.Yu., Kubasov A.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 4. P. 468.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617040210>
37. *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>
38. *Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
39. *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>
40. *Sícha V., Plešek J., Kvícalová M. et al.* // *Dalton Trans.* 2009. № 5. P. 851.
<https://doi.org/10.1039/b814941k>
41. *Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Chekulaeva L.A. et al.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 37. P. 15836.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ03017A>
42. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Anisimov A.A. et al.* // *Polyhedron*. 2019. V. 174. P. 114170.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114170>
43. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Suponitsky K.Y. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 22. P. 17958.
<https://doi.org/10.1039/c8nj04192j>
44. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Anisimov A.A. et al.* // *Polyhedron*. 2019. V. 174. P. 114170.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114170>

45. Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Suponitsky K.Yu. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 21. P. 6544.
<https://doi.org/10.3390/molecules26216544>
46. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
47. Sheldrick G.M. (2008) SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
48. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
49. 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>
50. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 1. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
51. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al. // *Macroheterocycles*. 2014. V. 7. № 4. P. 394.
<https://doi.org/10.6060/mhc140494z>
52. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 6.
<https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
53. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Klyukin I.N. et al. // *Macroheterocycles*. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
<https://doi.org/10.6060/mhc171254z>

**SYNTHESIS OF NEW BORON-CONTAINING LIGANDS BASED
ON THE NUCLEOPHILIC ADDITION OF 1,10-PHENANTHROLINE-5-AMINE
TO NITRILE DERIVATIVES OF [2-B₁₀H₉NCR][−] (R = Me, Et, ⁿPr)**

**A. V. Nelyubin^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. S. Kubasov^a, I. N. Klyukin^a, A. P. Zhdanov^{a,*},
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*

^{*}*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru*

A series of substituted derivatives of the *closo*-decaborate anion of 1,10-phenanthroline-5-amine has been prepared in this work. The structure of the products has been established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry, and IR spectroscopy. The structure of compound (NBu₄)[2-B₁₀H₉NHC(C₂H₅)HNC₁₂H₇N₂] was established by single crystal X-ray analysis.

Keywords: *closo*-decaborate anion, borylated amidines, substituted phenanthrolines

УДК 546.271

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ХОТОРНА МЕЖДУ ИЗОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ ОКТАДЕКАГИДРОЭЙКОЗАБОРАТНОГО АНИОНА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ^{11}B В ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. О. С. Донцова^a, Е. Ю. Матвеев^{a, b}, Е. А. Ештукова-Щеглова^a, А. И. Ничуговский^a, А. В. Голубев^b, В. И. Привалов^b, В. В. Авдеева^{b, *}, Е. А. Малинина^b, К. Ю. Жижин^{a, b}, Н. Т. Кузнецов^{a, b}

^aМИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, 119571 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 01.02.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Методом ^{11}B ЯМР-спектроскопии изучен процесс перегруппировки октадекагидроэйкозаборатного аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в различных растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) под действием УФ-облучения в динамике. Показано, что время полного изомерного перехода зависит от используемого растворителя. В ацетонитриле полная конверсия аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в *изо*-форму достигается за 1 ч, в ДМФА процесс занимает ~2 ч, в ДМСО — ~3 ч. Изучен обратный процесс перегруппировки макрополиэдрического борводородного аниона $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ под действием температуры в ДМФА и показано, что увеличение времени реакции и повышение температуры реакционного раствора сопровождаются деградацией борного кластера.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, УФ-облучение, изомеризация, октадекагидроэйкозаборатный анион

DOI: 10.31857/S0044457X24060033, EDN: XTQACF

ВВЕДЕНИЕ

Макрополиэдрический октадекагидроэйкозаборатный анион $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ существует в нескольких формах: *транс*, *изо*, *цис* и *фац*. Известно, что анион $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ образуется в ходе мягкого окисления аниона $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при действии солей железа(III), церия(IV) [1–4] или при электрохимическом окислении [5]; анион $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ образуется в ходе перегруппировки Хоторна [6] при облучении УФ-светом раствора соли $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в ацетонитриле [7–9] или при фотоизомеризации димерного борного кластера в кристаллах комплексных соединений и солей [10–14]. Третий изомер, $[\text{цис-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, образуется при окислении предварительно восстановленного тетрааниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ под действием солей железа(III) [15]. Формальный изомер $[\text{фац-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ (фактически представляющий собой конъюгат из двух кластеров В_{12} с общей гранью ВВВ) может быть получен изомеризацией $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в безводной HF [16].

Наиболее стабильный анион $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ способен вступать в реакции с нуклеофильными

реагентами, давая широкий круг замещенных производных [3, 8, 9, 17–21], некоторые из которых были исследованы с точки зрения использования в ^{10}B -НЗТ [22–25]. Кластерные анионы бора $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ были использованы в качестве лигандов при проведении реакций комплексообразования серебра(I) и свинца(II) [10, 13], образуя внутреннюю сферу комплексов, тогда как в случае использования солей железа(II), кобальта(II), никеля(II), марганца(II), кадмия(II), меди(II) и золота(III) макрополиэдрические кластеры бора играют роль противоионов, стабилизируя катионные комплексы металлов с присутствующими в растворе органическими лигандами или молекулами растворителей [14, 26–29].

Впервые возможность реализации обратимой реакции изомеризации между формами аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения (прямая реакция $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) и при нагревании (обратная реакция $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) обнаружена Хотторном [2] в растворе солей данного *клого*-боро-

дородного аниона в ацетонитриле, но автор ограничился констатацией факта протекания процесса перегруппировки без указания точного времени, необходимого для трансформации. Кроме того, до настоящего времени данная реакция не была изучена в других органических растворителях. Позднее была установлена возможность самопроизвольной изомеризации $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ с течением времени в отсутствие УФ-облучения, которая протекает в растворах, содержащих комплексы серебра(I) [10] и кобальта(II) [26] с анионом $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-}$, но не протекает в растворах их солей [30].

В настоящей работе перегруппировка Хоторна $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения подробно изучена методом ^{11}B ЯМР-спектроскопии в динамике в различных органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) на примере солей $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$, а также изучен обратный процесс $[изо-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [транс-В_{20}H_{18}]^{2-}$, протекающий в ДМФА при повышении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. В работе использовали ацетонитрил (для ВЭЖХ), ДМФА (для ВЭЖХ), ДМСО (для ВЭЖХ) производства Sigma-Aldrich. Соединение $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ получали из декаборана-14 по методике [31], $(Et_3NH)_2[транс-В_{20}H_{18}]$ – окислением водного раствора $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ под действием $FeCl_3$ по методике [1], $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$ – количественным осаждением при сливании раствора $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ в ацетонитриле с водным раствором Ph_4PCl .

^{11}B ЯМР-спектры записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) (Центр коллективного пользования ИОНХ РАН) на частоте 96.32 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали $BF_3 \cdot Et_2O$.

$(Ph_4P)_2[транс-В_{20}H_{18}]$: ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CH_3CN , δ , м.д.): 30.0 (2В; В10, В10', с), 15.5 (2В; В2, В2', с), -7.3 (2В; В4, В4', с), -12.9 (4В; В3, В5, В3', В5', с), -16.4 (4В; В6, В9, В6', В9', с), -19.8 (4В; В7, В8, В7', В8', с), -26.2 (2В; В1, В1', с).

$(Ph_3P)_2[изо-В_{20}H_{18}]$: ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CH_3CN , δ , м.д.): -3.8 (4В; В1, В10, В1', В10', с), -25.3 (8В; В3, В5, В7, В9, В3', В5', В7', В9', с), -27.0 (4В; В2, В6, В2', В6', с), -28.5 (4В; В4, В8, В4', В8', с).

УФ-эксперименты. Исследование времени протекания процесса перегруппировки аниона $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения проводили с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии с использованием кварцевой ампулы Wilmad 507-TR-7 (диаметр 5 мм, толщина 0.38 мм) с интервалом времени: 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 мин. В качестве источника УФ-излучения использовали лампу Camelion LH 26-FS/BLB/E27 (мощность 26 Вт, длина волны 365 нм), помещенную в обернутую фольгой емкость с ЯМР-ампулой. В качестве исследуемых образцов использовали соль $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$ (15 мг) в 0.5 мл соответствующего растворителя (CH_3CN , ДМФА или ДМСО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучен процесс перегруппировки Хоторна макрополиэдрического аниона $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ в органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО), который протекает согласно схеме 1.

В ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектре исходного аниона $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-}$ присутствует семь синглетов с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 2 : 2 : 4 : 4 : 4 : 2 при 30.0, 15.5, -7.3, -12.9, -16.4, -19.8 и -26.2 м.д. соответственно (в CH_3CN). В отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия В–Н все сигналы переходят в дублеты, за исключением сигнала при 15.5 м.д., который остается синглетным и соответствует атому

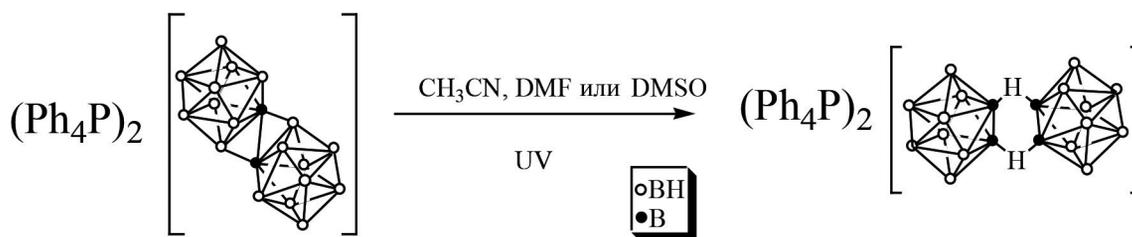


Схема 1. Перегруппировка Хоторна под действием УФ-облучения.

$B(2)$ в борном кластере. В $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектре аниона $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ наблюдается четыре сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 8 : 4 : 4 при -3.8 , -25.3 , -27.0 и -28.5 м.д., при этом сигнал в слабом поле соответствует паре апикальных атомов бора, остальные сигналы – экваториальным атомам бора. Необходимо отметить, что химические сдвиги сигналов от атомов бора в растворах чистых анионов $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ очень мало зависят от используемого растворителя. Результаты ^{11}B ЯМР-спектроскопии коррелируют с данными, полученными для других солей и комплексов анионов $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ и $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ [26, 29, 30].

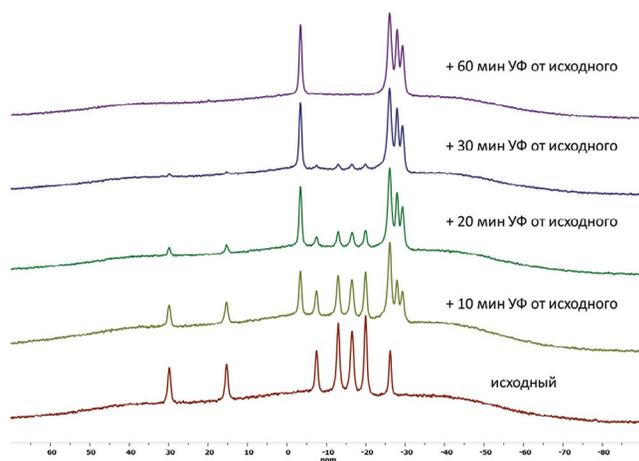


Рис. 1. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующего процесс перегруппировки аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ из *транс* в *изо* во времени в CH_3CN .

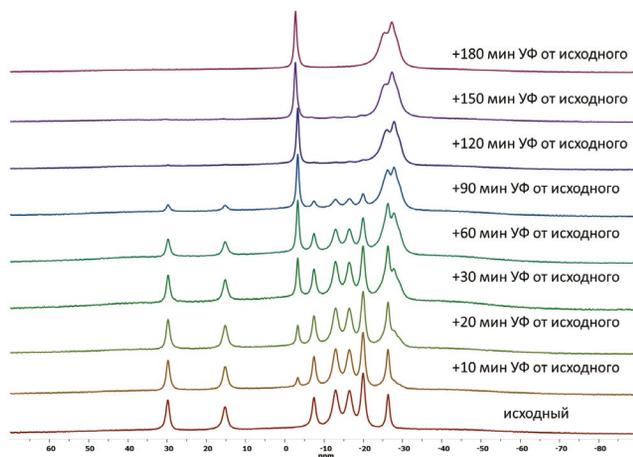


Рис. 2. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующие процесс перегруппировки аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ из *транс* в *изо* во времени в ДМФА.

Исследования показали, что природа используемого растворителя значительно влияет на время полного превращения *транс*-изомера в *изо*-изомер. Так, по данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 1–3, S1–S3), полный переход в CH_3CN осуществляется за 60 мин, в ДМФА – за 120 мин, а в ДМСО – за 180 мин (рис. 4). Такое влияние может быть связано с жесткостью данных соединений по Пирсону [32] и их донорной способностью [33], которые увеличиваются в ряду CH_3CN –ДМФА–ДМСО. Молекулы растворителей могут принимать участие в специфических процессах взаимодействия как непосредственно с *транс*- и *изо*-изомерами аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, так и с различными интермедиатами, образующи-

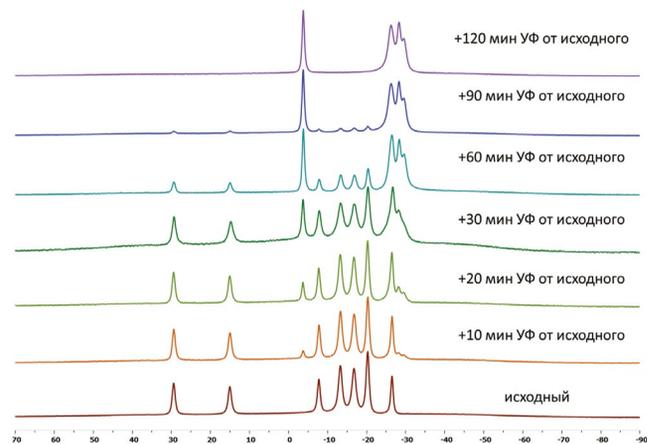


Рис. 3. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующие процесс перегруппировки аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ из *транс* в *изо* во времени в ДМСО.

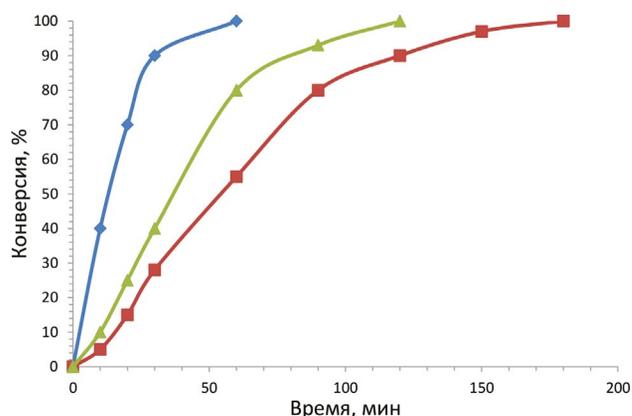


Рис. 4. График протекания процесса перехода аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ из *транс*-изомера в *изо*.

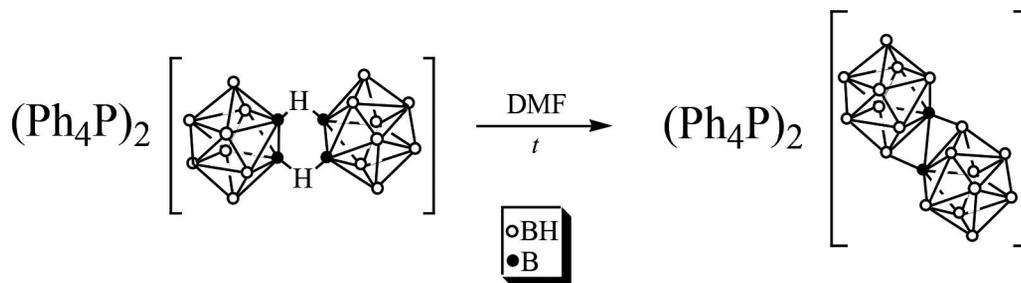


Схема 2. Обратная перегруппировка Хоторна под действием температуры.

мися в ходе перегруппировки Хоторна [3, 6, 34] (в частности, ассоциатами с молекулами растворителей).

Во второй части работы изучен процесс обратного перехода $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$, который протекает при повышении температуры в ДМФА (схема 2).

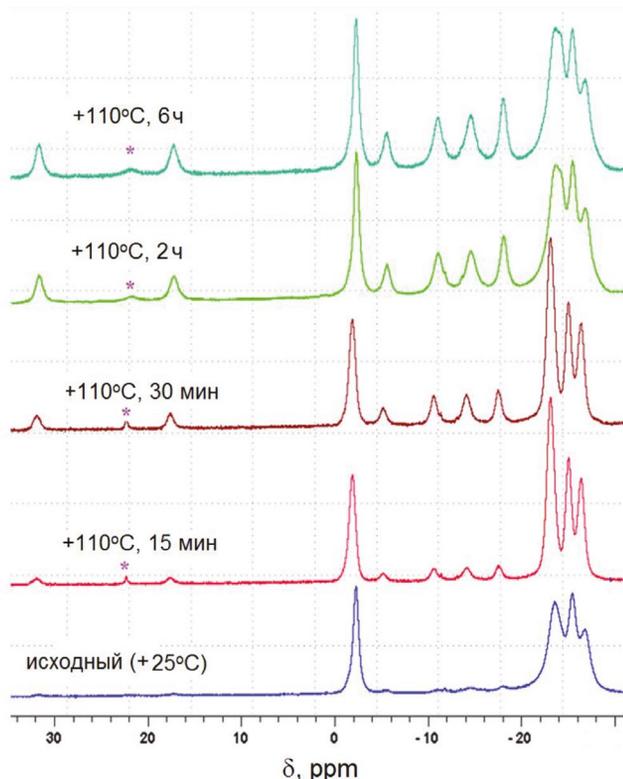


Рис. 5. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующие процесс перегруппировки аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ из *изо* в *транс* с повышением температуры в ДМФА. Сигнал при +22 м.д., отмеченный *, соответствует появлению боратов в реакционном растворе.

Как и в случае проведения реакции в CH_3CN , что было обнаружено Хоторном [2], с течением времени в ^{11}B ЯМР-спектрах раствора соли $(Ph_4P)_2 [изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА происходит возникновение и увеличение интенсивности сигналов от $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ одновременно с уменьшением интенсивности сигналов от $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (рис. 5). Через 6 ч нагревания ампулы при $110^\circ C$ конверсия аниона $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ составляет $\sim 50\%$. При этом видно, что с увеличением времени выдерживания раствора $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА при высокой температуре в ^{11}B ЯМР-спектре одновременно с увеличением интенсивности сигналов от аниона $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$ происходит возникновение и увеличение интенсивности синглета при ~ 22 м.д., что свидетельствует об образовании продуктов окисления бороводородного кластера, которые подробно описаны в [35, 36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящего исследования изучена перегруппировка Хоторна $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-излучения в различных растворителях (ацетонитриле, ДМФА, ДМСО) и показано, что время протекания реакции зависит от используемого растворителя. Нагревание солей аниона $[изо-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА позволяет провести обратную реакцию с образованием $[транс-B_{20}H_{18}]^{2-}$, однако этот процесс сопровождается окислением борного кластера.

В дальнейшем планируется более подробно изучить нюансы обратимой перегруппировки Хоторна, сделав акцент на исследовании переходных состояний с помощью ^{11}B и $\{^{11}B, ^{11}B\}$ 2D COSY ЯМР-спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Файл содержит ¹¹B ЯМР-спектры реакционных растворов, демонстрирующих процесс перегруппировки аниона [B₂₀H₁₈]²⁻ из транс в изо с течением времени в CH₃CN, ДМФА и ДМСО (рис. S1–S3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chamberland B.L., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1450.
<https://doi.org/10.1021/ic50020a025>
2. Hawthorne M.F., Pilling R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3873.
<https://doi.org/10.1021/ja00968a044>
3. Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // Chem. Commun. 2002. P. 547.
<https://doi.org/10.1039/B110076A>
4. Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760.
<https://doi.org/10.1021/ic50137a046>
5. Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 295.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
6. Francés-Monerris A., Holub J., Roca-Sanjuán D. et al. // Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 6202.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02290>
7. Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1962. V. 48. P. 729.
8. Hawthorne M.F., Pilling R.L., Stokely P.F., Garrett P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3704.
9. Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1868.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980803\)37:13/14<1868::AID-ANIE1868>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980803)37:13/14<1868::AID-ANIE1868>3.0.CO;2-Z)
10. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 16819.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
11. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 692.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619050020>
12. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335.
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
13. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. P. 8870.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00859J>
14. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Golubev A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1209.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601502>
15. Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1865.
16. Bernhardt E., Brauer D.J., Finze M., Willner H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 2927.
<https://doi.org/10.1002/anie.200604077>
17. Hawthorne M.F., Pilling R.L., Garrett P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4740.
<https://doi.org/10.1021/ja00949a013>
18. Georgiev E.M., Shelly K., Feakes D.A. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 5412.
<https://doi.org/10.1021/ic960171y>
19. Li F., Shelly K., Kane R.R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. P. 2646.
<https://doi.org/10.1002/anie.199626461>
20. Montalvo S.J., Hudnall T.W., Feakes D.A. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.064>
21. Smits J.P., Mustachio N., Newell B., Feakes D.A. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 8468.
<https://doi.org/10.1021/ic301044m>
22. Feakes D.A., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. P. 3029.
<https://doi.org/10.1073/pnas.91.8.3029>
23. Feakes D.A., Waller R.C., Hathaway D.K., Morton V.S. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 6406.
<https://doi.org/10.1073/pnas.96.11.6406>
24. Shelly K., Feakes D.A., Hawthorne M.F. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1992. V. 89. P. 9039.
<https://doi.org/10.1073/pnas.89.19.9039>
25. Waller R.C., Booth R.E., Feakes D.A. // J. Inorg. Biochem. 2013. V. 124. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.03.007>
26. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080022>
27. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Nikiforova S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V.68. P. 1406.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601794>
28. Il'inchik E.A., Polyanskaya T.M., Drozdova M.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. P. 1545.
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0464-y>
29. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115740.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>
30. Avdeeva V.V., Privalov V.I., Kubasov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 555. P. 121564.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121564>
31. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
<https://doi.org/10.1021/ja00906a033>
32. Marcus Y. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4422.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(97\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(97)00090-1)

33. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)82045-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)82045-7)
34. Zhang J., Zhang M., Zhao Y. et al. // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1817. <https://doi.org/10.1002/jcc.20511>
35. Kubasov A.S., Novikov I.V., Starodubets P.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 984. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070130>
36. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Vologzhanina A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 509. P. 119693.

STUDY OF THE REVERSIBLE HAWTHORNE REARRANGEMENT BETWEEN ISOMERIC FORMS OF THE OCTADECALHYDROEICOSABORATE ANION USING DYNAMIC ^{11}B NMR SPECTROSCOPY

O. S. Dontsova^a, E. Yu. Matveev^{a, b}, E. A. Eshtukova-Shcheglova^a, A. I. Nichugovskii^a, A. V. Golubev^b, V. I. Privalov^b, V. V. Avdeeva^{b, *}, E. A. Malinina^b, K. Yu. Zhizhin^{a, b}, N. T. Kuznetsov^{a, b}

^a MIREA — Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, 119571 Russia

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

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

The process of rearrangement of the octadecahydroeicosaborate anion $[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ in various solvents (acetonitrile, DMF, DMSO) under UV irradiation in dynamics has been studied using ^{11}B NMR spectroscopy. It has been shown that the time of complete isomeric transition depends on the solvent used. In acetonitrile, complete conversion of the $[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ anion to the *iso* form is achieved in 1 h; in DMF, the process takes about 2 h; in DMSO, about 3 h. The reverse process of rearrangement of the macropolyhedral borohydride anion $[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ has been studied under the influence of temperature in DMF and it has been shown that an increase in the reaction time and an increase in the temperature of the reaction solution is accompanied by degradation of the boron cluster.

Keywords: boron cluster anions, UV irradiation, isomerization, octadecahydroeicosaborate anion

УДК 546.183+546.571+546.742+547-304.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ И $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$

© 2024 г. Д. П. Шевченко^{а, *}, А. И. Жижина^а, А. Н. Ефремов^а, В. В. Шарутин^а,
 О. К. Шарутина^а

^аЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
 проспект им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: Shepher56@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Взаимодействием в ДМСО бромида серебра с бромидами (2-бромэтил)- и винилтрифенилфосфония, а также иодида серебра с диодидом бут-2-ен-1,4-диил-*бис*(трифенилфосфония) синтезированы галогеноаргентатные комплексы $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$ (I), $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ (II) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$ (III). Полученные продукты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2330003 (I), 2172944 (II), 1985085 (III)). По данным РСА, соединения I–III состоят из катионов органилтрифенилфосфония с тетраэдрически-координированными атомами фосфора и соответствующих галогеноаргентатных анионов 1D-полимерного (I, II) или неполимерного (III) строения. Анионы $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$, $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ “сшиты” из тетраэдрических $\{\text{AgBr}_4\}$ -фрагментов, в то время как $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ – из двух тригональных фрагментов $\{\text{AgI}_3\}$. Во всех полученных комплексах Ag-ядра дополнительно связаны между собой аргентофильными контактами с расстояниями $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в интервале 2.8162(12)–3.371(2) Å.

Ключевые слова: бромаргентаты, иодаргентаты, соли органилтрифенилфосфония, полимерный анион

DOI: 10.31857/S0044457X24060042, **EDN:** ХТПМСJ

ВВЕДЕНИЕ

Разработке и синтезу галогеноаргентатных комплексов уделяется значимое внимание из-за их богатого арсенала потенциально применимых физико-химических свойств, среди которых фотолюминесценция [1–8], фото-/термохромизм [4, 8, 9–11], фотокаталитические [5, 12–18], полупроводниковые [5, 16] и противоопухолевые свойства [19]. В работе [20] также было показано, что бромаргентатные координационные полимеры способны выступать в качестве высокоэффективных сенсоров аммиака и ряда аминов в воде.

Не в последнюю очередь интересны галогенидные комплексы серебра и своим структурным разнообразием, основной вклад в которое вносят анионы. В литературе описано множество различных типов галогеноаргентат-ионов как мономерного, так и полимерного характера, среди которых часто встречаются $[\text{AgHal}_2]^-$ [19, 21, 22], $[\text{AgHal}_3]^{2-}$ [23–25], $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$ [26–28], $[\text{AgHal}_2]_n^{n-}$ или $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]_n^{2n-}$ [9, 12, 14, 15, 20], $[\text{Ag}_2\text{Hal}_3]_n^{n-}$ [8, 11, 24] (Hal = Cl, Br, I) и

некоторые другие. Особенно гибкими в структурном плане являются иодаргентатные анионы, представленные и более сложными типами, например, кластерами $[\text{Ag}_6\text{I}_{12}]^{6-}$ [29], $[\text{Ag}_8\text{I}_{12}]^{4-}$ [29] или полимерами $[\text{Ag}_6\text{I}_{11}]_n^{5n-}$ [3], $[\text{Ag}_{12}\text{I}_{16}]_n^{4n-}$ [30], $[\text{Ag}_{14}\text{I}_{22}]_n^{8n-}$ [3]. Значимую роль в процессе структурообразования данных соединений играет противоион, в качестве которого могут выступать катионы различной природы, в том числе и ониевые катионы, пресинтезированные или получаемые *in situ*.

Целью настоящей работы является синтез и изучение структуры новых бром- и иодаргентатных комплексов с органилтрифенилфосфониевыми катионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали AgBr и AgI, синтезированные согласно [31], $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]\text{I}_2$, полученный смешиванием $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}_2$ (>98%, Alfa Aesar) и KI (х. ч.), а

также соли $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]\text{Br}$ (98%, Alfa Aesar) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$ (97%, Alfa Aesar).

Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$ (I). К раствору 50 мг (0.27 ммоль) бромида серебра в 4 мл ДМСО прибавляли при перемешивании 120 мг (0.27 ммоль) бромида 2-бромэтилтрифенилфосфония и оставляли реакционную смесь в темноте. После испарения растворителя получили 64 мг (64%) неокрашенных кристаллов I с $t_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 3061, 3021, 2995, 2957, 1599, 1584, 1477, 1435, 1402, 1391, 1315, 1261, 1179, 1159, 1111, 1072, 1030, 1016, 991, 974, 955, 937, 745, 733, 721, 692, 669, 615, 600, 536, 496, 480, 451.

Найдено, %: С 32.15; Н 2.52.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{PBr}_3\text{Ag}_2$ вычислено, %: С 32.25; Н 2.44.

Соединение $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ (II) синтезировали аналогичным путем из $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$.

Выход соединения II составил 69%, неокрашенные кристаллы, $t_{\text{пл}} = 190^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 3061, 3021, 2994, 2957, 1598, 1583, 1477, 1435, 1390, 1313, 1261, 1178, 1159, 1111, 1072, 1029, 1016, 991, 974, 937, 852, 754, 744, 732, 721, 692, 615, 599, 536, 495, 480, 451.

Найдено, %: С 18.25; Н 1.44.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{PBr}_6\text{Ag}_5$ вычислено, %: С 18.36; Н 1.39.

Синтез соединения $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$ (III). К раствору 50 мг (0.21 ммоль) иодида серебра в 4 мл ДМСО прибавляли при перемешивании 87 мг (0.10 ммоль) диодида бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония) и оставляли реакционную смесь в темноте. После испарения растворителя получили 113 мг (83%) неокрашенных кристаллов III с $t_{\text{пл}} = 212^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3051, 3032, 3013, 2990, 2951, 2901, 2866, 1582, 1477, 1435, 1396, 1339, 1312, 1242, 1180, 1153, 1111, 1069, 1026, 995, 837, 748, 718, 691, 540, 498, 463, 444, 417.

Найдено, %: С 36.80; Н 2.84.

Для $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Ag}_2\text{I}_4$ вычислено, %: С 36.90; Н 2.79.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения 4000–400 см^{-1}).

РСА кристаллов I–III проводили на дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [32].

Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [33] и OLEX2 [34]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2330003, 2172944, 1985085 для структур I–III соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk).

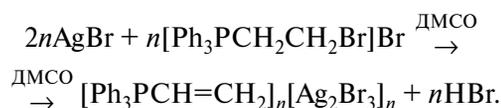
Соединение I: неокрашенные кристаллы, ромбические, пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 7.053(6) \text{ \AA}$, $b = 15.189(10) \text{ \AA}$, $c = 20.624(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2209(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 2.239 \text{ г/см}^3$; $\mu = 7.273 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 1408.0$. Измерено всего 52966 отражений, независимых отражений 5609 ($R_{\text{int}} = 0.0520$), параметров уточнения 237: $R_1 = 0.0287$, $wR_2 = 0.0557$.

Соединение II: неокрашенные кристаллы, моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 16.466(15) \text{ \AA}$, $b = 23.83(2) \text{ \AA}$, $c = 7.335(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.80(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2836(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 3.064 \text{ г/см}^3$; $\mu = 11.911 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 2392.0$. Измерено всего 94370 отражений, независимых отражений 7057 ($R_{\text{int}} = 0.0654$), параметров уточнения 290: $R_1 = 0.0551$, $wR_2 = 0.1366$.

Соединение III: неокрашенные, триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 9.571(4) \text{ \AA}$, $b = 10.681(6) \text{ \AA}$, $c = 11.274(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.92(2)^\circ$, $\beta = 106.14(2)^\circ$, $\gamma = 93.03(2)^\circ$, $V = 1047.9(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2.063 \text{ г/см}^3$; $\mu = 3.984 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 612.0$. Измерено всего 98957 отражений, независимых отражений 14021 ($R_{\text{int}} = 0.0402$), параметров уточнения 217: $R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0931$.

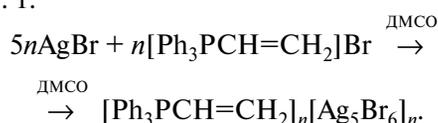
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бромоаргентатный комплекс I был получен взаимодействием в ДМСО (в темноте и при комнатной температуре) эквимольных количеств бромида серебра и бромида (2-бромэтил)трифенилфосфония. Реакция сопровождалась нарушением стехиометрии (1 : 1 → 2 : 1) и элиминированием бромоводорода из 2-бромэтильного заместителя катиона $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]^+$:

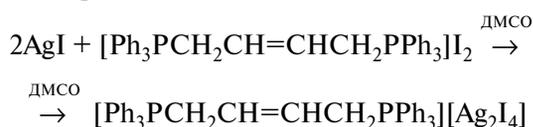


Результатом использования в аналогичной реакции бромида винилтрифенилфосфония в качестве исходной фосфониевой соли стало образование комплекса II. В данном случае AgBr и

$[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$ провзаимодействовали в соотношении 5 : 1:



Иодоаргентатный комплекс III в аналогичных условиях (в темноте и при комнатной температуре), напротив, был получен из раствора иодида серебра и диодида бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония) в ДМСО с сохранением стехиометрии исходных реагентов – 2 : 1:



Выделенные кристаллы I–III нерастворимы (или очень плохо растворимы) в воде, этаноле, тетрагидрофуране, ацетоне, ацетонитриле и хлороформе, однако растворимы в ДМСО и ДМФА.

В ИК-спектрах продуктов I–III присутствуют характерные для катионов органилтрифенилфосфония полосы поглощения колебаний связей P–C_{Ph} в области 1450–1435 см⁻¹ [32]: 1435 (I–III) см⁻¹. К валентным колебаниям связей C=C алкенильных заместителей можно отнести полосы поглощения при 1584 и 1599 (I, II) и 1582 (III) см⁻¹. Отчетливо наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связей C–H в интервалах 2957–3080 (I, II) и 2866–3051 (III) см⁻¹ [33].

По данным РСА, кристаллы I–III состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]^+$ (два кристаллографически независимых типа для продукта I и один для продукта II) и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ (III) и галогенаргентатных анионов различного типа: полимерных $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ (I) и $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ (II) и неполимерного $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ (III).

Координация атомов фосфора в катионах соединений I–III незначительно искажена: углы CPC изменяются в интервалах 107.3(2)°–111.3(2)° (I), 106.8(4)°–112.5(4)° (II) и 105.46(10)°–111.61(10)° (III). Бут-2-ен-1,4-диильный фрагмент в комплексе III присутствует в форме *транс*-изомера, где угол C(7)C(8)C(8b) равен 122.9(3)°. Связи P–C_{Alk} (1.773(5), 1.780(5) Å (I), 1.775(8) Å (II)) в случае винилсодержащих катионов короче связей P–C_{Ph} (1.781(5)–1.791(5) Å (I), 1.791(8)–1.796(8) Å (II)), в то время как для катиона бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония) (III) наблюдается обратная ситуация: 1.825(2) Å для P–C_{Alk} против 1.790(2)–1.798(2) Å для P–C_{Ph}.

Анионы $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ в комплексе I представляют собой 1D-полимерные цепочки, рост которых направлен вдоль кристаллографической оси *b*. Такой тип анионов был описан как для бром-, так и для иодоаргентатных комплексов. В основе данных цепочек лежат достаточно искаженные тетраэдры $\{\text{AgBr}_4\}$ (углы BrAgBr изменяются от 96.83(6)° до 130.67(4)°, которые сшиты друг с другом общими μ_2 - и μ_4 -мостиковыми ионами брома. Расстояния μ_2 -Br–Ag и μ_4 -Br–Ag изменяются в интервалах 2.6181(15)–2.7037(16) и 2.7616(16)–2.8754(16) Å соответственно. Общий вид комплекса I и структура аниона $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ представлены на рис. 1а, 1б.

Структуру аниона I также дополняют аргентофильные взаимодействия, направленные перпендикулярно направлению роста цепочек $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ (рис. 1б). Данные расстояния Ag…Ag равны 3.368(2) и 3.371(2) Å, что меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома серебра в 3.44 Å [34].

Комплексный анион продукта II, как и в случае продукта I, имеет 1D-полимерную природу и состоит из сшитых друг с другом тетраэдров $\{\text{AgBr}_4\}$. Общими вершинами в данном случае выступают пять μ_3 -мостиковых и один μ_5 -мостиковый Br⁻-ионы. Геометрия $\{\text{AgBr}_4\}$ -фрагментов также значительно искажена. Валентные углы BrAgBr и расстояния μ_3 -Br–Ag и μ_5 -Br–Ag изменяются в интервалах 91.32(7)°–126.68(9)°, 2.636(3)–2.765(3) Å и 2.777(2)–3.151(3) Å соответственно. Сочлененные таким образом тетраэдры образуют полимерную тубусообразную конструкцию с повторяющимся звеном $\{\text{Ag}_5\text{Br}_6\}$, направленную вдоль кристаллографической оси *c*. Несколько комплексов с иодсодержащим анионом аналогичного строения ($[\text{Ag}_5\text{I}_6]_n^{n-}$) ранее уже описывались в работах [7, 11, 17, 35], однако в составе бромаргентатного производного анион такого типа получен впервые. Общий вид комплекса II и структура аниона $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ представлены на рис. 2а–2в.

Внутри аниона II соседние Ag-центры контактируют друг с другом через более короткие, чем в анионе I, аргентофильные взаимодействия ($d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) = 3.134(3)–3.213(3)$ Å) (рис. 2в), образуя таким образом с μ_5 -Br-ионами пентагональные пирамиды $\{\text{Ag}_5\text{Br}_6\}$. В свою очередь, расстояния между μ_5 -Br-ионами близки к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов брома и составляют 3.668 Å ($d_{\text{vdw}}(\text{Br}\cdots\text{Br}) = 3.66$ Å [36]).

Анион комплекса III, несмотря на большую склонность иодоаргентат-ионов к полимеризации, имеет неполимерное строение $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ и состоит из двух сшитых $\{\text{AgI}_3\}$ -фрагментов с двумя μ_2 -

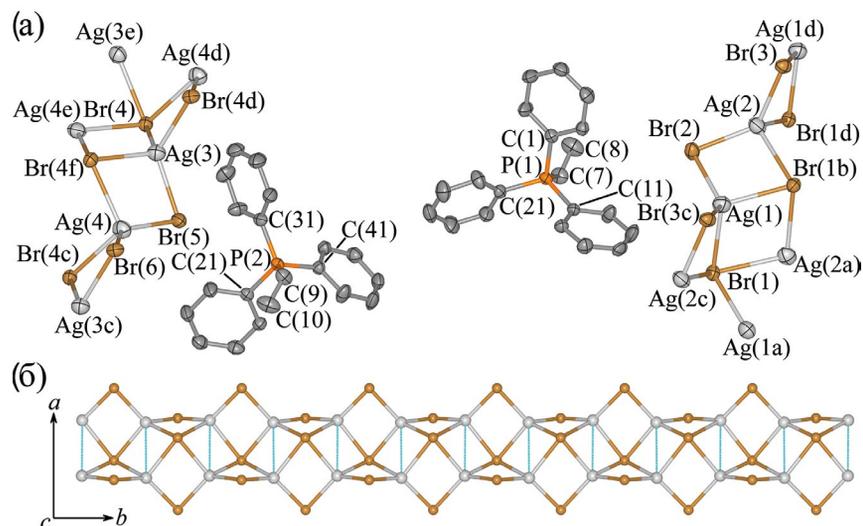


Рис. 1. Строение комплекса I (атомы водорода не показаны) (а); фрагмент полимерной цепочки $[Ag_2Br_3]_n^-$ (б).

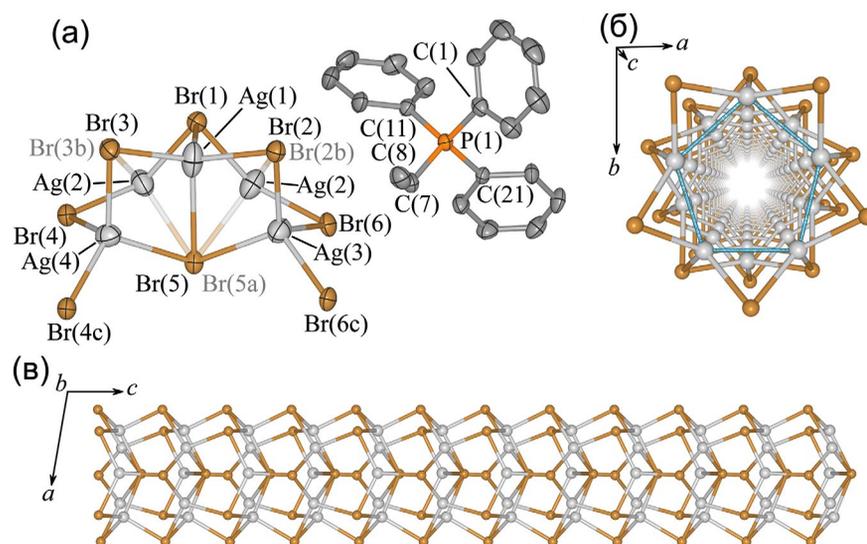


Рис. 2. Строение комплекса II (атомы водорода не показаны) (а); вид внутрь трубки $[Ag_5Br_6]_n^-$ (μ_5 -Br-ионы не показаны) (б); фрагмент полимерной трубуосообразной цепочки $[Ag_5Br_6]_n^-$ (в).

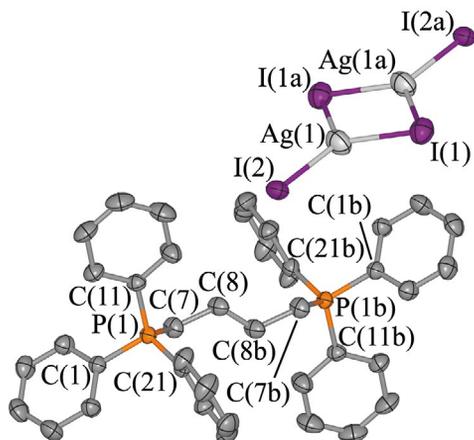


Рис. 3. Строение комплекса III (атомы водорода не показаны).

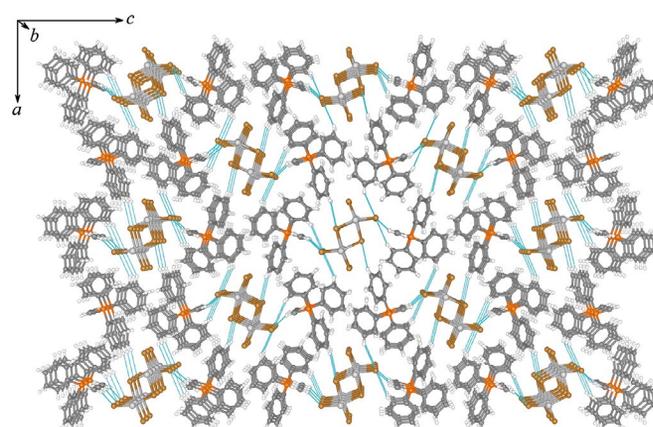


Рис. 4. Кристаллическая организация комплекса I.

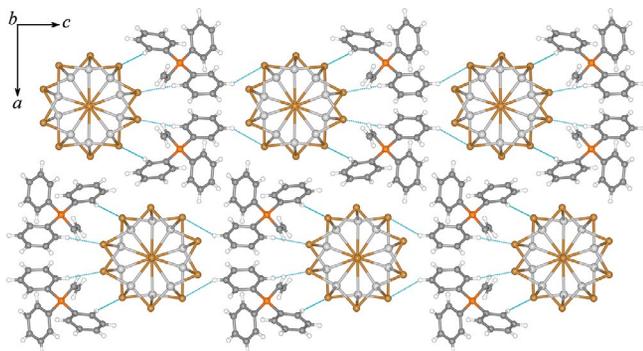


Рис. 5. Кристаллическая организация комплекса II.

мостиковыми и двумя терминальными I-ядрами. Углы $\text{I}Ag\text{I}$ в анионе изменяются в пределах $117.27(3)^\circ$ – $123.11(3)^\circ$, а углы $\text{AgI}_{\text{мост}}\text{Ag}$ равны $60.83(2)^\circ$. Связи $\text{Ag}-\text{I}_{\text{терм}}$ ($2.6933(10)$ Å) ожидаемо короче связей $\text{Ag}-\text{I}_{\text{мост}}$ ($2.8162(12)$, $2.8236(11)$ Å). Расстояния $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в данном случае достаточно короткие и составляют всего $2.8551(11)$ Å. Для сравнения, в полученном нами ранее комплексе $[\text{Ph}_3\text{P}(i\text{-Pr})]_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]$ расстояние $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в анионе составило $3.5154(5)$ Å [27]. Общий вид продукта III представлен на рис. 3.

Кристаллическая организация комплексов I–III (рис. 4–6 соответственно) обуславливается контактами $\text{C}_{\text{Alk/Ph}}-\text{H}\cdots\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ (I, II), I (III)) длиной 2.94 – 3.04 (I), 2.92 – 2.93 (II) и 3.09 Å (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе описаны синтез и строение галогеноаргентатных комплексов $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n$, $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}=\text{CH}_2]_n$, $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{PPh}_3][\text{Ag}_2\text{I}_4]$ из соответствующих галогенидов серебра и галогенидов (2-бромэтил)-, винил- и бут-2-ен-1,4-диил-бис(трифенилфосфония). Полученные соединения состоят из органилтрифенилфосфониевых катионов и комплексных галогеноаргентатных анионов. Анионы $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$, $[\text{Ag}_5\text{Br}_6]_n^{n-}$ имеют 1D-полимерную структуру, в то время как анион $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ присутствует в кристалле в виде мономера. Во всех анионах наблюдаются аргентофильные взаимодействия с расстояниями $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ от $2.8162(12)$ Å (для $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$) до $3.371(2)$ Å (для $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$). Кристаллическая организация полученных комплексов не содержит каких-либо межионных контактов, кроме $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ или I).

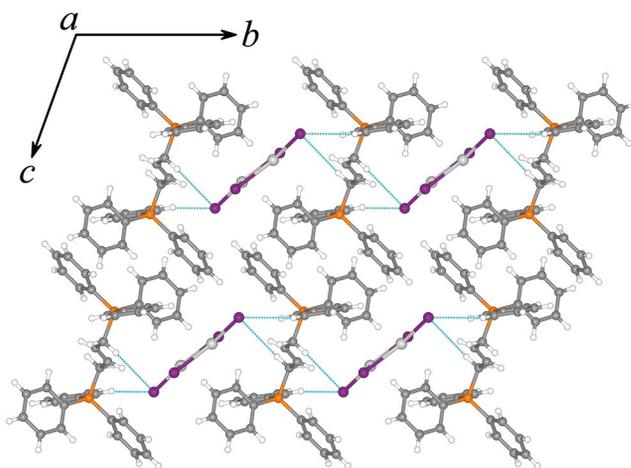


Рис. 6. Кристаллическая организация комплекса III.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li H.-H., Chen Z.-R., Sun L.-G. et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. № 3. P. 1068. <https://doi.org/10.1021/cg900476m>
- Zhang Z., Niu Y., Ng S. et al. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 10. P. 1683. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.579117>
- Mishra S., Jeanneau E., Ledoux G. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 21. P. 11731. <https://doi.org/10.1021/ic501963y>
- Du H.-J., Zhang W.-L., Wang C.-H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2015. V. 54. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.02.005>
- Du H.-J., Zhang W.-L., Wang C.-H. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2624. <https://doi.org/10.1039/C5DT04508H>
- Wang Y.-K., Zhao L.-M., Fu Y.-Q. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 7. P. 3827. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00033>
- Wang R.-Y., Zhang X., Yu J.-H. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 63. P. 36150. <https://doi.org/10.1039/c8ra05760e>
- Shen J., Zhang X., Kang X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 20. P. 2488. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900258>
- Zhu Y., Yu T., Hao P. et al. // J. Clust. Sci. 2016. V. 27. № 4. P. 1283. <https://doi.org/10.1007/s10876-016-0999-6>

10. Du, H., Li Y., Xu M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1133. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.092>
11. Zhang C., Shen J., Guan Q. et al. // *Solid State Sci.* 2015. V. 46. P. 14.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.05.009>
12. Liu M., Liang Y., Wang C.-H. et al. // *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. № 5. P. 1723.
<https://doi.org/10.1007/s10876-015-0870-1>
13. Yue C.-Y., Lei X.-W., Han Y.-F. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 23. P. 12193.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01770>
14. Shen Y., Zhang L., Li S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 6. P. 826.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701284>
15. Xue Z.-Z., Wang A.-N., Wei L. et al. // *CrystEngComm.* 2021. V. 23. № 7. P. 1588.
<https://doi.org/10.1039/d0ce01642j>
16. Lei X.-W., Yue C.-Y., Wu F. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. V. 77. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.01.010>
17. Zheng W., Gao Y., Chen N. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 510. P. 119762.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119762>
18. Gao Y., Chen N., Tian Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 6. P. 3761.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03528>
19. Folda A., Scalcon V., Ghazzali M. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 153. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.08.030>
20. Wang, F., Wang Y.-T., Yu H. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 18. P. 9417.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01688>
21. Шевченко Д.П., Ефремов А.Н., Шарутин В.В. и др. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2022. Т. 14. № 4. С. 79.
<https://doi.org/10.14529/chem220408>
22. Liu Y.-F., Lin M., Huang C.-C. et al. // *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 2007. V. E63. № 12. P. m2970.
<https://doi.org/10.1107/S1600536807048441>
23. Bernd M.A., Bauer E.B., Oberkofler J. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 40. P. 14106.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02598D>
24. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 2. С. 110.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X16020079>
25. Qiao Y.-Z., Fu W.-Z., Yue J.-M. et al. // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. № 9. P. 3241.
<https://doi.org/10.1039/c2ce06687d>
26. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 472.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16040176>
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1177.
28. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С. и др. // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39. № 10. С. 54.
29. Wang R.-Y., Zhang X., Huo Q.-S. et al. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 31. P. 19073.
<https://doi.org/10.1039/C6RA27510A>
30. Li H.-H., Chen Z.-R., Li J.-Q. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 2006. № 12. P. 2447.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200600057>
31. Брауэр Г., Вайгель Ф., Кюньль Х. и др. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 4 / Пер. с нем. Добрыниной Н.А., Мазо Г.Н., Санталовой Н.А., Троянова С.И. М.: Мир, 1985. 447 с.
32. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. Акимова В.М. и др. Под ред. Пентина Ю.А. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
33. Преч Е., Бюльман Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. Тарасевича Б.Н. М.: Мир, 2006. 440 с.
34. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
35. Yu T., Shen J., Fu Y. et al. // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. № 24. P. 5280.
<https://doi.org/10.1039/C3CE42579G>
36. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
<https://doi.org/10.1021/jp8111556>

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SILVER HALIDE COMPLEXES

[Ph₃PCH=CH₂]_n[Ag₂Br₃]_n, [Ph₃PCH=CH₂]_n[Ag₅Br₆]_n AND [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃][Ag₂I₄]

D. P. Shevchenko^{a,*}, A. I. Zhizhina^a, A. N. Efremov^a, V. V. Sharutin^a, O. K. Sharutina^a,

^aSouth Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: Shepher56@gmail.com

By the interaction of silver bromide with (2-bromoethyl)- and vinyltriphenylphosphonium bromides, as well as silver iodide with but-2-ene-1,4-diyl-bis(triphenylphosphonium) diiodide in DMSO, haloargentate complexes [Ph₃PCH=CH₂]_n[Ag₂Br₃]_n (I), [Ph₃PCH=CH₂]_n[Ag₅Br₆]_n (II) and [Ph₃PCH₂CH=CHCH₂PPh₃][Ag₂I₄]

(III) were synthesized. The obtained products were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (CCDC No. 2173339 (I), 2172944 (II), 1985085 (III)). According to X-ray diffraction data, compounds I–III consist of organyltriphenylphosphonium cations with tetrahedrally coordinated phosphorus atoms and the corresponding haloargentate anions of 1D-polymeric (I, II) or non-polymeric (III) structure. The anions I and II are “cross-linked” from tetrahedral $\{\text{AgBr}_4\}$ fragments, while anion III – from two trigonal fragments $\{\text{AgBr}_3\}$. In all the resulting complexes, the Ag centers are additionally connected to each other by argentophilic contacts with $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ distances in the range of 2.8162(12)–3.371(2) Å.

Keywords: bromoargentates, iodoargentates, organyltriphenylphosphonium salts, polymer anion

УДК 547.979.733

ХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКООКИСЛЕННЫХ ОКСОФОРМ μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО СУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА РУТЕНИЯ(IV)

© 2024 г. С. В. Зайцева^{а, *}, С. А. Зданович^а, В. С. Сухарев^б, О. И. Койфман^{а, с}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский проспект, 7, Иваново, 153000 Россия

^сИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: svz@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Спектральными методами исследовано химическое генерирование высокоокисленных форм μ -карбидодимерным водорастворимым сульфопталоцианинатов рутения в реакции с *трет*-бутилгидропероксидом. Установлены закономерности и предложен механизм образования активных частиц. Отмечено, что координирующая способность димерного комплекса определяет возможность образования π -катион-радикала и дикатион-дирадикала. Показано влияние концентрации пероксида и pH среды на генерирование активных форм различного типа, способных окислять не только синтетический краситель, но и органический пероксид.

Ключевые слова: фталоцианин, рутений, биядерный комплекс, оксоформа, катион-радикал

DOI: 10.31857/S0044457X24060058, **EDN:** ХТНУКН

ВВЕДЕНИЕ

Для контроля онтогенеза и поддержания гомеостаза в биологических системах природа создала многофункциональный и вездесущий тип монооксигеназы – цитохром P450, который может катализировать широкий спектр сложных реакций окисления с исключительно высокой реакционной способностью и селективностью [1–4]. Окислительные свойства цитохрома P450, в том числе функционализация инертных C–H-связей, определяются его активным центром, содержащим порфирилат железа, который под действием окислителей может генерировать интермедиаты, способные быстро отдавать или присоединять электрон [4–7]. Это вызвало интерес к моделированию отдельных стадий каталитического цикла гемовых ферментов и созданию эффективных синтетических химических систем, имитирующих их реакционную способность. Многочисленные исследования химии гемовых ферментов внесли значительный вклад в выяснение кинетики и механизма образования активных промежуточных соединений, которые возникают в каталитическом цикле. Хотя этот цикл хорошо известен и считается общепринятым в течение многих

лет [1–10], в литературе до сих пор ведется активное обсуждение [11–18] особой роли различных интермедиатов и возможных побочных окислительно-восстановительных реакций в биологических системах. Поскольку эти промежуточные соединения обладают выдающейся реакционной способностью, проявляемой в мягких условиях, они являются многообещающими инструментами для решения важных задач органического синтеза и создания инновационных технологий в области фармакологии, онкологии и токсикологии. Для лучшего понимания и детализации механизма процессов с участием цитохрома P450 используется моделирование активных центров ферментов и стадий их каталитического цикла. Такой подход позволяет изучать в хорошо контролируемых условиях возникновение и свойства интермедиатов, а также определять факторы, регулирующие их реакционную способность [6, 19–27]. Путем точной настройки стерических эффектов и электронных свойств через модификацию первичной и вторичной координационных сфер соединений порфиринового типа можно создавать системы с высоким потенциалом практического применения [28–33].

Новый биоинспирированный подход к разработке катализаторов окисления основан на использовании в качестве молекулярной платформы μ -нитридо- и карбидодимерных комплексов железа и рутения с макрогетероциклическими лигандами. Интерес к таким системам связан со стабилизацией высокой степени окисления металла за счет мостикового фрагмента $M-X-M$ ($X = N, C$) и с числом реакционных центров в молекуле, что позволяет этим соединениям наряду с мономерными аналогами генерировать и стабилизировать одно- и двухэлектронные окисленные интермедиаты, обладающие высокой реакционной способностью в различных процессах [34–45].

Недавно мы показали, что оксоформы μ -карбидодимерных комплексов железа и рутения с макроциклами порфиринового ряда эффективно окисляют β -каротин, ликопин, морин и метиленовый голубой [37, 42–45]. μ -Карбидодимеры рутения продемонстрировали активность в циклопропанировании ароматических олефинов, а также в реакции переноса карбена при внедрении по связям $N-H$ ароматических или алифатических аминов [35, 41]. Исследования показывают, что димерные комплексы рутения имеют большой потенциал в качестве молекулярной платформы для новых каталитических систем. Однако остается дискуссионным вопрос о том, как геометрическая и электронная структура биомиметиков и условия реакции влияют на образование различных высокоокисленных форм и их активность. Поэтому идентификация таких интермедиатов прямыми и доступными методами, включая спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и масс-спектрометрию, представляет большой интерес для понимания и детализации механизмов ферментативных процессов.

В данной работе представлены спектральные и квантово-химические исследования образования высокоокисленных форм водорастворимого μ -карбидодимерного *тетра*-сульфопталоцианината рутения(IV) (**1**) (схема 1) в присутствии *трет*-бутилгидропероксида ($t\text{BuOOH}$) ($C_{t\text{BuOOH}} = 3.69 \times 10^{-3} - 1.2$ моль/л) в воде и боратном буферном растворе (рН 9–11) при 295 К. Предложен механизм реакции и установлено влияние концентрации пероксида и рН среды на скорость образования и тип интермедиатов. Показана их активность в реакции окисления органических красителей (2-нафтолового оранжевого (**OrangeII**), родамина Б (**RB**)). Результаты представляют особый интерес в связи с биологиче-

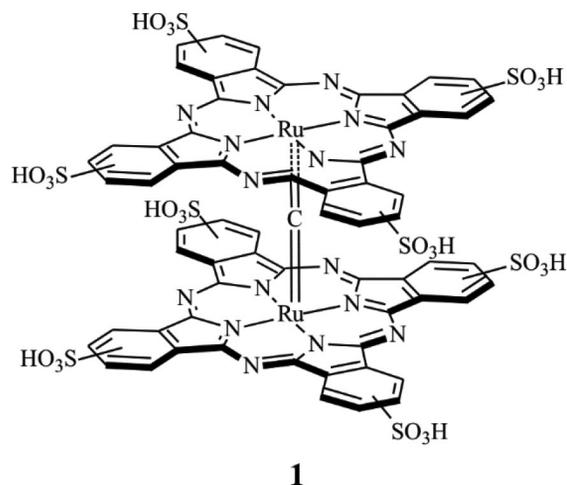


Схема 1

ской и экологической значимостью подобных модельных реакций с участием $t\text{BuOOH}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид фталоцианината рутения(III) и *трет*-бутилгидропероксид (**ТБГП**) были приобретены в Sigma-Aldrich.

Синтез μ -карбидодимерного фталоцианината рутения(IV) ($C(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Pc})_2$) осуществляли по методике [46] нагреванием в изопропиловом спирте хлорида фталоцианината рутения(III) и хлороформа в присутствии гидроксида калия. Продукт очищали колоночной жидкостной хроматографией (оксид алюминия, элюент – дихлорметан). Электронный спектр поглощения (ЭСП) λ_{max} (дихлорметан), нм: 331, 620. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , вн. ст. ГМДС) δ , м.д.: 9.62s (8H, Pc), 8.30s (8H, Pc). ИК-спектр (KBr): 780, 877, 996 ($\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru}$), 1098, 1173 cm^{-1} . MALDI-TOF $m/z = 1239.69$.

Синтез μ -карбидодимерного *тетра*-сульфопталоцианината рутения(IV) (**1**) проводили из несulfированного аналога по известной методике [47]. Комплекс $C(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Pc})_2$ (100 мг) растворяли в хлорсульфоновой кислоте и выдерживали при температуре 150°C в течение 5 ч. Конец реакции устанавливали по прекращению изменений в УФ-видимой части ЭСП комплекса. После охлаждения реакционную смесь осторожно выливали на лед и подвергали гидролизу в воде при температуре 80°C. Полученный комплекс очищали методом колоночной хроматографии (Al_2O_3 , H_2O). Выход 30%. ЭСП соединения **1** в боратном буфере (λ_{max} , нм (lg ϵ): 308 (5.35), 607 (5.10). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , вн. ст. ГМДС) δ , м.д.: 8.37s (8H, Pc), 7.41–7.54m (16H, Pc).

ИК-спектр (НПВО, боратный буфер) ν_{\max} , см^{-1} : 1154, 1047 (S=O, SO_3), 1007 (Ru=C=Ru), 947, 925, 864, 726 (S–O, SO_3). MALDI TOF: получено m/z 1879.27, для $\text{C}_{65}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Ru}_2\text{S}_8$ вычислено m/z 1879.77.

Вычислено, %: С 40.70; Н 1.79; N 11.57; S 13.38.

Найдено для $\text{C}_{65}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Ru}_2\text{S}_8$, %: С 41.14; Н 1.81; N 11.81; S 13.52

Спектры ЭСП и ^1H ЯМР регистрировали на приборах Varian Cary 50 и Bruker Avance-500 соответственно. Масс-спектры (MALDI TOF) регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией AXIMA Confidence (SHIMADZU BIOTECH). Элементный анализ выполнен с помощью анализатора FLASH EA1112.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80 с помощью приставки Harrick MVP2 SeriesTM (материал призмы – алмаз) в области $4000\text{--}390\text{ см}^{-1}$ (по 64 сканирования в среднем) с разрешением 2 см^{-1} при комнатной температуре с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в воде и боратном буфере.

ЭПР-спектры регистрировали на ЭПР-спектрометре Bruker EMXmicro при 120 К.

Теоретические расчеты в газовой фазе были выполнены в программном пакете GAMESS [48] в рамках теории функционала плотности. Для полной оптимизации геометрии всех молекулярных структур, соответствующих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии, использовали обменно-корреляционный гибридный функционал B3LYP [49] и эффективный псевдопотенциал LANL2DZ [50].

Кинетические исследования процессов образования высокоактивной оксоформы μ -карбидодимерного водорастворимого сульфопталоцианината рутения(IV) и окисления субстрата (OrangeII и RB) осуществляли в соответствии с методикой [51]. Реакции проводили в воде и боратном буфере (pH 9–11) при постоянной концентрации μ -карбидодимерного сульфопталоцианината рутения(IV) и различных концентрациях ТБГП и субстрата в режиме термостатирования при 295 К. С учетом изменения оптической плотности раствора на рабочих длинах волн $\lambda = 605\text{--}612\text{ нм}$ (для реакции с пероксидом), 485 и 553 нм (для реакции с Orange II и RB) по уравнению формально первого порядка (1) были определены эффективные константы ско-

рости $k_{\text{эф}}$ в условиях избытка пероксида или субстрата:

$$k_{\text{эф}} = 1/\tau \ln(C_0/C_\tau), \quad (1)$$

где C_0 , C_τ – концентрации μ -карбидодимерного сульфопталоцианината рутения(IV) в моменты времени 0 и τ .

Реакции проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см с плотно притертой пробкой в закрытом термостатированном кюветном отделении спектрофотометра. Электронные спектры регистрировали с интервалом времени 60–90 с при 295 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные исследования химического генерирования и идентификация высокоокисленных интермедиатов комплекса 1 в присутствии трет-бутилгидропероксида

Добавление избытка $^t\text{BuOOH}$ ($C_{^t\text{BuOOH}} = 3.68 \times 10^{-3}\text{--}1.2 \times 10^{-2}$ моль/л) к водному раствору **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, pH 5.82) приводит к образованию π -катион-радикальной формы оксорутения(IV) фталоцианината ($\text{S}_4\text{PcRu}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Pc}^+\cdot\text{S}_4$) (**2**), сопровождающейся исчезновением Q -полосы при $\lambda_{\max} = 610\text{ нм}$ с одновременным появлением полосы при $\lambda_{\max} = 655\text{ нм}$ в ЭСП комплекса **1**. Наблюдаемые изменения идут с сохранением четких изобестических точек при 850, 685, 475 и 368 нм. Характер изменения ЭСП и вид последней спектральной кривой **2** (рис. 1а) свидетельствуют об одноэлектронном окислении по макроциклическому лиганду и хорошо согласуются с выводами, сделанными в ходе наших более ранних исследований, включающих реакции активации пероксидов μ -нитридо- и карбидодимерными комплексами высоковалентных металлов [37, 43, 45].

Чтобы оценить степень распределения спиновой плотности в молекуле **2**, был проведен квантово-химический расчет данной частицы. В одноэлектронном окисленном комплексе **2** (дублет, $S = 1/2$) наблюдается относительно симметричное распределение спиновой плотности на обоих фталоцианиновых кольцах через Ru=C=Ru-мостик, что свидетельствует об эффективной делокализации спина π -катион-радикала по всей молекуле за счет сопряжения (рис. 1а").

Увеличение концентрации $^t\text{BuOOH}$ до 6.4×10^{-2} моль/л приводит к двухэлектронному окислению димерного комплекса с образованием формы ($\text{S}_4\text{Pc}^{\text{+}}(\text{O})\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})\text{Pc}^+\cdot\text{S}_4$) (**3**), которое сопровождается падением интенсивности Q -полосы при $\lambda = 610\text{ нм}$,

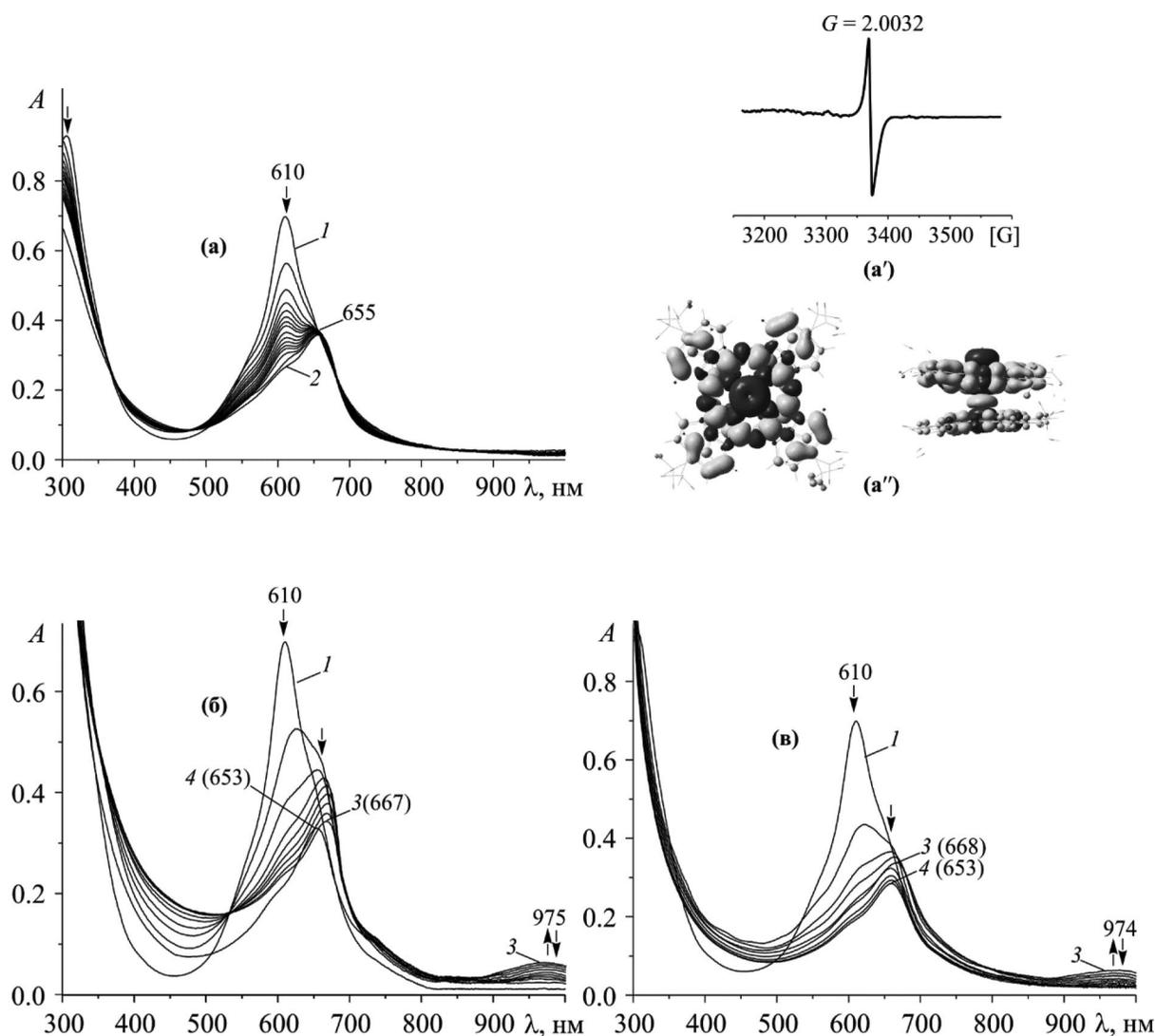


Рис. 1. Изменение ЭСП μ -карбодимерного сульфопталоцианината рутения(IV) ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) в ходе реакции с $t\text{BuOOH}$ в воде при 295 К: а) $C_{t\text{BuOOH}} = 3.68 \times 10^{-3}$ моль/л; а') спектр ЭПР соединения 2 при 120К; а'') распределение спиновой плотности формы 2; б) $C_{t\text{BuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л; в) $C_{t\text{BuOOH}} = 1.2 \times 10^{-1}$ моль/л; спектральные кривые: 1 – исходный димер 1; 2 – π -катион-радикал (одноэлектронно окисленная форма 2); 3 – дикатион-дирадикал (двухэлектронно окисленная форма 3); 4 – восстановленная форма 2'.

появлением полос при $\lambda = 667$ и 975 нм (рис. 16). Появление низкоинтенсивной полосы в ближней ИК-области ЭСП наблюдалось при электрохимическом двухэлектронном окислении μ -карбодимерного *трет*-бутилфталоцианина рутения [52]. Батохромный сдвиг Q -полосы при $\lambda = 610$ нм в отличие от гипсохромного сдвига при образовании дикатиона μ -карбодимерного *трет*-бутилфталоцианина рутения может свидетельствовать о разном составе продуктов двухэлектронного химического и электрохимического окислений. Поскольку электронный переход от ВЗМО к НСМО соответствует Q -полосе и сильно зависит от элек-

тронного состояния макрокольца [53, 54], наблюдаемые спектральные изменения (рис. 1) предварительно отнесены к окислению лиганда. К тому же присутствие широкой низкоэнергетической полосы в области $850\text{--}1000$ нм связано с сопряжением двух π -катион-радикалов фталоцианина через мостик. На основании спектральных изменений, которые хорошо согласуются с литературными данными [52, 55, 56], можно полагать, что π -катион-радикалы делокализованы на двух макроциклах.

Выдерживание реакционной смеси (при $C_{t\text{BuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л) во времени приводит к гипсохромному смещению Q -полосы при $\lambda = 667$ нм на

14 нм и исчезновению полосы в области 850–1000 нм (рис. 1б). Наблюдаемые изменения связаны с восстановлением дикатиона в π -катион-радикал **2'** при окислении им избытка пероксида.

Более того, в реакционной смеси **1**/**BuOOH** при концентрации ${}^t\text{BuOOH}$ 2.4×10^{-1} моль/л форма **3** быстро расходуется на окисление пероксида, восстанавливаясь в π -катион-радикал **2'** (рис. 1в), который во времени постепенно деградирует. Увеличение концентрации ${}^t\text{BuOOH}$ до 1.2 моль/л не приводит к образованию дикатиона. В ЭСП форма **3** не фиксируется. В этих условиях конечным продуктом сразу является форма **2'**. Процессы генерирования дикатиона, его восстановления и повторного окисления при большом избытке пероксида идут очень быстро. Активная форма **3** не накапливается в растворе, а сразу вступает в реакцию с пероксидом, сопровождающуюся интенсивным выделением кислорода, который наблюдается визуально. Высокая реакционная способность интермедиатов в отношении пероксида и сопровождающие ее спектральные изменения согласуются с ранее проведенными исследованиями окислительно-восстановительных свойств μ -нитридо- и карбидодимерных комплексов железа и рутения [36, 37, 39, 41, 45, 57].

Разрушение порфиринового хромофора комплекса подобно ферментативному распаду гемма крови и деструкции хлорофилла [58]. Оно связано с нарушением сопряженности в π -системе и разрывом одного из метиновых мостиков тетрапиррольного кольца по α - или мезоположению за счет локализации в этом месте радикала или низкомолекулярного радикального фрагмента. Как следствие, образуется нециклический тетрапиррол. Далее происходит его фрагментация до низкомолекулярных соединений [59]. Частичная деградация активной формы **2'**, которая наблюдается при большом избытке пероксида (рис. 1в), также может идти за счет локализации радикала или низкомолекулярного радикального фрагмента на внешнециклическом атоме азота и/или по α -положению макрокольца, что в итоге приводит к его деструкции [60].

Полезным инструментом для идентификации катион-радикальных форм порфиринов и фталоцианинов является ИК-спектроскопия (рис. 2). Известно, что маркерные полосы для таких соединений находятся в области 1290–1600 cm^{-1} и характеризуют частоты валентных колебаний связей C–C и C–N в пиррольном фрагменте окисленного макроцикла [36, 38, 42, 43, 53, 56, 57, 61]. В ИК-спектре **1**/**BuOOH** ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 5.8 \times 10^{-3}$ моль/л) зафиксиро-

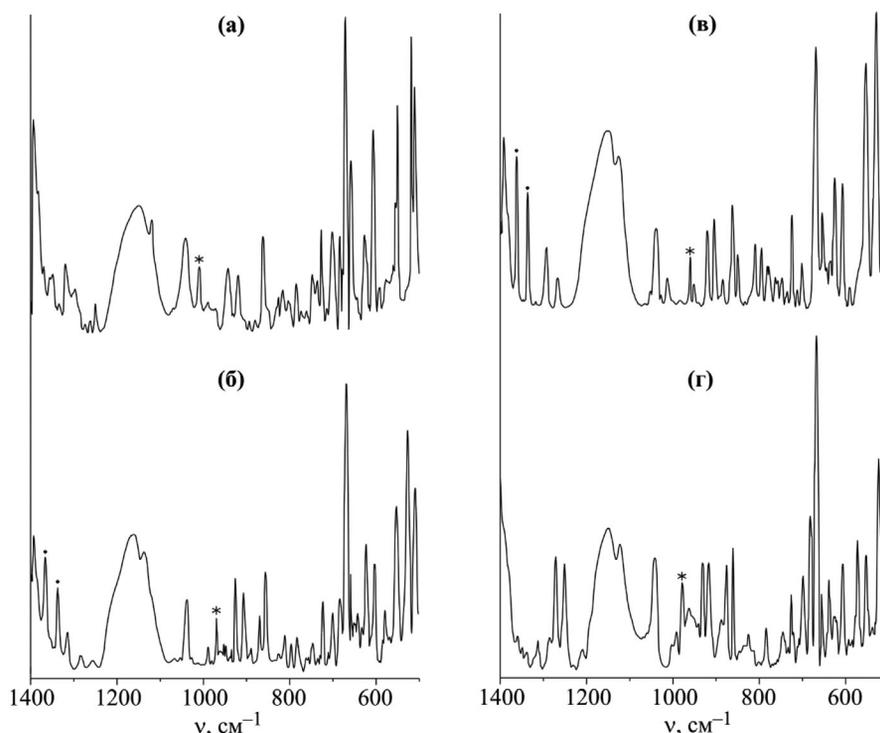


Рис. 2. ИК-спектры водного раствора **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) (а), смеси **1**/**BuOOH** ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 5.8 \times 10^{-3}$ моль/л) (б), смеси **1**/**BuOOH** ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л) (в), буферного раствора смеси **1**/**BuOOH** при pH 9 ($C_{{}^t\text{BuOOH}} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л) (г).

ваны полосы колебаний связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ и $C_{\alpha}-N$ пиррольного фрагмента катион-радикала при 1365 и 1334 cm^{-1} , колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ с частотой 870 cm^{-1} (в катион-радикальной форме $\text{C}(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Pc}(\text{tBu})_4)_2$ колебания $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ наблюдаются при 843 cm^{-1} [37]). Фиксируется смещение полосы колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ на 39 cm^{-1} в область низких частот (рис. 2б). ИК-спектр водного раствора комплекса $1/\text{tBuOOH}$ ($C_{\text{tBuOOH}} = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л) также показал наличие двух сильных полос при 1366 и 1337

cm^{-1} , соответствующих частотам валентных колебаний связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ и $C_{\alpha}-N$ пиррольного фрагмента катион-радикала каждого фталоцианинового звена в дважды окисленном комплексе (рис. 2в). Образование дикатион-дирадикала контролировали по ЭСП. Также наблюдается присутствие полосы колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{O})$ с частотой 850 cm^{-1} , фиксируется низкочастотный сдвиг полосы колебания мостиковой связи $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ на 50 cm^{-1} , которая в исходном димерном комплексе проявляется при 1010 cm^{-1}

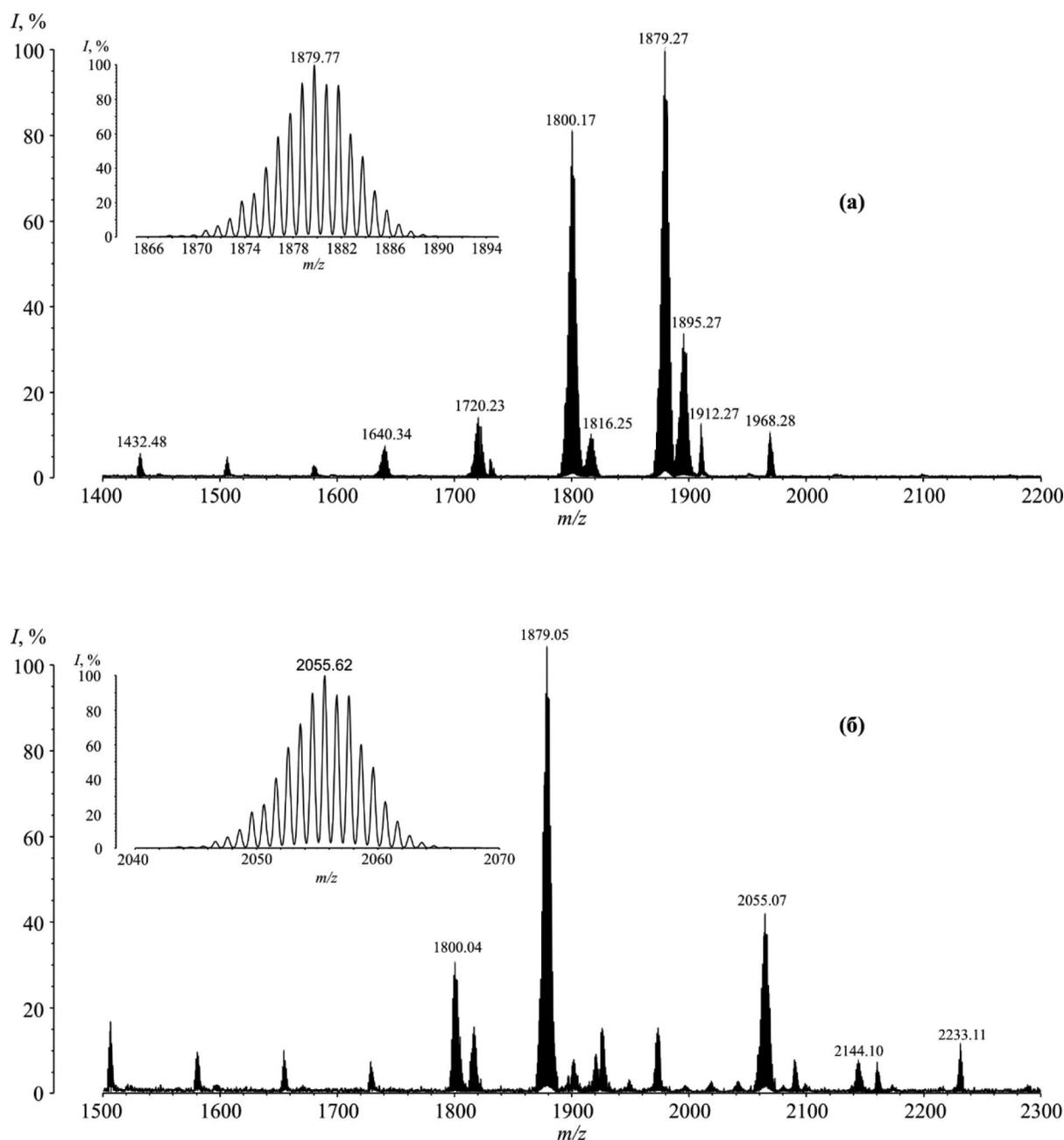


Рис. 3. Масс-спектр реакционной смеси $1/\text{tBuOOH}$ ($C_{\text{tBuOOH}} = (0.9-6) \times 10^{-2}$ моль/л): а) водный раствор; б) буферный раствор при pH 9.

(рис. 2а, 2в). Смещение полосы колебаний $\nu(\text{Ru}=\text{C}=\text{Ru})$ свидетельствует об изменении положения атома рутения относительно координационной плоскости, вызванное возникновением связи $\text{Ru}=\text{O}$ в димерном комплексе.

В масс-спекте $1/\text{BuOOH}$ ($C_{1/\text{BuOOH}} = 6 \times 10^{-2}$ моль/л) обнаруживается доминирующий сигнал с $m/z = 1879.27$, относящийся к $[\mathbf{1}]^+$. Ионы $[\mathbf{1} + \text{O}]^+$, $[\mathbf{1} + 2\text{O} + \text{H}]^+$ и $[\mathbf{1} + \text{O} + \text{O}'\text{Bu}]^+$ демонстрируют характерные пики при $m/z = 1895.27$ (теоретически рассчитанная масса 1895.76), 1912.27 (1912.76) и 1968.28 (1968.83) соответственно. Вследствие фрагментации в масс-спектре наблюдаются сигналы с $m/z = 1800.17$ (1799.81), 1720.23 (1719.85), 1640.34 (1639.90), соответствующие ионам $[\mathbf{1}-\text{SO}_3]^+$, $[\mathbf{1}-2\text{SO}_3]^+$, $[\mathbf{1}-3\text{SO}_3]^+$ (рис. 3а). Отрыв сульфогруппы может наблюдаться в результате диссоциативной ионизации. Точная молекулярная масса и картина распределения изотопов $[\mathbf{1}]^+$ идентичны теоретически предсказанным для комплекса $\mathbf{1}$. Анализ масс-спектров позволяет сделать вывод о том, что в реакционной смеси существует оксоформа. Присутствие иона $[\mathbf{1} + \text{O} + \text{O}'\text{Bu}]^+$ может свидетельствовать о восстановлении одного из катион-радикальных фталоцианиновых звеньев при окислении *трет*-бутилгидропероксида дикатионом или соответствовать донорно-акцепторному пероксокомплексу.

Чтобы подтвердить предположение о форме окисленных частиц, мы использовали метод ЭПР. Спектр ЭПР одноэлектронного окисленного комплекса ($1/\text{BuOOH}$, $C_{1/\text{BuOOH}} = 3.7 \times 10^{-3}$ моль/л) представлен на рис. 1а'. Наличие резонансного сигнала при $G = 2.0032$, близком к значению свободного электрона ($G = 2.002$), согласуется с дуплетным состоянием ($S = 1/2$) с одним неспаренным электроном, наблюдаемым для π -катион-радикальной формы. Для дважды окисленной формы ($1/\text{BuOOH}$, $C_{1/\text{BuOOH}} = 6.8 \times 10^{-2}$ моль/л) в ЭПР-спектре не обнаружен резонансный сигнал, характерный для низкоспинового состояния π -катион-радикала. Это подтверждает наше предположение о антиферромагнитном сопряжении между двумя спинами катион-радикалов фталоцианиновых звеньев через карбидный мостик. Отсутствие сопряжения между двумя окисленными макроциклическими ядрами должно приводить к возникновению сигнала в ЭПР-спектре, близкого к сигналу органического радикала.

Как известно, образование ключевых активных интермедиатов (Cpd I и II) на пути “пероксидного шунта” в каталитическом цикле P450 идет через две последовательные стадии, включающие предварительную равновесную реакцию координации, про-

дуктом которой является гидро-, ацил- или алкил-пероксокомплекс (Cpd 0), и последующий гомолитический или гетеролитический разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ в координированной молекуле пероксида [1–3, 5]. Способ разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в интермедиате (HOOR/ROO)–MP определяется многими факторами, включая электронную и стерическую природу макроциклического и аксиального лигандов, химическую идентичность окислителя, полярность, кислотность и протонные/апротонные свойства выбранного растворителя [8, 34, 36, 62].

Стабильность и реакционная способность соединения (HOOR/ROO)–MP определяют тип конечной формы модели активного центра цитохрома P450 на стадии “пероксидного шунта”. Однако природа конечных каталитически активных частиц в реакционной среде не всегда должна быть идентична природе первичного продукта разрыва связи $\text{O}-\text{O}$ в промежуточном (HOOR/ROO)–MP. В зависимости от выбранных условий реакции промежуточные формы могут заметно различаться, что затрудняет идентификацию подлинной частицы, вызывая тем самым множество дискуссий. Данный аспект является важным для исследований интермедиатов и продуктов каталитических реакций оксигенации.

Образованию высокоокисленных форм μ -димерных тетрапиррольных комплексов железа и рутения при активации пероксидов также предшествует аксиальная координация молекулы окислителя с последующим разрывом связи $\text{O}-\text{O}$ в донорно-акцепторном комплексе [36, 39]. В рассматриваемых условиях вероятность двухэлектронного химического окисления может определяться как первой, так и второй модельными стадиями “пероксидного шунта” и быть связана с природой макроциклического лиганда, растворителя и пероксида. Наличие электроноакцепторных сульфогрупп во фталоцианиновом лиганде способствуют уменьшению электронной плотности в макроцикле и увеличению положительного эффективного заряда на катионе металла, что определяет возможность более успешной координации двух молекул пероксида (первая стадия) при увеличении его концентрации по сравнению с μ -карбидодимерным *трет*-бутилфталоцианином рутения [37]. Вода также обеспечивает более легкое присоединение двух молекул окислителя, создавая переходное полярное состояние для $1/\text{BuOOH}$. Гомолитический разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ в координированных молекулах пероксида приводит к образованию двух π -катион-радикалов на двух фталоцианиновых макроциклах (вторая стадия).

Наблюдаемые спектральные характеристики и литературные данные свидетельствуют о зависимости образования разных окисленных форм димерного комплекса рутения от концентрации пероксида, природы макроцикла и растворителя [36–39, 40–45, 52].

С целью определения влияния рН среды на генерирование реакционноспособных интермедиатов димерным комплексом **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) при активации пероксида ($C_{tBuOOH} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л), мы провели кинетические исследования в буферном растворе при рН 9–11. Спектральные изменения, сопровождающие реакцию **1** с $tBuOOH$, показывают образование новой частицы, ЭСП которой отличается от исходного лишь небольшим смещением и снижением интенсивности Q -полосы при $\lambda = 607$ нм, с сохранением изобестических точек при 675, 495 и 368 нм (рис. 4). Характер трансформации ЭСП хорошо согласуется с нашими предыдущими исследованиями редокс-свойств μ -нитридодимерного фталоцианината железа(IV) [36] и позволяет отнести данный интермедиат к донорно-акцепторному комплексу $(tBuOO)_n(Ru^{IV}PcS_4)_2C$ (**4**). В условиях слабощелочной и щелочной среды пероксид может частично диссоциировать с образованием ионов $tBuOO^-$, которые легче и прочнее связываются с катионом металла, чем молекулы пероксида. Гидро-, ацил- и алкилпероксокомплексы выступают моделями $Spd\ 0$ в каталитическом цикле цитохрома P450 и участвуют в реакциях эпоксилирования, гидроксигерирования и сульфоксигерирования, проявляя высокую реакционную способность [63–65]. Их исследование связано с определенными трудностями, обусловленными низкой устойчивостью. В условиях нашего эксперимента алкилпероксокомплекс μ -карбидодимерного фталоцианината рутения **4** относительно стабилен, что позволяет исследовать его реакционную способность. Во времени он переходит в форму **3** (рис. 4). Существование пероксида в щелочной среде в виде ионов и возможность координации двух молекул окислителя в водной среде позволяют предположить, что в условиях схожих концентраций по реагентам соединение **4** имеет вид $C(Ru^{IV}(OO^tBu)PcS_4)_2$. Увеличение рН от 9 до 11 при постоянной концентрации пероксида приводит к росту скорости образования алкилпероксокомплекса **4**. Время реакции уменьшается с 32 до 5 мин.

В ИК-спектре буферного раствора (рН 9) соединения **4** полоса колебания мостиковой связи $\nu(Ru=C=Ru)$ проявляется при 982 см^{-1} , наблюдаются полосы колебаний $\nu(Ru-O)$ и $\nu(O-O)$ в $tBuOO-Ru$ с частотами при 572 и 877 см^{-1} . Характерные по-

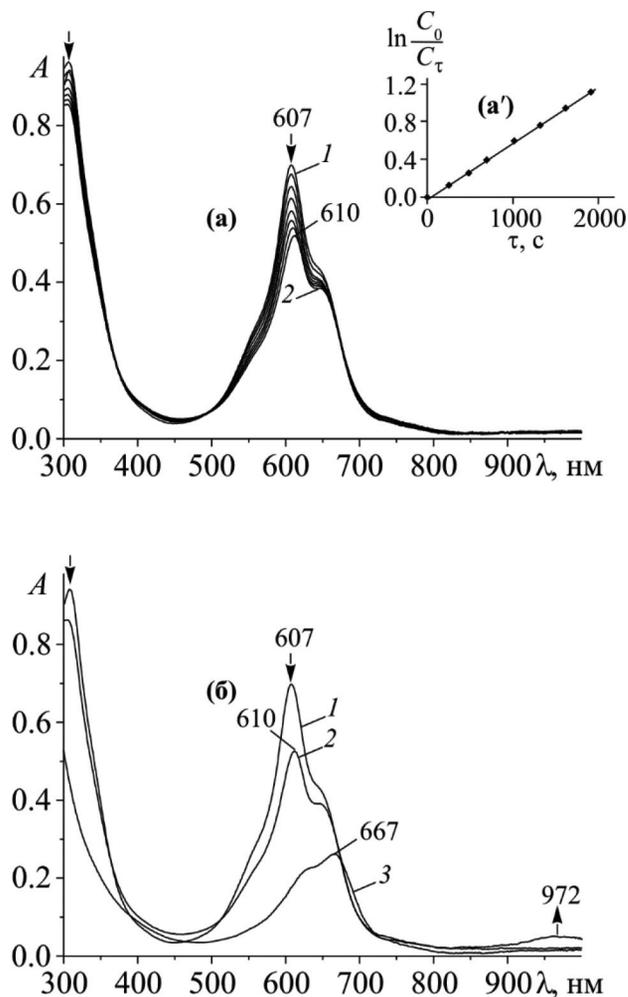


Рис. 4. Изменение ЭСП комплекса **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) в ходе реакции с *трет*-бутилгидропероксидом ($C_{tBuOOH} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л) в буферном растворе (рН 9) при 295 К: образование алкилпероксокомплекса (а), зависимость $\ln(C_0/C_\tau)$ от τ на полосе при $\lambda = 605$ нм (а'); образование дикатион-дирадикала из алкилпероксокомплекса (б); спектральные кривые: **1** – исходный димер, **2** – алкилпероксокомплекс **4**, **3** – дикатион-дирадикал **3**.

лосы для катион-радикальной формы в области $1337\text{--}1368\text{ см}^{-1}$ не фиксируются (рис. 2г).

В масс-спектрах буферного раствора $1/tBuOOH$ ($C_{tBuOOH} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л) с рН 9 присутствуют ион $[1]^+$ с доминирующим пиком $m/z = 1879.05$ и сигналы более низкой интенсивности при $m/z = 2055.07, 2144.1$ и 2233.11 , относящиеся к ионным формам $[1-8H + 8Na]^+$, $[1-8H + 8Na + OO^tBu]^+$ и $[1-8H + 8Na + 2OO^tBu]^+$ (рис. 3б). Наблюдаемые изотопные структуры сигналов точно совпадают с их теоретическими распределениями. Полученные спектральные данные свидетельствуют о наличии в реак-

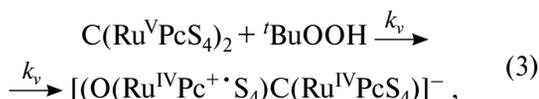
ционной смеси алкилпероксокомплекса состава $S_4Pc(OO^tBu)Ru^{IV}=C= Ru^{IV}PcS_4$ и $(S_4Pc(OO^tBu)Ru^{IV})_2C$.

Реакция комплекса **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) с трет-бутилпероксидом в воде при 298 К идет во времени и сопровождается характерной трансформацией ЭСП исходного соединения (рис. 1), что позволяет получить кинетические параметры этого процесса. В зависимости от концентрации пероксида высокоокисленный интермедиат представляет собой π -катион-радикал **2** или дикатион **3**. Кинетические исследования образования оксоформы **2** проводили с учетом спектральных изменений в условиях псевдопервого порядка по исходному комплексу **1** (концентрация пероксида на три порядка превышает концентрацию **1** при одинаковых условиях эксперимента). Зависимость концентрации комплекса от времени в координатах $\ln(C_0/C_t) - f(t)$ имеет линейный вид, значения $k_{эф}$ показывают удовлетворительное постоянство и коррелируют с концентрацией пероксида. Из линейной зависимости $k_{эф}$ от C_{HOOtBu} ($3.68 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л) (рис. 5) по уравнению:

$$\lg k_{эф} = \lg k_v + n \lg [{}^tBuOOH] \quad (2)$$

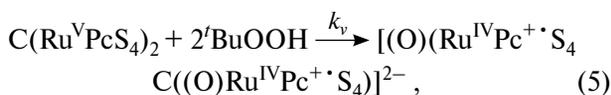
определены первый порядок по tBuOOH ($n = 1$) и константа скорости реакции k_v , равная $1.02 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

На основании спектральных изменений с учетом полученных кинетических параметров одноэлектронное окисление комплекса **1** и скорость этого процесса описываются уравнениями:



$$-dc_{C(Ru^{IV} P c S_4)_2} / dt = k_v [C(Ru^{IV} P c S_4)_2] [{}^tBuOOH]. \quad (4)$$

Образование дикатиона **3** также проходит в условиях псевдопервого порядка по исходному комплексу при $C_{HOOtBu} = 3.85 \times 10^{-2} - 8.8 \times 10^{-2}$ моль/л в соответствии с реакцией (5), характеризуется вторым порядком по tBuOOH , константой скорости $k_v = 1.82 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ л}^2$ (рис. 5) и уравнением (6):



$$-dC_{C(Ru^{IV} P c S_4)_2} / dt = k_v [C(Ru^{IV} P c S_4)_2] [{}^tBuOOH]^2. \quad (6)$$

Высокая реакционная способность данного интермедиата определяет его участие в реакции с пероксидом (рис. 1б).

В равных условиях (псевдопервый порядок по комплексу **1** $C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{tBuOOH} = 9.83 \times 10^{-3}$ моль/л, при pH 9–11 (рис. 4)) кинетические

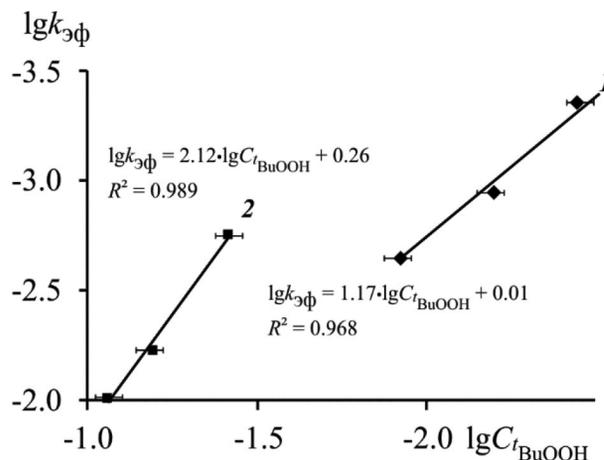


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{эф} - \lg C_{tBuOOH}$ для реакции **1** ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л) с tBuOOH : 1 – одноэлектронное окисление комплекса ($C_{tBuOOH} = 3.68 \times 10^{-3} \div 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л); 2 – двухэлектронное окисление комплекса ($C_{tBuOOH} = 3.85 \times 10^{-2} \div 8.8 \times 10^{-2}$ моль/л).

исследования показали pH-зависимое образование алкилпероксокомплекса **4**. Значения эффективной константы скорости реакции ($k_{эф}$) увеличиваются в ряду pH: 9 ($k_{эф} = 8.44 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) (рис. 4а') < 10 ($k_{эф} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) < 11 ($k_{эф} = 6.94 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). В диапазоне pH 9–11 за счет частичной диссоциации tBuOOH создаются условия существования в реакционной смеси частиц ${}^tBuOO^-$. Более высокая координирующая способность ионной формы ${}^tBuOO^-$ по сравнению с молекулярной tBuOOH создает условия для более прочного присоединения пероксида в виде иона и, как следствие, образования устойчивой формы **4**.

Как отмечалось выше, генерирование высокоокисленных форм включает две стадии реакции, первая из которых приводит к образованию донорно-акцепторного комплекса состава $({}^tBuOOH)_n(Ru^{IV} P c S_4)_2C$ или алкилпероксокомплекса $({}^tBuOO)_n(Ru^{IV} P c S_4)_2C$, характеризующегося константой устойчивости. Вторая стадия включает гомолитическое расщепление связи O–O в аксиальном комплексе, сопровождающееся образованием высокоокисленных оксоформ **2** или **3** с характерным ЭСП (рис. 1). Поэтому координирующая способность соединения существенно влияет на скорость активации пероксида.

Полученные спектральные характеристики в сочетании с теоретическими расчетами свидетельствуют об индуцированном комплексом **1** генерировании высокоокисленных форм **2** и **3**, а также комплекса **4**, являющегося моделью Cpд 0.

Окисление органических красителей активными интермедиатами 2, 3 и 4

Возможность селективного получения и идентификации реакционноспособных частиц, образующихся при активации *трет*-бутилгидропероксида, наряду со стабильностью в течение определенного времени в воде и буферном растворе при pH 9–11 позволяет сравнить их реакционную способность по отношению к различным субстратам (OrangeII и RB) в темновых условиях.

Конкретное реакционноспособное промежуточное соединение получали в растворе ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{tBuOOH} = 3.68 \times 10^{-3} - 6.2 \times 10^{-2}$ моль/л), как описано выше. Его образование и стабильность непрерывно контролировали с помощью УФ-видимой спектроскопии.

Окисление OrangeII. Реакцию проводили в условиях псевдопервого порядка по комплексу при избыточной концентрации субстрата ($C_{OrangeII} = 8.64 \times 10^{-4}$ моль/л) в воде и буферном растворе при pH 9 и 295 K.

К активным формам μ -карбидодимерного сульфоталоцианидата рутения(IV) (2–4) добавляли краситель и наблюдали уменьшение оптической плотности на полосе поглощения OrangeII при $\lambda_{max} = 485-486$ нм до ее исчезновения в ЭСП (рис. 6). Время реакции окисления красителя активными формами 2, 3 и 4 составляло 27, 18 и 5 мин соответственно, что обеспечивает удовлетворительную основу для оценки эффективности данного процесса. В отсутствие $C(Ru^{IV}PcS_4)_2$ окисление пероксидом субстрата протекает медленно, его деградация за 24 ч составляет ~5–8%. Окисление OrangeII может протекать по пути симметричного расщепления связи N=N с образованием ариламинов и последующей деградацией более стабильных первичных продуктов деструкции, а также по механизму несимметричного расщепления с образованием диазабензолсульфоокислоты и замещенного фенола [66].

Эффективные константы скорости реакции псевдопервого порядка получены при равных условиях. Анализ этих данных показывает, что величина $k_{эф}$ увеличивается в ряду форм: 2 ($8.43 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) < 3 ($2.42 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) < 4 ($1.28 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) (рис. 7). Следует отметить увеличение реакционной способности формы 4 в отношении данного красителя. Снижение скорости реакции с участием радикальных форм 2 и 3 может быть связано с тем, что они расходуются не только на окисление OrangeII, но и на окисление пероксида.

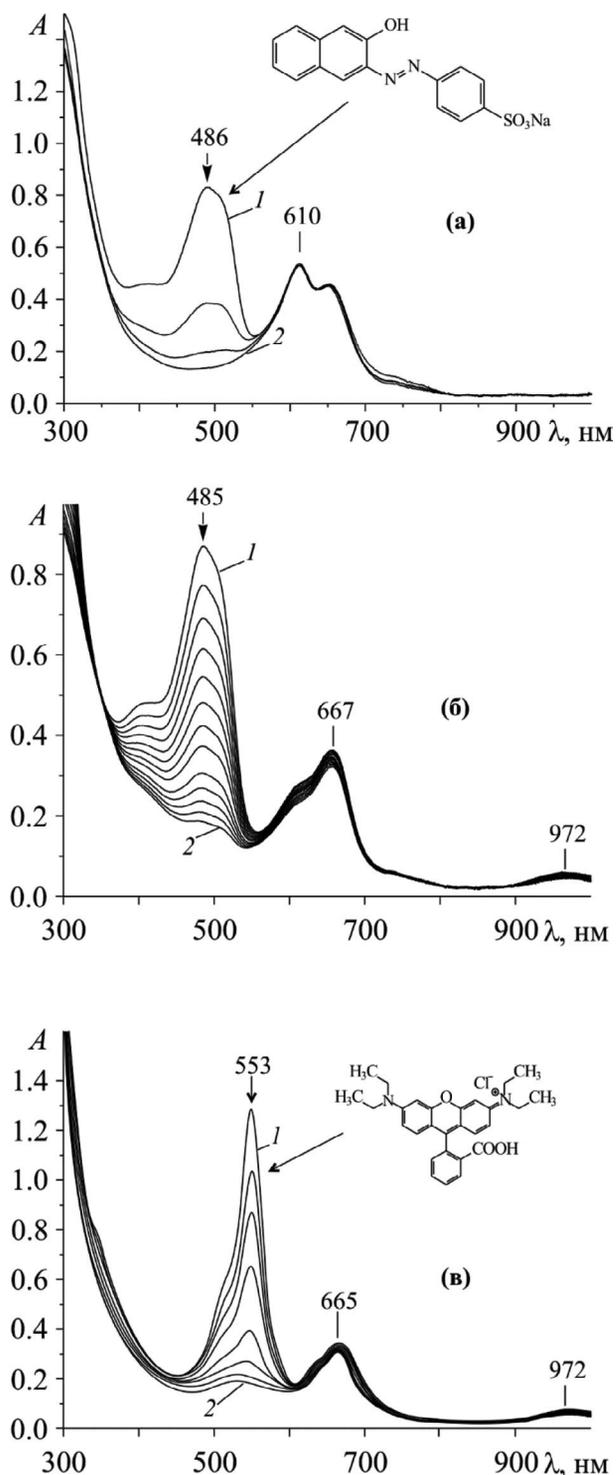


Рис. 6. Изменения ЭСП красителя при его окислительной конверсии в присутствии активных форм комплекса 1 ($C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{tBuOOH} = 3.68 \times 10^{-3} - 6.2 \times 10^{-2}$ моль/л) при 298 K: а – OrangeII ($C_{OrangeII} = 8.64 \times 10^{-4}$ моль/л)/форма 4 в буферном растворе (pH 9): 1 – сразу после добавления красителя, 2 – через 5 мин; б – OrangeII/форма 3: 1 – сразу после добавления красителя, 2 – через 18 мин; в – RB/форма 3 ($C_{RB} = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л): 1 – сразу после добавления красителя, 2 – через 36 мин.

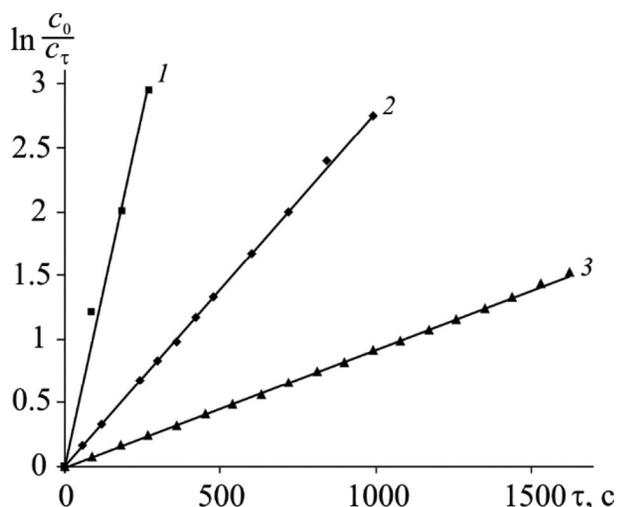


Рис. 7. Зависимость $\ln(C_0/C_\tau)$ от времени (τ) для реакции окисления Orange II на полосе при $\lambda = 485$ нм: 1 – с формой 4, 2 – с формой 3, 3 – с формой 2.

Устойчивость активной частицы подтверждается дальнейшим протеканием конверсии Orange II без добавок ${}^t\text{BuOOH}$. При следующем добавлении в конечный раствор новой порции субстрата полоса Orange II при $\lambda = 485$ нм снова исчезает с сохранением полос активных форм для шести последовательных циклов. Степень конверсии (%) красителя составляет 96–98%, а наблюдаемая константа скорости разложения Orange II изменяется незначительно (рис. 8). Дегградация активной формы составляет ~12%. Все активные частицы, регенерированные в соответствующих реакционных смесях, эффективно осуществляют распад красителя (рис. 8). Реакционная способность частиц 3 и 4 при рециклировании начинает снижаться после шестого цикла. Причина такого каталитического поведения этих форм в том, что частица 3 восстанавливается в 2 при окислении субстрата и параллельно пероксида. А форма 4 со временем частично переходит в 3, которая, в свою очередь, восстанавливается в 2.

Окисление родамина Б (RB). В систему $1/{}^t\text{BuOOH}$ (условия $C_1 = 5.6 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{{}^t\text{BuOOH}} = 6.2 \times 10^{-2}$ моль/л определяют образование формы 3) был добавлен родамин Б ($C_{\text{RB}} = 1.4 \times 10^{-5}$ моль/л). В ЭСП реакционной смеси наблюдается падение интенсивности полосы поглощения RB при $\lambda = 553$ нм, что свидетельствует о конверсии красителя (рис. 6). Реакция идет в условиях псевдопервого порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость в координатах $\ln C_0/C_\tau$ от τ и характеризуется $k_{\text{эф}} = 7.249 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Установлено, что форма 3 сохраняет активность при добавлении новых порций субстрата и снижает свою активность после третьего цикла (рис. 8). Это, возможно, связано с частичным восстановлением катион-радикала в форму 2 и ее участием в последующих реакциях. Степень дегградации RB для пяти последовательных циклов составляет 94–98%. Конверсии катионного ксантенового красителя в присутствии формы 4 не происходит, что, вероятно, связано с механизмом его окисления [67].

Следует отметить, что образующиеся в результате активации пероксида радикалы типа RO^\bullet могут участвовать в окислении красителя. Однако скорость такой реакции намного ниже [67, 68], чем конверсия,

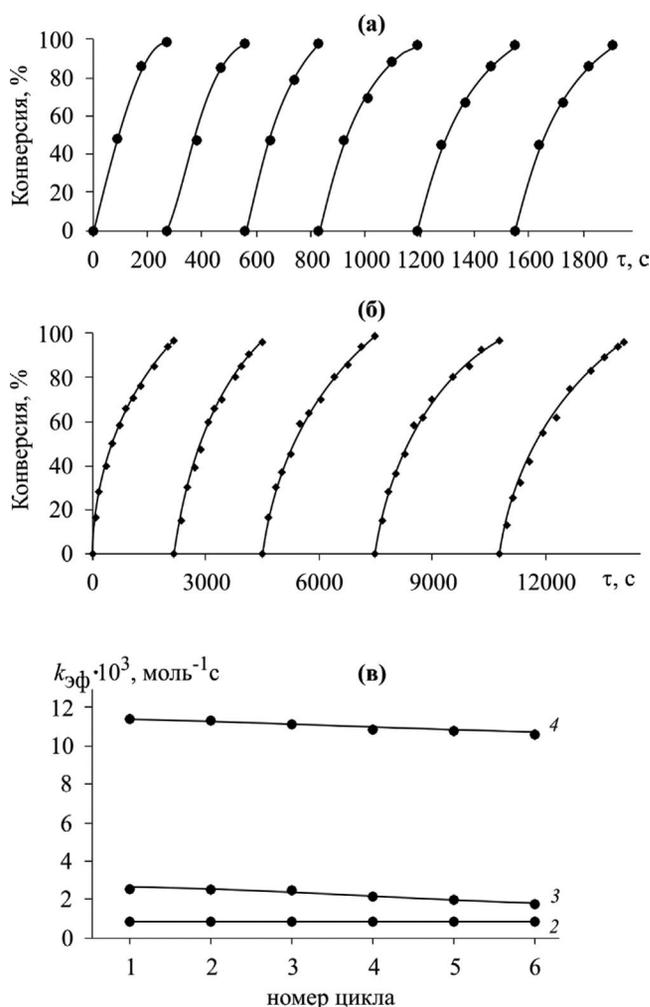


Рис. 8. Конверсия красителя (%) при периодическом его добавлении к активной форме комплекса 1: а – Orange II ($C_{\text{Orange II}} = 8.64 \times 10^{-4}$ моль/л) в присутствии формы 4; б – RB ($C_{\text{RB}} = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л) в присутствии формы 3; в – изменение величины $k_{\text{эф}}$ при проведении шести циклов конверсии Orange II с участием форм 2–4.

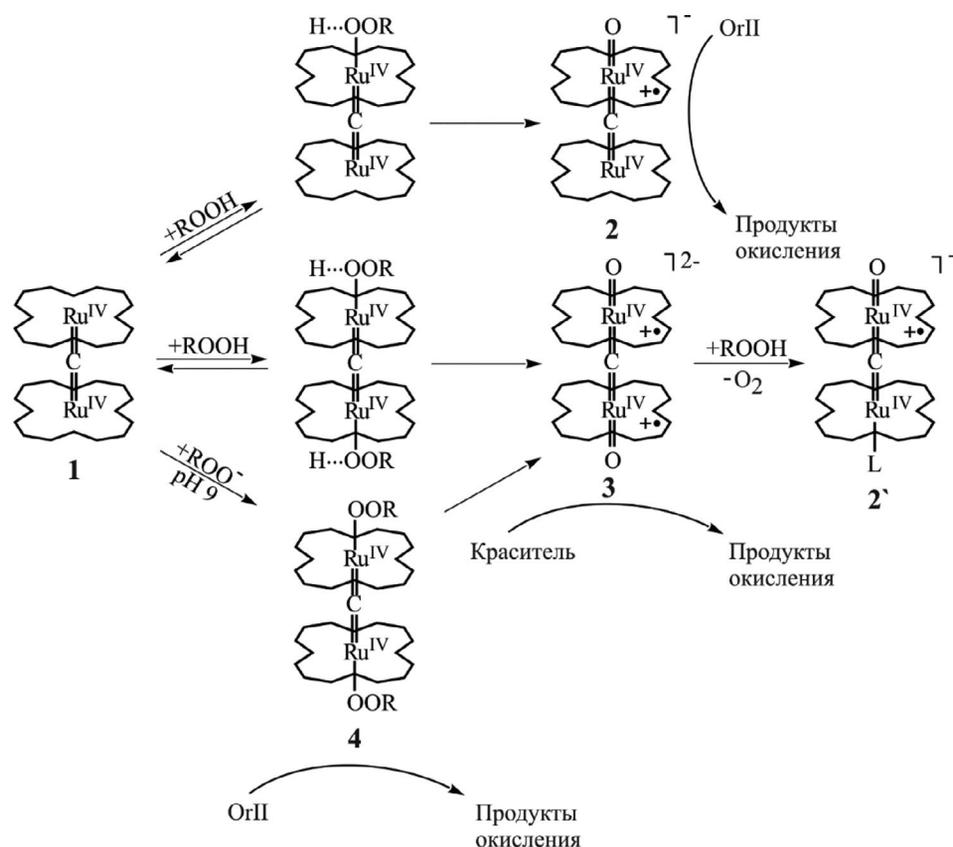


Схема 2

наблюдаемая в данных исследованиях. То, что малые радикалы незначительно влияют на скорость окисления в исследуемых системах, также видно из ряда экспериментов, проведенных нами с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) в качестве поглотителей свободных радикалов [38]. Мы показали, что при окислении каротина мономерным дикатион-дирадикалом фталоцианината рутения(II) константа скорости реакции снижается на 20% в присутствии DPPH.

На основании спектральных изменений и кинетических параметров, характеризующих образование и реакционную способность активной частицы в окислении субстратов, можно предположить, что один из вероятных механизмов исследуемого процесса описывается схемой 2. На фоне более высокой реакционной способности активных форм димерного комплекса рутения(IV) по сравнению с радикалами RO[•] мы не включаем их в данную упрощенную схему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объединенные экспериментальные и теоретические исследования предоставили возможность получить ценную информацию о химическом генери-

ровании и активности высокореакционноспособных форм водорастворимого μ -димерного фталоцианина рутения(IV), которая демонстрирует потенциал их использования для создания катализаторов. Показана высокая активность и селективность формы 4 как модельного соединения Cp₂d₀. Такие факторы, как координирующая способность комплекса, определяемая его природой, концентрация и форма существования пероксида в растворе, позволяют моделировать стадию “пероксошунта” с прямым спектральным наблюдением образования различных интермедиатов, в том числе дикатион-дирадикала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00421) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry / Ed. Ortiz de Montellano P.R. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005. 690 p. <https://doi.org/10.1007/b139087>
2. Denisov I.G., Makris T.M., Sligar S.G. et al. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 6. P. 2253. <https://doi.org/10.1021/cr0307143>
3. Fumito T., Mikiya M., Shinya N. et al. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 226. № 1–2. P. 219. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00444-1)
4. Eric R., Alexandra L., Mélanie Q. et al. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1407. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00148-9)
5. Meunier B., de Visser S.P., Shaik S. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 3947. <https://doi.org/10.1021/cr020443g>
6. Omura K., Aiba Y., Suzuki K. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 18. P. 11108. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01345>
7. Bhunia S., Ghatak A., Dey A. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 14. P. 12370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01021>
8. Nam W. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 7. P. 522. <https://doi.org/10.1021/ar70002>
9. Kent M.U., Jushchhyshyn I.M., Hollenberg F.P. // Curr. Drug Metab. 2001. V. 2. № 3. P. 215. <https://dx.doi.org/10.2174/1389200013338478>
10. John B.S., Stephen G.S., Dominick L.C. // Pharmacol. Ther. 1981. V. 12. № 1. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0163-7258\(81\)90075-9](https://doi.org/10.1016/0163-7258(81)90075-9)
11. Nam W., Ryu Y.O., Song W.J. // J. Biol. Inorg. Chem. 2004. V. 9. № 6. P. 654. <https://doi.org/10.1007/s00775-004-0577-5>
12. Nam W., Lim M.H., Lee H.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 28. P. 6641. <https://doi.org/10.1021/ja000289k>
13. Collman J.P., Chien A.S., Eberspacher T.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 45. P. 11098. <https://doi.org/10.1021/ja000961d>
14. Collman J.P., Zeng L., Decréau R.A. // Chem. Commun. 2003. P. 2974. <http://dx.doi.org/10.1039/B310763A>
15. Nam W., Jin S.W., Lim M.H. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 14. P. 3647. <https://doi.org/10.1021/ic011145p>
16. Shaik S., Hirao H., Kumar D. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 7. P. 532. <https://doi.org/10.1021/ar600042c>
17. Franke A., Fertinger C., van Eldik R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 28. P. 5238. <https://doi.org/10.1002/anie.200800907>
18. Hessenauer-Ilicheva N., Franke A., Wolak M. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 45. P. 12447. <https://doi.org/10.1002/chem.200901712>
19. Baglia R.A., Zaragoza J.P.T., Goldberg D.P. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 21. P. 13320. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00180>
20. Huang X., Groves J.T. // Chem. Rev. 2018. V. 118. 5. P. 2491. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00373>
21. Guo M., Corona T., Ray K. et al. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00698>
22. Cipriano L.A., Di Liberto G., Pacchioni G. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 19. P. 11682. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03020>
23. Groves J.T., Myers R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 18. P. 5791. <https://doi.org/10.1021/ja00356a016>
24. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
25. Kang Y., Chen H., Jeong Y.J. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 39. P. 10039. <https://doi.org/10.1002/chem.200901238>
26. Yakushev A.A., Averin A.D., Maloshitskaya O.A. et al. // Macroheterocycles. 2018. V. 11. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.6060/mhc180276a>
27. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под. ред. Койфмана О.И. М.: URSS, 2019. 848 с. ISBN 978-5-9710-6952-2
28. Christendat D, David M.-A., Morin S. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2005. V. 9. № 9. P. 626. <https://doi.org/10.1142/S1088424605000733>
29. Balkus K.J., Eissa M., Lavado R. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1995. V. 94. P. 713. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81288-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81288-7)
30. Balkus K.J.Jr., Eissa M., Levado R. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 43. P. 10753. <https://doi.org/10.1021/ja00148a022>
31. Alexiou C., Lever A.B.P. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 45. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00350-2)
32. Rawling T., McDonagh A. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 9–10. P. 1128. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.09.011>
33. Cammidge A.N., Berber G., Chambrier I. et al. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 16. P. 4067. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.02.027>
34. Cailler L.P., Clémancey M., Barilone J. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 2. P. 1104. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02718>
35. Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 45. P. 15651. <http://dx.doi.org/10.1039/C7DT03703A>
36. Зайцева С.В., Зданович С.А., Тюрин Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 294. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22030175>

37. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 912. P. 121164.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121164>
38. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al. // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115739.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115739>
39. Sorokin A.B. // Catal. Today. 2021. V. 373. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.016>
40. Capobianchi A., Paoletti A.M., Pennesi G. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 21. P. 4635.
<https://doi.org/10.1021/ic00099a013>
41. Cailler L.P., Kroitor A.P., Martynov A.G. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 6. P. 2023.
<http://dx.doi.org/10.1039/D0DT04090H>
42. Симонова О.Р., Зайцева С.В., Тюляева Е.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1692.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0044453718110390>
43. Зайцева С.В., Симонова О.Р., Зданович С.А. и др. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 55.
<http://dx.doi.org/10.6060/mhc180173s>
44. Тюрин Д.В., Зайцева С.В., Кудрик Е.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 723.
<https://doi.org/10.7868/S0044453718050084>
45. Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Zdanovich S.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 287. P. 111023.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111023>
46. Kienast A., Galich L., Murray K.S. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1997. V. 1. № 2. P. 141.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199704\)1:2%3C141::AID-JPP18%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199704)1:2%3C141::AID-JPP18%3E3.0.CO;2-M)
47. Kluson P., Drobek M., Kalaji A. et al. // Res. Chem. Intermed. 2009. V. 35. № 1. P. 103.
<https://doi.org/10.1007/s11164-008-0003-7>
48. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 15. P. 154102.
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
49. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
50. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. № 11. P. 4814.
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
51. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Эмануэля Н.М., Сергеева Г.Б. М.: Высш. шк., 1980. 375с.
52. Kutsybala D.S., Shokurov A.V., Kroitor A.P. et al. // Macroheterocycles. 2021. V. 14. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.6060/mhc210234>
53. Nyokong T., Gasyana Z., Stillman M.J. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 7. P. 1087.
<https://doi.org/10.1021/ic00254a025>
54. Hanack M., Osío-Barcina J., Witke E. et al. // Synthesis. 1992. V. 1992. № 01-02. P. 211.
<https://doi.org/10.1055/s-1992-34149>
55. Singh A.K., Usman M., Sarkar S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 21. P. 16492.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02331>
56. Sil D., Dey S., Kumar A. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 2. P. 1212.
<https://doi.org/10.1039/c5sc03120f>
57. Гришина Е.Г., Макарова А.С., Кудрик Е.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 3. С. 477.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716030134>
58. Sugishima M., Sakamoto H., Higashimoto Y. et al. // J. Biol. Chem. 2003. V. 278. № 34. P. 32352.
<https://doi.org/10.1074/jbc.M303682200>
59. Симонова О.Р., Зайцева С.В., Койфман О.И. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 6. С. 992.
<https://doi.org/10.1134/S1070363216060177>
60. Pedersen C.J. // J. Org. Chem. 1957. V. 22. № 2. P. 127.
<https://doi.org/10.1021/jo01353a005>
61. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / Handbook of Vibrational Spectroscopy. Eds Chalmers J.M., Griffiths P.R. John Wiley & Sons, 2006. P. 1872.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
62. Chlistunoff J., Sansiñena J.-M. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 33. P. 19139.
<https://doi.org/10.1021/jp5044249>
63. Podgorski M.N., Coleman T., Churchman L.R. et al. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. № 72. P. e202202428.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202428>
64. Coleman T., Kirk A.M., Chao R.R. et al. // ACS Catal. 2021. V. 11. № 4. P. 1995.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04872>
65. Fertinger C., Hessenauer-Ilicheva N., Franke A. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 48. P. 13435.
<https://doi.org/10.1002/chem.200901804>
66. Rayati S., Sheybanifard Z. // C.R. Chim. 2016. V. 19. № 3. P. 371.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.12.001>
67. Liang L., Cheng L., Zhang Y. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 28509.
<https://doi.org/10.1039/d0ra03125a>
68. Li H., Gong Y., Huang Q. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 44. P. 15560.
<https://doi.org/10.1021/ie401503u>

CHEMICAL GENERATION AND REACTIVITY OF HIGHLY OXIDIZED OXO-SPECIES OF WATER-SOLUBLE μ -CARBIDE DIMER RUTHENIUM(IV) PHTHALOCYANINATE

S. V. Zaitseva^{a,*}, S. A. Zdanovich^a, V. S. Sukharev^b, O. I. Koifman^{a,c}

^aG. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Science, Ivanovo, 153045 Russia

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

^cN.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: svz@isc-ras.ru

The chemical generation of highly oxidized species of μ -carbido dimer water-soluble ruthenium sulfophthalocyaninate in reaction with tert-butyl hydroperoxide was studied using spectral methods. The regularities of the active species formation have been established and a reaction mechanism has been proposed. The coordinating ability of the dimeric complex is shown to determine the possibility of the π -radical cation and diradical cation species formation. The influence of peroxide concentration and pH of the medium on the type of the generated active species capable of oxidizing not only synthetic dye, but also organic peroxide, is demonstrated.

Keywords: phthalocyanine, ruthenium, binuclear complex, oxo-species, cation radical

УДК 54-386:[546.284.562]547-318

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА С КРЕМНЕФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ И ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОМ МЕДИ(II)

© 2024 г. Т. Г. Черкасова^{а, *}, Н. В. Первухина^б, Н. В. Куратьева^б, Т. В. Панасина^а,
Ю. Р. Гиниятуллина^а, Э. С. Татарина^а, Е. В. Черкасова^а

^а Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, 650000 Россия

^б Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3,

Новосибирск, 630092 Россия

*e-mail: ctg.htnv@kuztu.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 27.01.2024 г.

Получены из водных растворов и изучены методами химического, ИК-спектроскопического и рентгеноструктурного анализов новые соединения составов $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$ (**2**), где Cpl – ϵ -капролактама, ϵ - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)^+$ – катион 5-карбокспентиламмония. В структуре соединения **1** координационное окружение атома Si представляет собой практически правильный октаэдр. Кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. В ходе кристаллизации капролактама подвергается реакции гидратации и протонированию. В структуре **1** между SiF_6^{2-} -анионами и органическими катионами обнаружены водородные связи F...H–N, а также “кислые” водородные связи между карбоксильными группами катионов. Соединение **2** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$, и имеет полимерное цепочечное строение. Координационный полиэдр двух независимых катионов меди представляет собой тетрагонально-искаженный октаэдр, образованный атомами O двух молекул Cpl и двумя атомами F гексафторосиликат-анионов, выступающих в роли мостиков между соседними катионами. Координационное окружение атома Si – слегка искаженный октаэдр. В структуре присутствуют водородные связи между атомами H координированных молекул воды и атомами O некоординированных молекул Cpl. Геометрия гексафторосиликат-анионов в структурах **1** и **2** идентична.

Ключевые слова: комплексные соединения, РСА, ИКС, кремнефтористоводородная кислота, гексафторосиликат меди(II), ϵ -капролактама

DOI: 10.31857/S0044457X24060069, EDN: ХТКНVL

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения с различными структурами открывают большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами [1, 2]. Наиболее интересными, на наш взгляд, являются соединения переходных металлов с органическими лигандами и гексафторосиликат-анионами, для которых характерно разнообразие структурных типов в результате “жестко-мягкого” взаимодействия акцепторов электронных пар аниона и катиона, образование трехмерных координационных полимеров и многоядерных ассоциатов за счет мостиковой функции неорганических анионов [3, 4]. Кроме того, в ионных и полимерных соединениях с гексафторосиликат-анионом важная структурообразующая роль

принадлежит водородным связям, так как в ряду комплексных фтор-анионов p -элементов наиболее сильным Н-акцептором является анион SiF_6^{2-} [5, 6]. Помимо этого, интерес к изучению соединений, содержащих SiF_6^{2-} , обусловлен возможностью их применения в лечебно-профилактических целях и в строительстве. [7–11]. Ранее нами были изучены биметаллические координационные соединения лантаноидов(III) и кадмия(II) с Cpl (Cpl – ϵ -капролактама, ϵ - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) и комплексными инертными тиоцианатными анионами хрома(III) [12, 13], а также гексафторосиликаты комплексов кобальта(II) с ДМСО и ДМФА [14]. Настоящая работа является продолжением исследований возможности взаимодействия раствора соли меди(II) и Cpl с объемным гексафторосиликат-анионом.

Целью данной работы является изучение возможности получения соединений путем взаимодействия Cpl с кремнефтористоводородной кислотой (**1**) и его комплекса с гексафторосиликатом меди(II) (**2**), ИК-спектроскопическое исследование и изучение их структурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: кремнефтористоводородная кислота, $\omega = 45\%$ (ТУ 6-0-2774-88), этиловый “медицинский” спирт, $\omega = 95\%$ (ГОСТ 52473-2005), Cpl марки “х. ч.” (ГОСТ 7850-2013) и $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предварительно полученный в виде голубых кристаллов взаимодействием 0.80 г (0.01 моль) CuO (х. ч.) с раствором $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ в результате медленной изотермической кристаллизации полученного раствора на воздухе при комнатной температуре [15], выход составил $\sim 70\%$.

Синтез соединений. Соединение **1** получено добавлением к водному раствору Cpl (4.31 г, 0.0381 моль) 5 мл $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ (мольное соотношение компонентов 2 : 1), реакционную смесь оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре. Получившиеся бесцветные кристаллы ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ отделяли и высушивали на воздухе, выход 35%.

Комплекс **2** получен взаимодействием водного раствора соли $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.003 моль) со смесью этилового спирта с Cpl (1.442 г, 0.013 моль) в соотношении 1 : 4. При изотермической кристаллизации полученного раствора в течение нескольких суток образовались голубые кристаллы $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$, которые отделяли от маточного раствора и высушивали в эксикаторе до постоянной массы. Выход составил 60%.

Химический анализ. Содержание анионов SiF_6^{2-} в соединениях установлено гравиметрическим методом в виде BaSiF_6 [15–17], количество ионов меди определено фотоколориметрически [18]. На приборе ThermoFlash 2000 определены элементы С, Н, N, О. Метод основан на сжигании навески (обычно 1–4 мг) исследуемой пробы при температуре $\sim 2000^\circ\text{C}$ и последующем хроматографическом определении образовавшихся оксидов. Результаты элементного анализа:

Найдено, %: С 35.42; F 28.00; Н 6.92; N 6.85; O 15.77; Si 6.88.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (I) вычислено, %: С 35.46; F 28.05; Н 6.94; N 6.89; O 15.75; Si 6.91.

Найдено, %: С 41.47; Cu 9.08; F 16.38; Н 6.95; N 8.05; O 13.80; Si 4.00.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}$ (II) вычислено, %: С 41.52; Cu 9.15; F 16.42; Н 6.97; N 8.07; O 13.83; Si 4.04.

ИК-спектры комплексов **1**, **2** сняты на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в интервале $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ в матрице КВг. Основные частоты полос поглощения соединений (ν , cm^{-1}): **1** – 3301(ср.), 3197(с.), 2951(ср.), 2879(ср.), 2108(сл.), 1712(оч.с.), 1623(с.), 1600(с.), 1528(оч.с.), 1478(с.), 1427(с.), 1349(сл.), 1321(ср.), 1279(оч.с.), 1210(оч.с.), 1143(с.), 1026(ср.), 964(ср.), 931(с.), 875(сл.), 841(сл.), 713(оч.с.), 667(ср.);

2 – 3353(с.), 2929(ср.), 2856(сл.), 2108(сл.), 1662(с.), 1628(с.), 1338(сл.), 1298(сл.), 1243(сл.), 1494(ср.), 1439(ср.), 1372(ср.), 1266(сл.), 1204(ср.), 1128(ср.), 1087(сл.), 986(сл.), 838(с.), 758(оч.с.), 685(оч.с.).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений **1** и **2** выполнен на дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх с 4К ССD-детектором с использованием φ - и ω -сканирования. Поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [19], которая использует многократные измерения одних и тех же отражений при разных ориентациях кристалла. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX 2014 [20]. Атомы водорода органических лигандов представлены геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, основные длины связей для соединений **1** и **2** даны в табл. 2 и 4.

Структурные данные депонированы в КБСД (CCDC 2237047 (**1**) и 2237048 (**2**)) и могут быть свободно получены по запросу на сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные вещества представляют собой хорошо растворимые в воде бесцветные (**1**) и светло-голубые (**2**) кристаллы.

В соответствии с концепцией ЖМКО [21–23], ионы меди(II) являются кислотами Льюиса, занимающими промежуточное положение, что позволяет синтезировать как ионные, так и молекулярные соединения.

Анализ ИК-спектроскопических характеристик [24–26] показал, что полоса валентных колебаний октаэдрического аниона SiF_6^{2-} , равная 741 cm^{-1} , претерпевает смещение в комплексах **1** (713 cm^{-1}) и **2** (758 cm^{-1}), что свидетельствует о разных структур-

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединений **1** и **2**

Соединение	1	2
Стехиометрическая формула	C ₁₂ H ₂₈ F ₆ N ₂ O ₄ Si	C ₂₄ H ₄₈ CuF ₆ N ₄ O ₆ Si
M, г/моль	406.45	694.29
Сингония	Триклинная	
Пр. гр.	P $\bar{1}$	
Z	2	
a, Å	5.8262(4)	8.4123(4)
b, Å	10.0651(5)	13.2244(8)
c, Å	15.6852(9)	14.6981(9)
α , град	97.099(2)	92.493(2)
β , град	91.809(2)	103.649(2)
γ , град	93.090(2)	101.940(2)
V, Å ³	910.74(9)	1547.2(2)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.482	1.490
μ , мм ⁻¹	0.207	0.824
F(000)	428	730
Размер кристалла, мм	0.42 × 0.16 × 0.04	0.30 × 0.09 × 0.05
Область съемки данных по θ , град	2.561–26.743	2.235–27.135
Диапазон индексов	$-6 \leq h \leq 7, -10 \leq k \leq 12, \times 19 \leq l \leq 19$	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18$
Число измеренных I_{hkl}	7610	14098
Число $I_{hkl} > 2\sigma_I(R_{\text{int}})$	3843 (0.0334)	6809 (0.0511)
Число параметров	228	398
GOOF для F_{hkl}^2	1.027	0.965
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0923$	$R_1 = 0.0458, wR_2 = 0.0929$
R (все отражения)	$R_1 = 0.0587, wR_2 = 0.0987$	$R_1 = 0.0759, wR_2 = 0.1021$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	×0.339/0.295	×0.560/0.500

Таблица 2. Геометрические характеристики гексафторсиликат-аниона в структуре **1**

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Si(1)–F(3)	1.670(1)	N(2)–C(26)	1.484(2)
Si(1)–F(1)	1.685(1)	C(11)–C(12)	1.501(3)
Si(1)–F(5)	1.685(1)	C(12)–C(13)	1.523(2)
Si(1)–F(4)	1.688(1)	C(13)–C(14)	1.520(2)
Si(1)–F(2)	1.689(1)	C(14)–C(15)	1.521(2)
Si(1)–F(6)	1.698(1)	C(15)–C(16)	1.517(3)
O(11)–C(11)	1.321(2)	C(21)–C(22)	1.498(3)
O(12)–C(11)	1.219(2)	C(22)–C(23)	1.519(2)
O(21)–C(21)	1.319(2)	C(23)–C(24)	1.522(3)
O(22)–C(21)	1.220(2)	C(24)–C(25)	1.532(3)
N(1)–C(16)	1.479(2)	C(25)–C(26)	1.511(2)

ных ролях гексафторсиликат-иона в этих соединениях.

Характеристическим для CrI является положение полосы поглощения карбонильной группы. В ИК-спектре комплекса **1** наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы CrI (1667 см⁻¹) в низкочастотную область до 1623 см⁻¹

($\Delta\nu(\text{CO}) = \nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{связ}} = 44 \text{ см}^{-1}$). В ИК-спектре соединения **2** отмечено смещение $\nu(\text{CO})$ до 1628 см⁻¹ ($\Delta\nu(\text{CO}) = \nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{связ}} = 39 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о координировании атома кислорода органического лиганда ионом меди.

Наличие водородных связей, характерных для кристаллической структуры CrI [27], в соединениях **1** и **2**

Таблица 3. Характеристики водородных связей (d , Å; \angle , град) в соединении **1**

D–H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle DHA$
O(11)–H(11)...O(22)#1	0.84	1.82	2.6547(19)	176.7
O(21)–H(21)...O(12)#1	0.84	1.84	2.6833(19)	176.3
N(1)–H(1A)...F(6)	0.91	1.94	2.8379(19)	170.0
N(1)–H(1B)...F(1)#2	0.91	2.09	2.8970(18)	147.8
N(1)–H(1C)...F(4)#3	0.91	1.96	2.8123(18)	155.6
N(2)–H(2A)...F(5)#4	0.91	1.97	2.8719(19)	169.9
N(2)–H(2B)...F(6)#5	0.91	2.19	3.0338(18)	153.6
N(2)–H(2C)...F(2)	0.91	1.96	2.8462(17)	165.7

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

#1 – $x - 1, 1 - y, -z$; #2 – $x + 1, y, z$; #3 – $1 - x, 1 - y, 1 - z$; #4 – $x, 2 - y, 1 - z$; #5 – $1 - x, 2 - y, 1 - z$

Таблица 4. Геометрические характеристики координационных узлов Cu и Si в структуре **2**

Связь	D	Связь	d	Связь	d	Связь	d
Cu(1)–O(1)	$1.954(2) \times 2$	Si(1)–F(1)	1.713(2)	C(15)–C(16)	1.516(4)	C(11S)–C(12S)	1.502(4)
Cu(1)–O(1W)	$1.976(2) \times 2$	O(1)–C(11)	1.249(3)	C(21)–C(22)	1.496(4)	C(12S)–C(13S)	1.533(4)
Cu(1)–F(1)	$2.337(2) \times 2$	O(2)–C(21)	1.251(3)	C(22)–C(23)	1.525(4)	C(13S)–C(14S)	1.520(4)
Cu(2)–O(2)	$1.943(2) \times 2$	N(1)–C(11)	1.313(3)	C(23)–C(24)	1.529(4)	C(14S)–C(15S)	1.520(4)
Cu(2)–O(2W)	$1.962(2) \times 2$	N(1)–C(16)	1.471(4)	C(24)–C(25)	1.513(4)	C(15S)–C(16S)	1.520(4)
Cu(2)–F(2)	$2.388(1) \times 2$	N(2)–C(21)	1.318(3)	C(25)–C(26)	1.516(4)	C(21S)–C(22S)	1.509(4)
Si(1)–F(6)	1.644(2)	N(2)–C(26)	1.475(3)	O(1S)–C(11S)	1.242(3)	C(22S)–C(23S)	1.531(4)
Si(1)–F(3)	1.685(2)	C(11)–C(12)	1.507(4)	O(2S)–C(21S)	1.249(3)	C(23S)–C(24S)	1.518(4)
Si(1)–F(4)	1.697(2)	C(12)–C(13)	1.527(4)	N(1S)–C(16S)	1.456(4)	C(24S)–C(25S)	1.517(4)
Si(1)–F(2)	1.697(2)	C(13)–C(14)	1.514(4)	N(2S)–C(21S)	1.327(3)	C(25S)–C(26S)	1.524(4)
Si(1)–F(5)	1.703(2)	C(14)–C(15)	1.516(4)	N(2S)–C(26S)	1.458(3)		

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 – $x, -y + 1, -z$; #2 – $x + 1, -y + 1, -z + 1$.

подтверждается наличием полос валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в областях 3301–2879 (**1**) и 3353–2856 cm^{-1} (**2**).

В ионной структуре соединения **1** координационное окружение атома Si – практически правильный октаэдр с расстояниями Si–F, равными 1.670(1)–1.698(1) Å, и углами, лежащими в интервалах 88.69(6)°–91.20(6)° и 178.50(7)°–179.68(7)°. Сопоставление структурных данных полученного кристалла с параметрами других соединений показало, что длины связей в соединении **1** в SiF_6^{2-} -анионе

попадают в диапазон длин связей (1.6469(18)–1.7090(19)), приведенных для веществ, изученных в работе [32]. В ионной структуре соединения **1** координационные углы FSiF отличаются от идеальной геометрии не более чем на 1.5°. В ходе кристаллизации капролактама подвергается реакции гидратации с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ и протонированию с образованием катиона 5-карбоксихептиламмония ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3^+$) (рис. 1), что согласуется с данными, приведенными в [28]. Ранее нами было изучено взаимодействие SrI

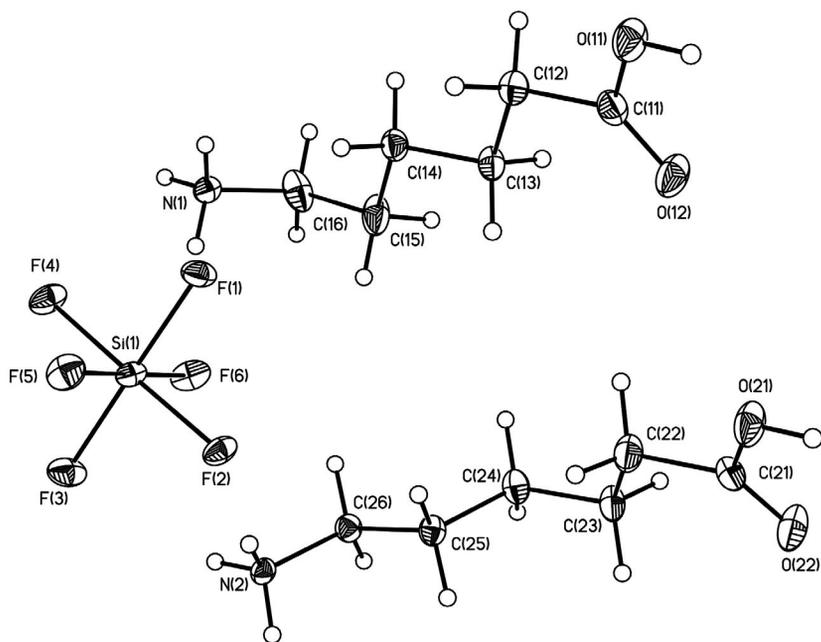


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения 1.

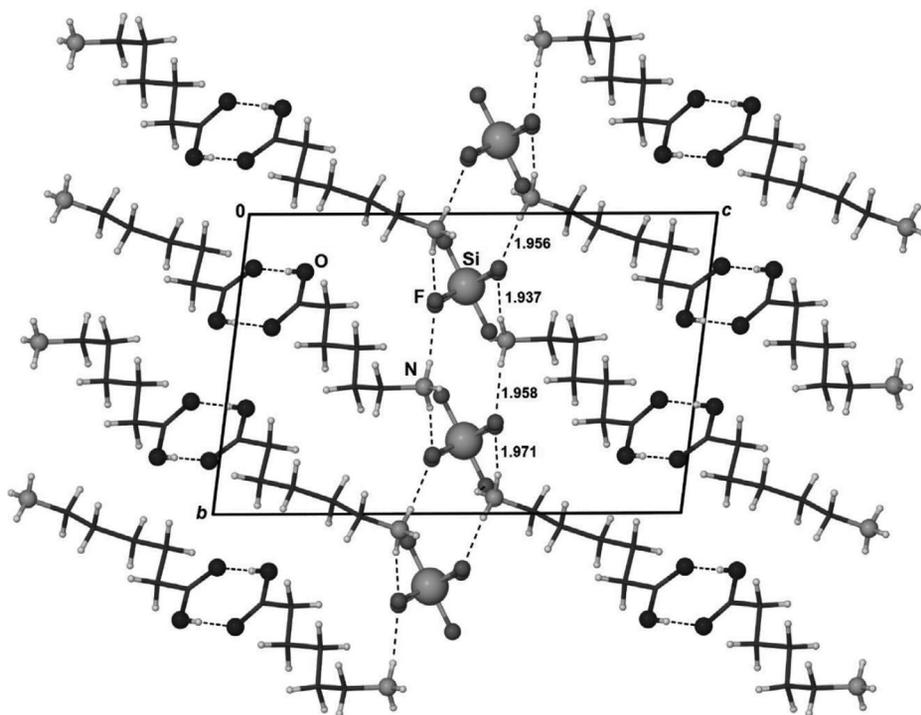


Рис. 2. Проекция структуры вещества 1 на плоскость (100) (пунктиром изображены водородные связи).

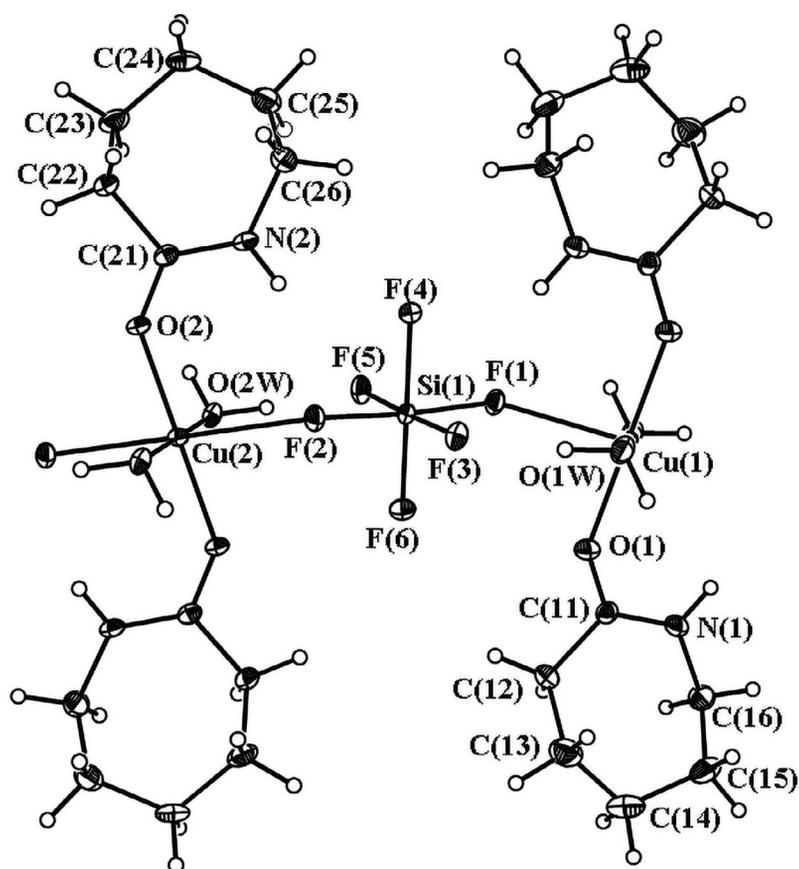


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса 2.

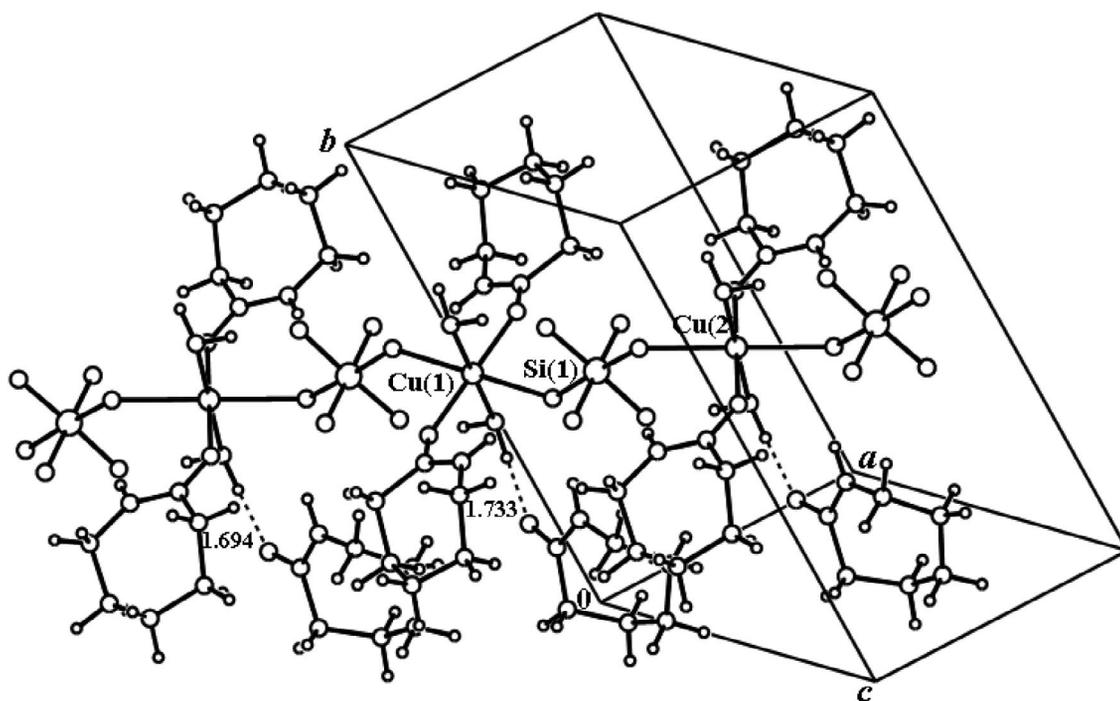


Рис. 4. Расположение фрагмента полимерной цепочки в ячейке вещества 2.

Таблица 5. Характеристики водородных связей (Å, град) в соединении 2

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠DHA
N(1)–H(1)...F(1)#1	0.88	2.31	3.090(2)	147.2
N(1S)–H(1S)...F(1)	0.88	2.10	2.977(3)	176.3
N(2)–H(2)...F(2)	0.88	2.32	3.097(3)	147.5
N(2S)–H(2S)...F(2)#2	0.88	2.47	3.309(3)	159.7
O(1W)–H(11W)...O(1S)	0.947(10)	1.733(11)	2.679(3)	177(3)
O(1W)–H(12W)...F(3)#1	0.951(10)	1.749(15)	2.677(2)	164(4)
O(2W)–H(21W)...O(2S)	0.949(10)	1.694(11)	2.641(3)	175(3)
O(2W)–H(22W)...F(5)	0.948(10)	1.700(13)	2.633(2)	167(3)

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

#1 – $x, 1 - y, -z$; #2 – $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

с $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ в водных растворах при pH 2–3, при этом образовывались катионы $(\text{HCrI}_2)^+$ [29]. В соединениях (гексакапролактама)триониядодекамолибденфосфат и кислый тетра(капролактама)додекамолибденсиликат также происходит протонирование молекул капролактама с образованием катиона $(\text{HCrI}_2)^+$ [30, 31]. Помимо этого, в работе [31] наблюдается разрыв кольца в молекуле CrI и формирование дикатионного димера за счет прочных водородных связей N–H...O.

В независимой части ячейки соединения 1 представлены два катиона. Длины связей и углы в катионах 5-карбокситетрааммония приведены в табл. 2. Проекция структуры на плоскость (100) дана на рис. 2. В структуре 1 между SiF_6^{2-} -анионами и органическими катионами есть водородные связи F...H–N (рис. 2, табл. 3). Кроме того, “кислые” водородные связи найдены между карбоксильными группами катионов 2.6547(19) и 2.6833(19) Å.

Соединение 2 кристаллизуется в триклинной сингонии и имеет полимерное цепочечное строение. Координационный полиэдр двух независимых катионов меди (рис. 3) представляет собой вытянутый по оси Cu–F тетрагонально-искаженный октаэдр, образованный атомами O двух молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (Cu(1)–O(1) 1.954(2) Å × 2; Cu(2)–O(2) 1.943(2) Å × 2), атомами O двух координированных молекул воды (Cu(1)–O(1W) 1.976(2) Å × 2; Cu(2)–O(2W) 1.962(2) Å × 2) и двумя атомами F гексафторсиликат-анионов, выступающих в роли мостиков между соседними катионами (Cu(1)–F(1) 2.337(2) Å × 2; Cu(2)–F(2) 2.338(1) Å × 2) (табл. 4). Отметим, что расстояния Cu–F ($\mu_2\text{-SiF}_6$) хорошо соответствуют представленным в Кембриджском банке структурных данных (версия апреля 2023 г.) 89 структурам соединений с мостиковым между двумя катионами Cu гексафторсиликат-анионом, варьирующим в диапазоне 2.119–2.696 Å и среднем значении $d(\text{Cu–F})_{\text{cp}}$

= 2.40(11) Å. Атомы Cu(1) и Cu(2) занимают две системы центров инверсии пр. гр. $P\bar{1}$, а атом Si находится в общем положении.

Сообщаемые длины связей Si–F в SiF_6^{2-} в диапазоне 1.644(2)–1.713(2) Å и углы, лежащие в интервалах 87.58(8)°–92.21(8)° и 175.73(9)°–179.28(9)°, согласуются с известными литературными данными [33]. Расположение фрагмента полимерной цепочки в ячейке показано на рис. 4. В структуре также присутствуют водородные связи между координированными молекулами воды в качестве донора H и атомами O некоординированных молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ в качестве акцептора водородной связи (2.679(3), 2.641(3) Å) (рис. 4, табл. 5).

Геометрия гексафторосиликат-анионов в структурах 1 и 2 идентична (табл. 2, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что соединения CrI с кремнефтороводородной кислотой и гексафторосиликатом меди(II) кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Гидратация CrI с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты и протонирование привели к получению соединения 1 ионного типа с анионами SiF_6^{2-} и катионами 5-карбокситетрааммония. Комплекс 2 имеет полимерное цепочечное строение, что характерно для координационных соединений меди(II).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: Русайнс, 2020. 266 с.
2. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899.
3. Kitos A.A., Moushi E.E., Manos M.J. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 25. P. 4733. <https://doi.org/10.1039/C6CE00445H>
4. Mei-Jin Lin, Jouaiti A., Kyritsakas N., Hosseini M.W. // CrystEngComm. 2010. V. 1. № 12. P. 67. <https://doi.org/10.1039/b917864c>
5. Гельмбольдт В.О. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 334.
6. Гельмбольдт В.О. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 207. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1402007X>
7. Ouasri A., Rhandour A. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 7. P. 502. <https://doi.org/10.1134/S1070328421070046>
8. Гельмбольдт В.О., Анисимов В.Ю., Шишкин И.О. и др. // Химико-фармацевтический журн. 2018. Т. 52. № 7. С. 17. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-7-17-21>
9. Gelmboldt V.O., Anisimova V.Yu., Shyshkina I.O. et al. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 205. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.11.004>
10. Хотянович О.Е. // Тр. БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. № 2. С. 71.
11. Кузьменков М.И., Хотянович О.Е. // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2017. № 6. С. 34.
12. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 144.
13. Гиниятуллина Ю.Р., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 881.
14. Черкасова Т.Г., Багрянская И.Ю., Первухина Н.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 776. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17060022>
15. Рысс И.Г. Химия фтора и его органических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
16. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
17. Мышляева Л.В., Краснощекоев В.В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука. 1972. 432 с.
18. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П., Митина А.Э. Фотометрические методы анализа. Иркутск: ИГМУ, 2022. 77 с.
19. Sheldrick G.M. // SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison. Wisconsin. USA. 2004.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. C71. P. 3.
21. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений. Ч. 1. М.: Юрайт, 2019. 439 с.
22. Pearson R.G. // J. Chem. Educ. 1968. V. 45(9). P. 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>
23. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. 272 с.
24. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
25. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
26. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
27. Winkler F.K., Dunitz J.D. // Acta Cryst. 1975. V. B31. № 1. P. 268. <https://doi.org/10.1107/S0567740875002440>
28. Аринушкина М.М., Крылов В.Ю., Котельникова Т.С., Герасимов С.В. // Вестник КузГТУ. 2020. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2020-1-61-67>
29. Исакова И.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 752.
30. Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Дороватовский П.В. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1164.
31. Степнова А.Ф., Казиев Г.З., Дороватовский П.В. и др. // Журн. структ. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 649. <https://doi.org/10.26902/JSC20180317>
32. Fleck M., Ghazaryan V.V., Petrosyan A.M. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2013. V. 228. № 5. P. 240. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1604>
33. Aubert E., Doudouh A., Peluso P., Matane V. // Acta Cryst. 2016. V. E72. № 11. P. 1654. <https://doi.org/10.1107/S2056989016016686>

**CRYSTAL STRUCTURE SOLID INTERACTION PRODUCTS
OF ϵ -CAPROLACTAM WITH HYDROFLUORIC ACID AND COPPER(II)
HEXAFLUOROSILICATE**

**T. G. Cherkasova^{a, *}, N. V. Pervukhina^b, N. V. Kuratieva^b, T. V. Panasina^b, Yu. R. Giniyatullina^a,
E. S. Tatarinova^{a †}, E. V. Cherkasova^a**

^a*Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, 650000 Russia*

^b*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630092 Russia*

^{*}*e-mail: ctg.htnv@kuztu.ru*

Synthesis conditions were developed, new compounds of compositions $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$ (**2**), where (Cpl – ϵ -caprolactam, ϵ - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)^+$ – cation 5-carboxypentylammonium) were obtained from aqueous solutions and studied by chemical, IR spectroscopic and X-ray diffraction analyses. In the structure of compound **1**, the coordination environment of the Si atom is an almost regular octahedron. Crystals are triclinic system, space group $P\bar{1}$. During crystallization, caprolactam undergoes a hydration reaction and protonation. In structure **1**, hydrogen bonds F...H–N were found between SiF_6^{2-} anions and organic cations, as well as “acidic” hydrogen bonds between carboxyl groups of cations. Compound **2** crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$ and has a polymer chain structure. The coordination polyhedron of two independent copper cations is a tetragonally distorted octahedron formed by the O atoms of two Cpl molecules and two F atoms of hexafluorosilicate anions acting as bridges between neighboring cations. The coordination environment of the Si atom is a slightly distorted octahedron. The structure contains hydrogen bonds between the H atoms of coordinated water molecules and the O atoms of uncoordinated Cpl molecules. The geometry of hexafluorosilicate anions in structures **1** and **2** is identical.

Keywords: complex compounds, X-ray diffraction, IR spectroscopic, hydrofluoric acid, hexafluorosilicate copper(II), ϵ -caprolactam

УДК 544.18, 546.271

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТЩЕПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ОТ ДИАММИАКАТА БОРОГИДРИДА МАГНИЯ

© 2024 г. А. С. Зюбин^{a, *}, Т. С. Зюбина^a, О. В. Кравченко^a, М. В. Соловьев^a, В. П. Васильев^a,
А. А. Зайцев^a, А. В. Шиховцев^{a, b}, Ю. А. Добровольский^{a, b}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т акад. Семенова, 1,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bООО “Центр водородной энергетики” (ПАО АФК “Система”),
пр-т акад. Семенова, 3, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: zzubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

После доработки 14.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

В рамках кластерного подхода с использованием базиса 6–31G* и гибридного функционала плотности (B3LYP) выполнено моделирование последовательного отрыва H₂ от комплексов (Mg(BH₄)₂·2NH₃)₂ и (Mg(BH₄)₂·2NH₃)₄. Найдено, что начальный этап дегидрирования требует преодоления энергетических барьеров ~1.5–1.2 эВ, для этого необходим предварительный нагрев, далее процесс может идти с выделением энергии до извлечения ~10 мас. % H₂, для более высокой степени конверсии потребуются дополнительные затраты энергии, превышающие теплоту сгорания H₂ при его извлечении ~12.5 мас. %, поэтому дальнейшее дегидрирование этого соединения может оказаться нецелесообразным с энергетической точки зрения.

Ключевые слова: источники водорода, аммиакаты борогидридов магния, кластерное моделирование, функционал плотности

DOI: 10.31857/S0044457X24060071, EDN: XTHGDX

ВВЕДЕНИЕ

Для разработки и изучения конденсированных соединений для создания автономных источников водорода, пригодных для использования в мобильных устройствах, прикладываются большие усилия в течение нескольких последних десятилетий [1–11]. Основной проблемой является поиск веществ, содержащих большое количество водорода (не менее 10–12%), способных отдавать его при небольших температурах (150–300°C). Одной из возможных систем такого рода могут быть *клозо*-боратные производные [12, 13] типа (NH₄⁺)₂(B_nH_n²⁻), в боратную клетку которых встроено максимально возможное количество молекул H₂, но исследования в этом направлении нам не известны.

В настоящее время в качестве одной из групп перспективных соединений для получения водорода рассматриваются комплексные соединения борогидридов магния и натрия с аммиаком или водой. При использовании таких комплексов можно ожидать снижения потенциальных барьеров на пути отщепления молекул H₂, поскольку их формирование

будет происходить с участием противоположно заряженных атомов H^{δ-} и H^{δ+} из анионов BH₄⁻ и молекул воды или аммиака [10]. В предыдущих работах [14–17] было рассмотрено отщепление водорода от гидратированных комплексов борогидридов натрия и магния, дегидрирование которых проходит при умеренных температурах, но выход водорода на единицу массы не слишком велик. Существенно больше H₂ содержится в комплексах Mg(BH₄)₂·2NH₃ и Mg(BH₄)₂·3NH₃ (~16 мас. %), поэтому возможности его извлечения из данных соединений активно изучаются с помощью различных подходов [1–8, 18–30]. Соотношение противоположно заряженных атомов H, входящих в молекулы NH₃ и анионы BH₄⁻, является оптимальным в триаммиакате, но при его термоллизе при атмосферном давлении на первом этапе выделяется один моль аммиака, и триаммиакат превращается в диаммиакат [22].

В нашей работе [31], посвященной моделированию дегидрирования триаммиаката, была рассмотрена возможность начального этапа отщепления H₂ при запрете удаления молекул аммиака. В таком

варианте молекулы NH_3 отдают по одному атому водорода и включаются в более сложные и менее летучие соединения, которые не будут покидать зону реакции при снятии ограничений. Однако извлечь все 16 мас. % водорода из данного соединения все равно проблематично, поскольку затраты энергии на его дегидрирование после удаления $\sim 80\%$ H_2 начинают резко возрастать.

По содержанию водорода диамиакат практически не уступает триамиакату, и его изучение не менее перспективно. Баланс атомов водорода с отрицательными и положительными зарядами в диамиакате немного хуже, но не исключено, что это может быть скомпенсировано возможностью более глубокой конверсии. В [27] с помощью квантово-химического моделирования были рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса для шести реакций полного дегидрирования диамиаката с формированием различных продуктов, находящихся в кристаллическом состоянии (BN , MgNB_9 , Mg_3N_2 , MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , B). В рамках этой модели было получено, что для всех рассмотренных реакций значения энтальпий лежат в узком диапазоне (~ 0.2 – 0.15 эВ на H_2), энергии Гиббса тоже близки и отрицательны даже при комнатной температуре, т.е. реакции дегидрирования должны были бы проходить самопроизвольно с полным выделением H_2 , однако в эксперименте это не наблюдается [18]. Очевидно, такой подход является слишком формальным, поскольку каждый акт отрыва H_2 связан с существенным преобразованием структуры и требует преодоления значительных энергетических барьеров. Переход к наиболее стабильным конечным продуктам тоже связан с глубокой перестройкой строения, переключения системы связей и преодоления потенциальных барьеров. В большинстве работ, посвященных этой тематике, предполагается, что отщепление молекулы H_2 осуществляется при участии наиболее близко расположенных атомов H из фрагментов BH_4 и NH_3 , однако подробно этот вариант не изучен. В [29] такая попытка была сделана для первого шага дегидрирования $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, и полученный барьер оказался достаточно высоким, ~ 2.2 эВ. Однако наиболее простой вариант формирования H_2^- сближение атомов из BH_4 и NH_3 – не является оптимальным. Согласно [14–17, 31], в процессе формирования H_2 в гидратированных и аммиачных комплексах образуются отрицательно заряженные фрагменты, стабилизируемые либо полярными молекулами (H_2O , NH_3), либо катионами металла, причем на каждом этапе реализуются разные варианты. В связи с этим процесс последовательного дегидрирования $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ тоже является достаточно сложным

и требует детального изучения. Настоящая работа посвящена решению этой задачи с помощью квантово-химического моделирования.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Согласно работе [31], для аммиакатов борогидрида магния взаимное влияние структурных блоков $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ не приводит к их существенным изменениям, и кластерное приближение адекватно воспроизводит основные характеристики конденсированной фазы. Поэтому для $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ моделирование было выполнено в рамках кластерного приближения с использованием того же подхода, что и в [14–17, 31], с применением гибридного функционала плотности B3LYP и валентно-двухэкспонентного базиса 6-31G*, включающего поляризационные функции [32, 33], с помощью программного комплекса GAUSSIAN [34]. Полученные в рамках самосогласованного поля энергии корректировали введением поправок на энергии нулевых колебаний и энтропийных вкладов при нормальных условиях (1 атм, 20°C). Поиск переходных состояний (TS) между локальными минимумами осуществляли как с помощью процедуры QST3, так и путем сканирования перспективных участков потенциальной поверхности с дальнейшим уточнением структуры переходного состояния в рамках opt=TS. Соответствие найденного переходного состояния начальной и конечной конфигурациям проверяли с помощью процедуры IRC. Согласно [14], использование более точных подходов B3LYP/6-311+G* и MP2/6-311+G** меняет величины рассчитанных барьеров в пределах 0.05–0.1 эВ, а при использовании достаточно большого количества молекул воды, обеспечивающего выход результатов на насыщение, в тех же пределах согласуются с экспериментальными данными по определению энергии активации отрыва H_2 от борогидрида натрия в растворе. В данной работе нами было проверено влияние расширения базиса на энергетические характеристики моделируемых систем. С этой целью в рамках B3LYP/6-311+G(d,p) были реоптимизированы геометрические параметры исходной конфигурации D0 и ключевых структур, возникающих при отщеплении от нее молекулы H_2 (D0ts1, D0a, D0ts2, D1a, рис. 1). Различия в величинах рассчитанных относительных энергий этих структур составили < 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах по моделированию отщепления водорода от комплексов борогидридов

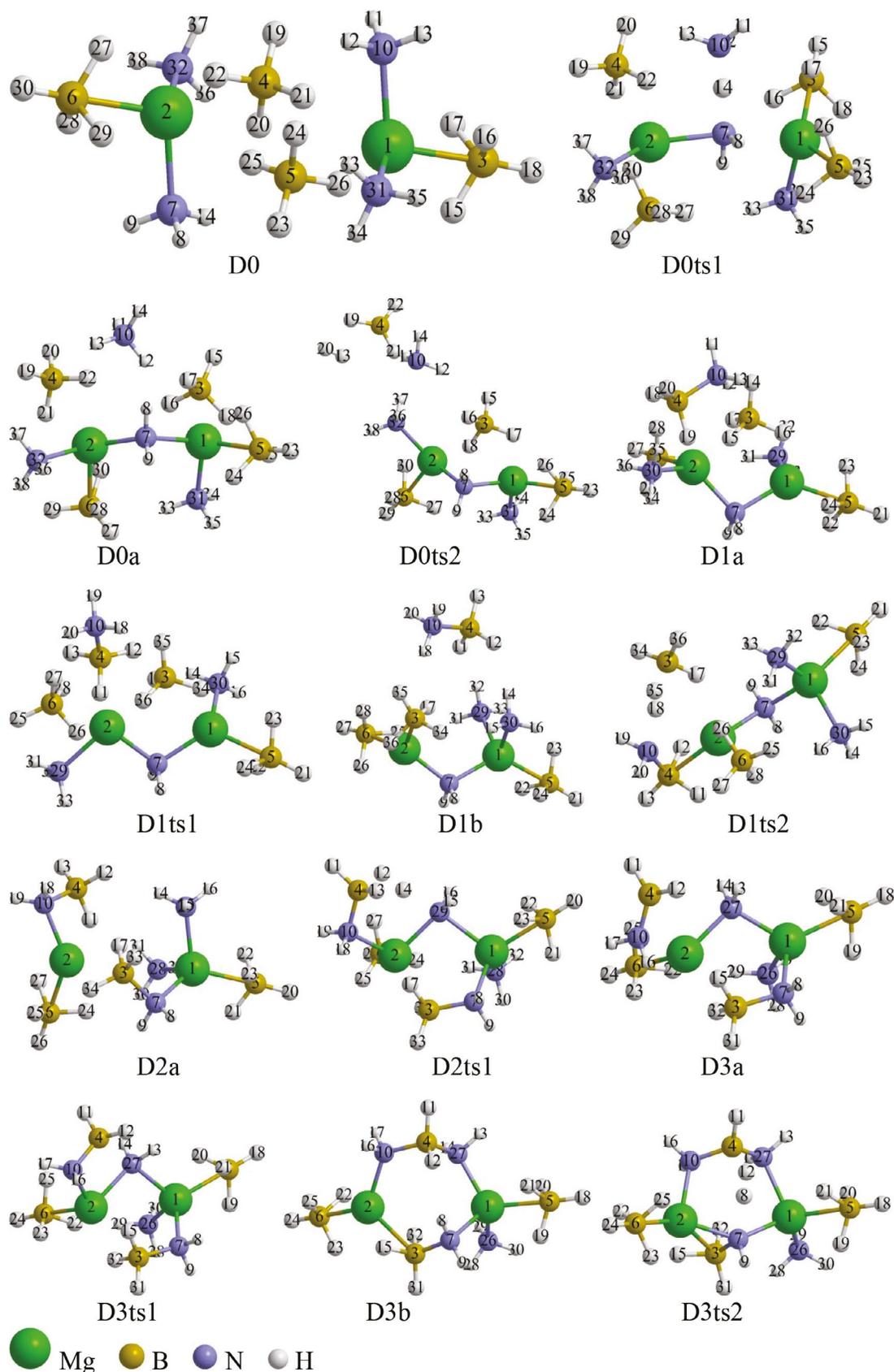


Рис. 1. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении до трех молекул H_2 . Цифра после буквы D обозначает количество удаленных молекул H_2 .

натрия и магния с водой и аммиаком было найдено, что олигомеризация таких комплексов ведет к снижению барьеров отрыва H_2 вследствие стабилизации промежуточных структур парой катионов [14–16, 31]. Поэтому в данной работе на начальном этапе моделирования был применен димер $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_2$ (рис. 1, D0). Его энергия была использована в качестве начала отсчета при переходе к другим структурам, относительные энергии которых определяли следующим образом:

$$\Delta E(Dn) = E(Dn) + nE(H_2) - E(D0), \quad (1)$$

где n – количество отщепленных молекул H_2 , E – соответствующие энергии.

При обсуждении трансформации структур при отщеплении H_2 номера атомов, наиболее существенно участвующих в перестройке, указаны на рисунках в виде верхнего индекса.

В системе D0 анионы BH_4^- формируют мостики между катионами Mg^{2+} , а молекулы аммиака занимают свободные позиции вокруг катионов. Наиболее низкому барьеру отщепления H_2 соответствует двухступенчатый процесс, в котором на первом этапе одна из молекул NH_3 (атом N^7) попадает между двумя катионами и способна отдать один протон другой молекуле аммиака (N^{10}), формируя катион NH_4^+ (рис. 1, D0ts1–D0a). Далее NH_4^+ и BH_4^- объединяются, отщепляя H_2 (через D0ts2), а сформированная при этом связь H_3B-NH_3 участвует в перегруппировке, приводящей к структуре D1b. Затем один из протонов NH_3 -фрагмента этой молекулы объединяется с H^- аниона BH_4^- (конфигурация D1ts2), а освободившийся в результате фрагмент $BH_3(B^3)$ присоединяется к NH_2^- (структура D2a). Далее реализуется похожий механизм – одна из молекул $NH_3(N^{29})$ попадает между катионами и отщепляет протон, объединяющийся с отрицательно заряженным атомом H ($H^{12}-H^{14}$) из группировки $H_2N-BH_3^-$ (конфигурации D2ts1–D3a). Структура D3a легко переходит в D3b, которая отщепляет H_2 , объединяя атомы H (H^8-H^{12}) из фрагментов $>BH_2$ и $>NH_2$ внутреннего цикла (конфигурация D3ts2, рис. 1). Величины наиболее высоких барьеров на рассмотренном варианте дегидрирования постепенно уменьшаются, энергии Гиббса для возникающих при этом промежуточных структур отрицательны и имеют тенденцию к понижению (рис. 2).

Структура D4 сравнительно легко отдает H_2 , объединяя атомы $H^{\delta+}$ и $H^{\delta-}$ ($H^{12}-H^{30}$) из фрагментов $NB(NH_2)_2$ и $NN-BH_3^{2-}$ (конфигурация D4ts, рис. 2, 3). В D5 объединяются атомы H из BH_4^- и NH_3 , и барьер в этом случае оказывается более высоким

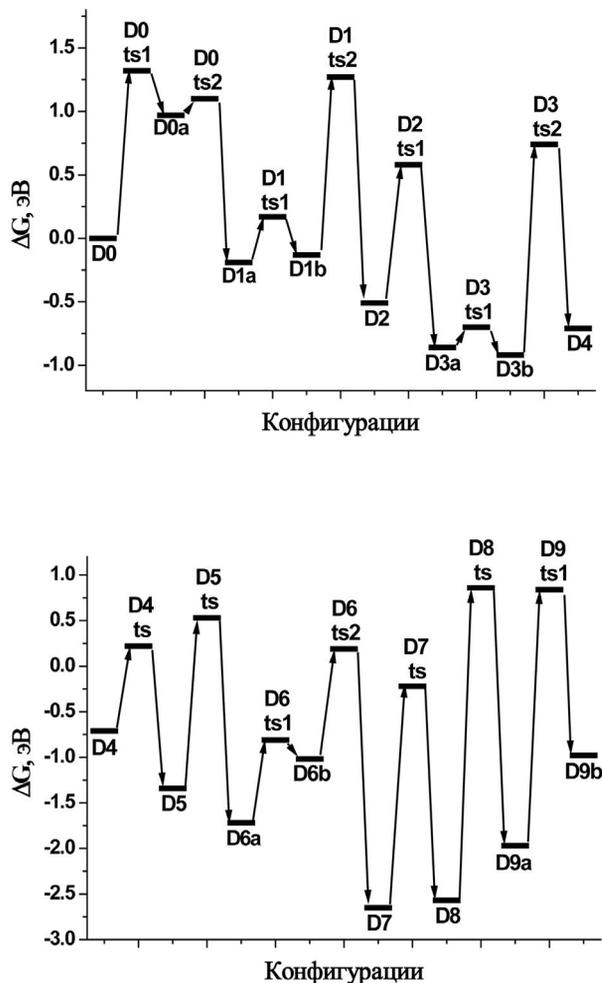


Рис. 2. Энергии Гиббса для конфигураций системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_2$, возникающих при удалении до четырех (D0–D4) и до девяти (D4–D9) молекул H_2 .

(D5ts). Для отрыва H_2 от D6a без больших затрат энергии необходимо сблизить фрагменты $H_2B^3-N^7H$ и $H_2N^9-B^4H-N^{23}H^-$, преобразовав конфигурацию в D6b (через D6ts1), в которой через D6ts2 от этих фрагментов отделяется H_2 , формируя структуру D7 с двукратно заряженным анионом $(NB)_2(NH)_3^{2-}$. В D7 H_2 отщепляется от аниона $H_3B^5-N^{20}H_2^-$ (D7ts) с переходом в D8, а в этой структуре при отрыве H_2 объединяются атомы H^{11} и H^{13} из фрагментов $(NB)_2(NH)_3^{2-}$ и H_2B-NH^- (через D8ts). Согласно полученным результатам, вплоть до D8 барьеры на пути отрыва H_2 имели тенденцию к снижению, энергии Гиббса были отрицательными и тоже понижались.

Для продолжения дегидрирования требуется перевести один из атомов H (H^{13}) аниона BH_4^- на Mg^1 (D9a–D9ts1–D9b), а далее очень мелкий локальный

минимум может сразу отщепить H_2 через D9ts2 с переходом в D10c, либо почти без барьера перейти в D9c с последующей цепочкой превращений D9ts3–D10a–D10ts1–D10b–D10ts2 (отрыв H^8-H^{13} и перемещение Mg^2) с переходом в ту же D10c (рис. 4, 5). На этом этапе энергии Гиббса выше, чем у D9a, но остаются отрицательными, барьеры на пути отрыва H_2 и перегруппировок не увеличиваются (рис. 2, 5). Однако на дальнейших шагах дегидрирования барьеры значительно возрастают (конфигурации D10ts3 и D11ts3), да и энергия Гиббса результирующей структуры D12 становится положительной (рис. 5, 6), т.е. дегидрирование по рассмотренному выше механизму при не слишком высоких температурах должно остановиться. Однако, как было показано в [31], существует возможность снижения величин энергетических барьеров, энергий Гиббса и теплот образования вследствие олигомеризации фрагментов, возникающих после удаления H_2 . Как и в [31], в настоящей работе получено, что при невысокой степени дегидрирования (до D6–D8) энергии агломерации возникающих фрагментов невелики, и лишь начиная с D9 их влияние становится существенным. Согласно полученным данным, теплоты образования ΔH для конфигураций систем $[Mg(BH_4)_2 2NH_3]_2$, возникающих при удалении до восьми молекул H_2 (D1–D8), близки к нулю (табл. 1), а при учете возможности их объединения становятся отрицательными (например, 2D6, 2D8). Если на начальном этапе дегидрирования (до ~ 7 мас. %, D6)

тепловые эффекты малы, то в интервале 2D7–2D9 и даже T19 (8–11%) выделение тепла с учетом агломерации становится существенным (табл. 1, 2), и, по крайней мере, до этого уровня дегидрирование является энергетически выгодным. Дальнейшее извлечение H_2 требует затрат энергии, которые не компенсируются агломерацией, но до D10–D11 они все же ниже, чем можно получить при сжигании H_2 (~ 2.5 эВ). Для D12 и при учете агломерации энергия дегидрирования становится выше этой величины, т.е. на этом уровне извлечение водорода с энергетической точки зрения становится нецелесообразным. Чтобы оценить, не может ли формирование более крупных фрагментов изменить эту тенденцию, мы рассмотрели возможность объединения комплексов D11 и D12 в октамеры 4D11c и 4D12. Величины ΔH при этом снизились, но остались в положительной области, ~ 1.2 и 2.6 эВ. Таким образом, на основе рассмотренной выше модели следует ожидать, что дегидрирование диаммиаката борогидрида магния целесообразно проводить до извлечения одиннадцати молекул водорода из комплексов $[Mg(BH_4)_2 2NH_3]_2$, что соответствует 12.5 мас. % H_2 (табл. 2).

Следует отметить, что вариант формирования энергетически невыгодных фрагментов с последующим их объединением представляется в значительной степени искусственным, поэтому дополнительно было рассмотрено последовательное дегидрирование тетрамера T18a (рис. 7), полученного

Таблица 1. Теплота образования ΔH для конфигураций систем $[Mg(BH_4)_2 2NH_3]_2$, возникающих при удалении до 11-ти молекул H_2 (D1–D11) и $[Mg(BH_4)_2 2NH_3]_4$, возникающих при удалении от 18-ти до 23-х молекул H_2 (T18–DT23)

Конфигурация	ΔH , эВ	Конфигурация	ΔH , эВ
D1a	0.12	2D6a	-0.07
D2a	0.03	2D8	-0.39
D3b	-0.07	2D9a	-0.52
D4	0.47	2D10b	0.96
D5	0.25	2D11c	1.52
D6a	0.15	2D12	3.53
D7	-0.45	T18a	-2.16
D8	0.01	T19a	-1.39
D9a	0.86	T20a	-0.16
D10b	1.78	T21a	1.58
D11c	2.75	T22	1.92
D12	5.07	T23	4.99

Таблица 2. Массовый процент извлеченного водорода при различных степенях дегидрирования диаммиаката борогидрида магния

Конфигурация	D9	D10	D11	D12	T19	T20	T21	T22	T23
Извлеченный H_2 , %	10.2	11.4	12.5	13.6	10.8	11.4	11.9	12.5	13.1

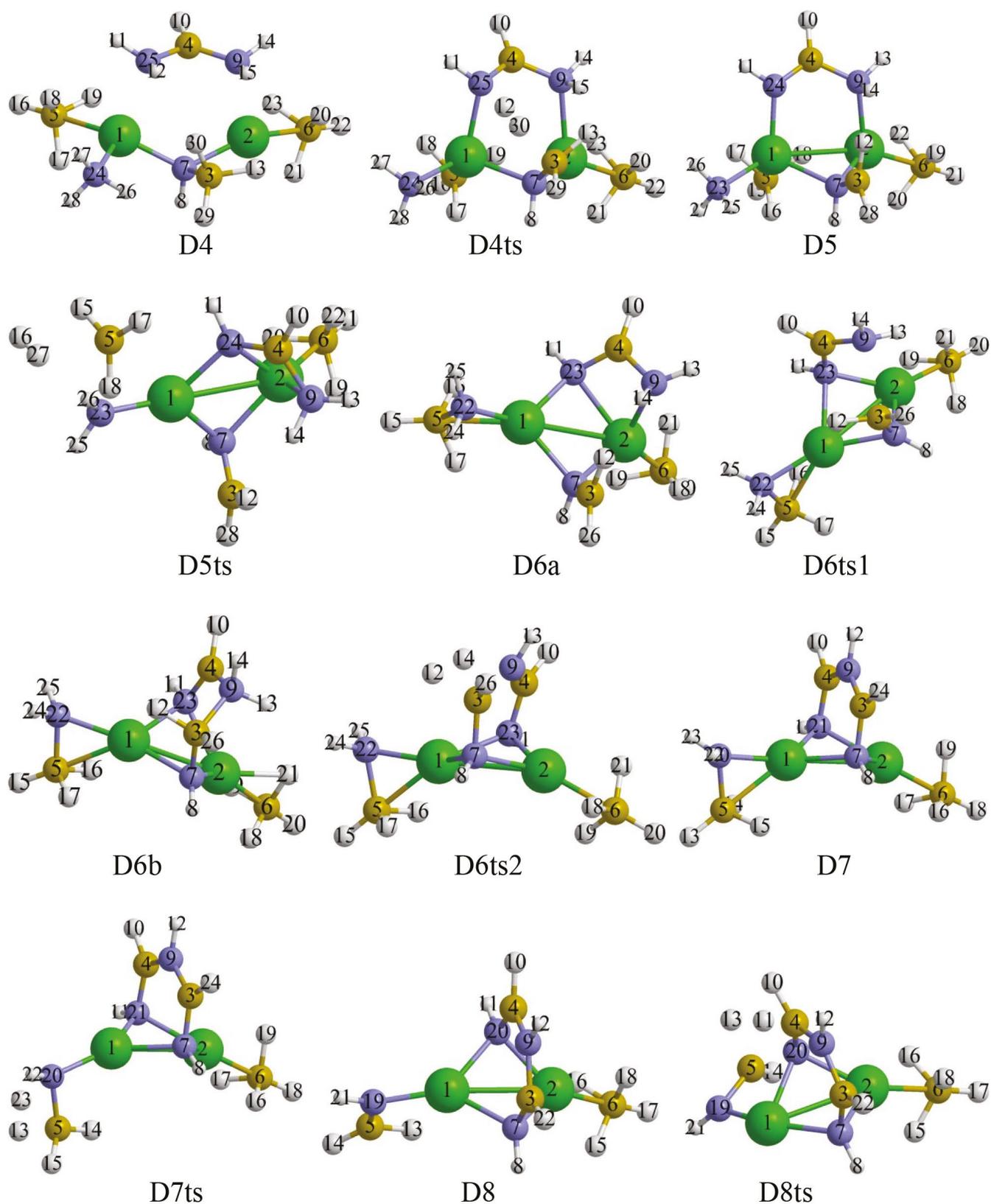


Рис. 3. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении от четырех до восьми молекул H_2 .

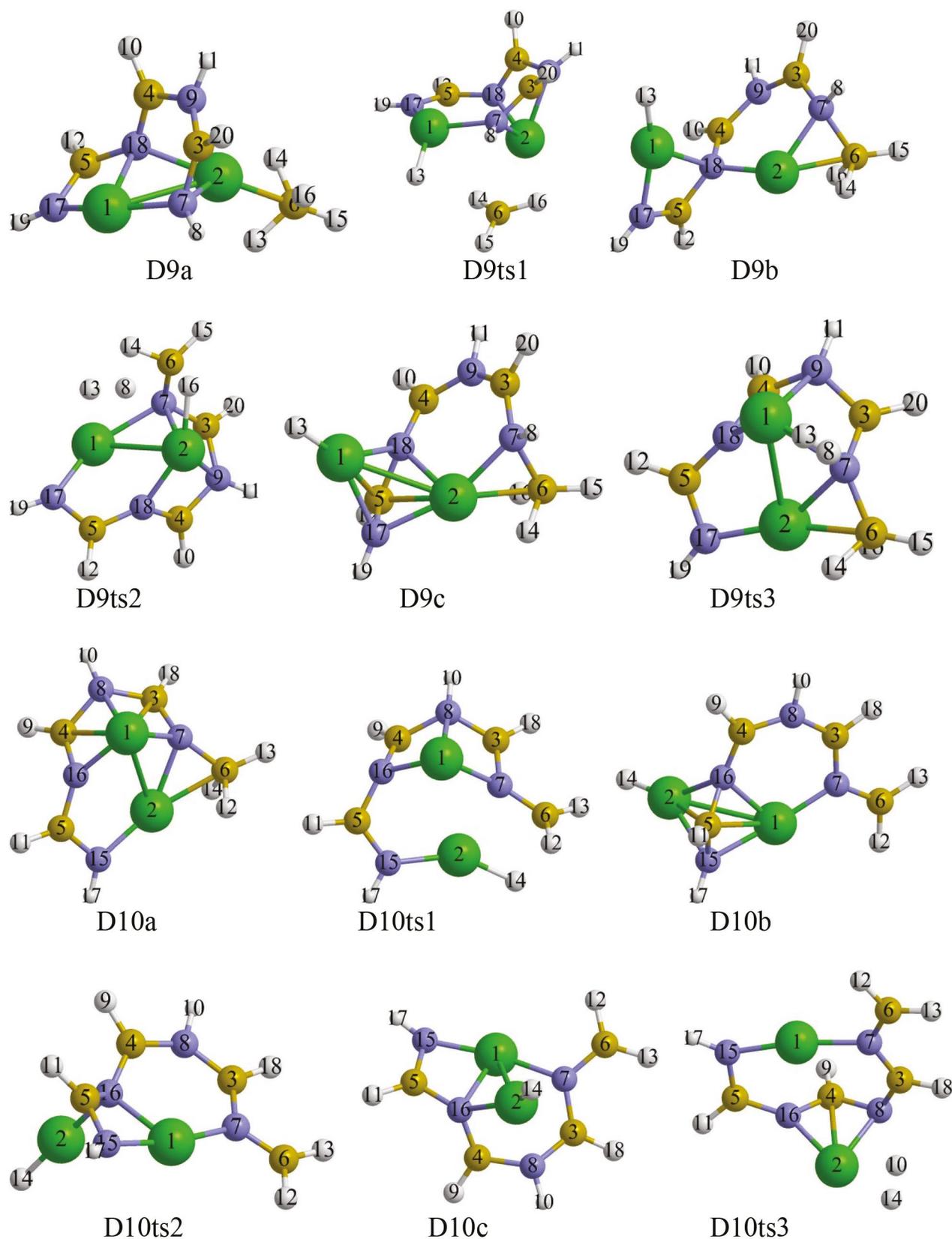


Рис. 4. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении от восьми до десяти молекул H_2 .

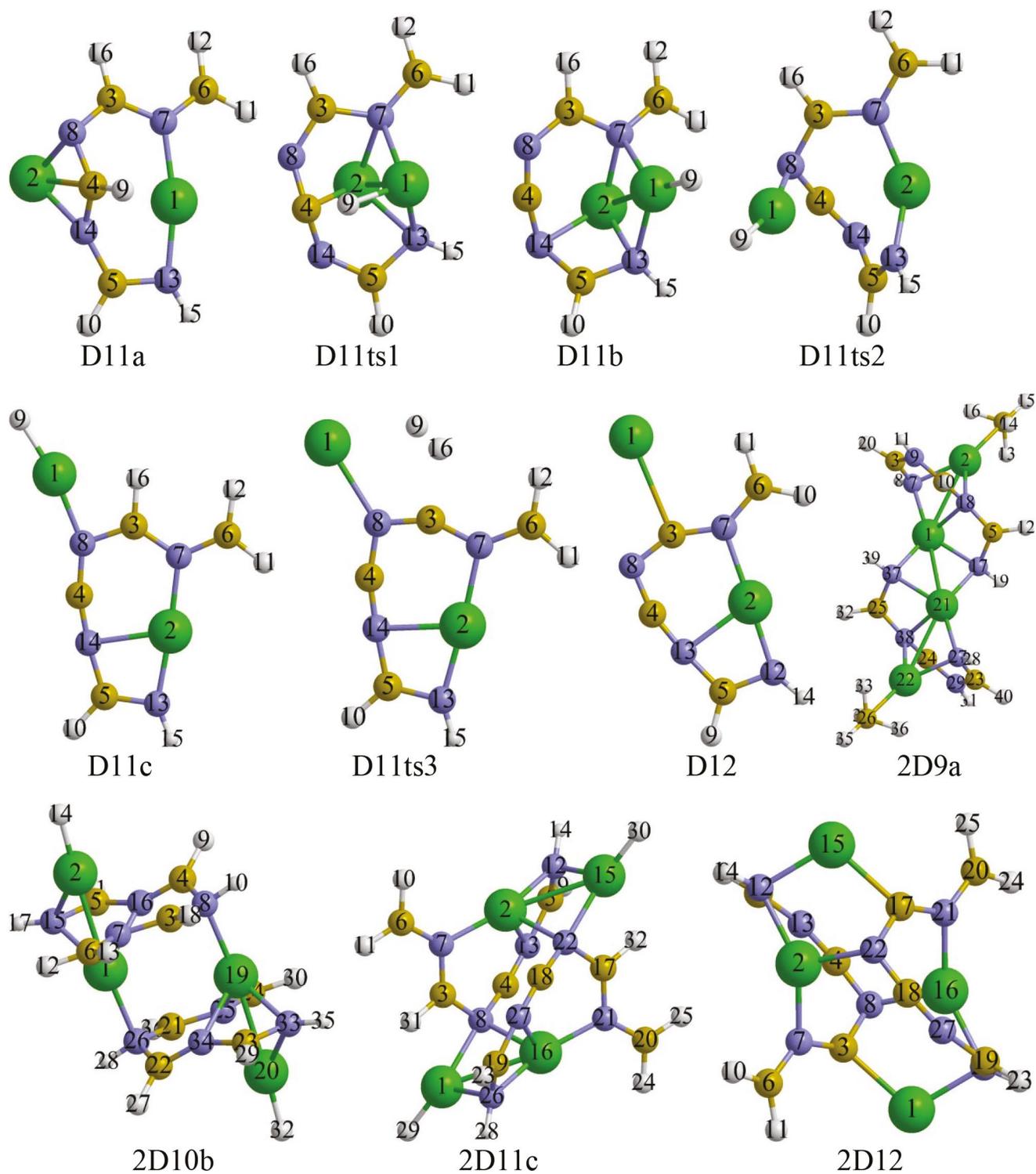


Рис. 6. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$, возникающие при удалении одиннадцати и двенадцати молекул H_2 , и комплексы, возникающие при объединении структур D9–D12.

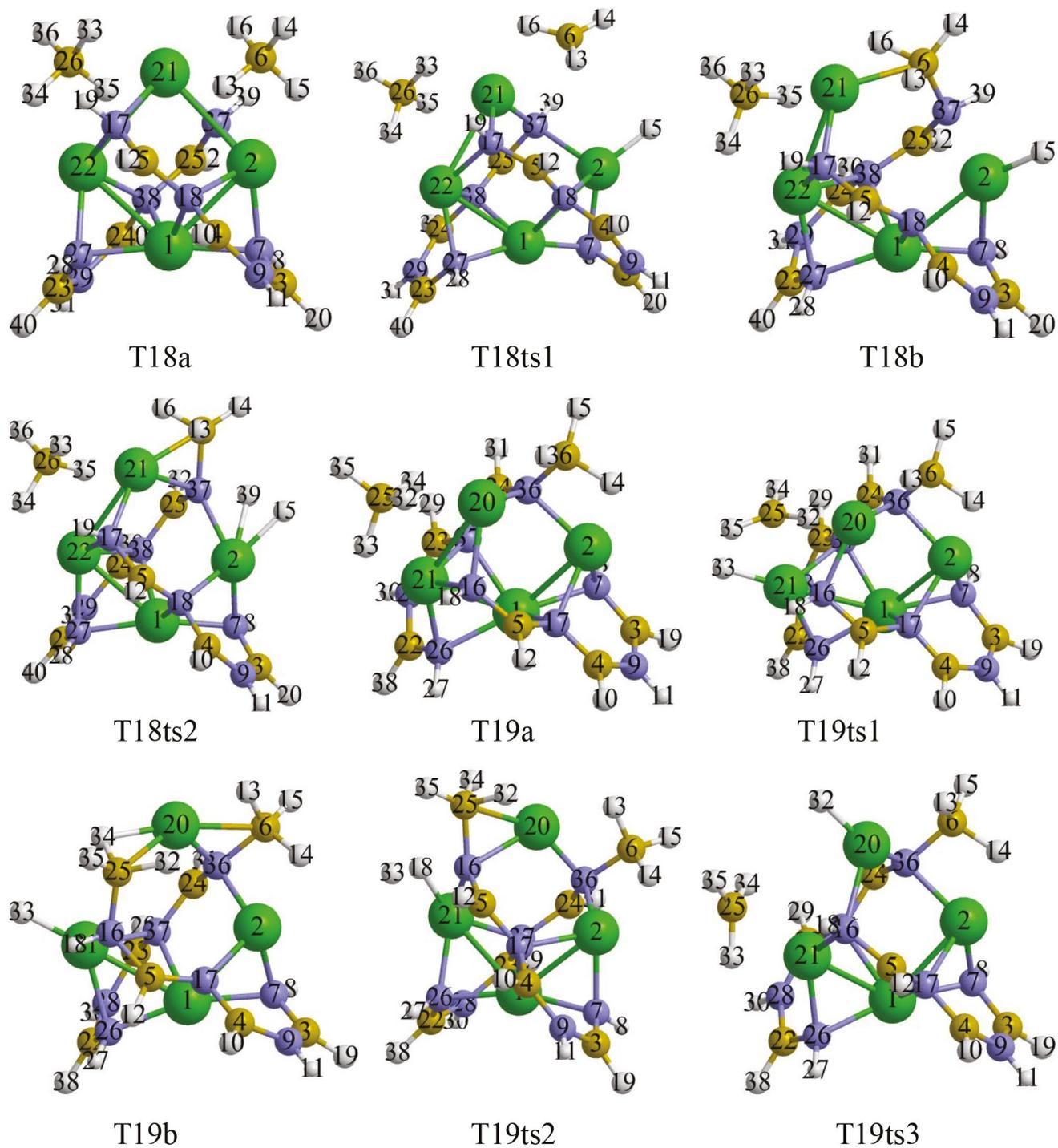


Рис. 7. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_4$, возникающие при удалении от восемнадцати до девятнадцати молекул H_2 .

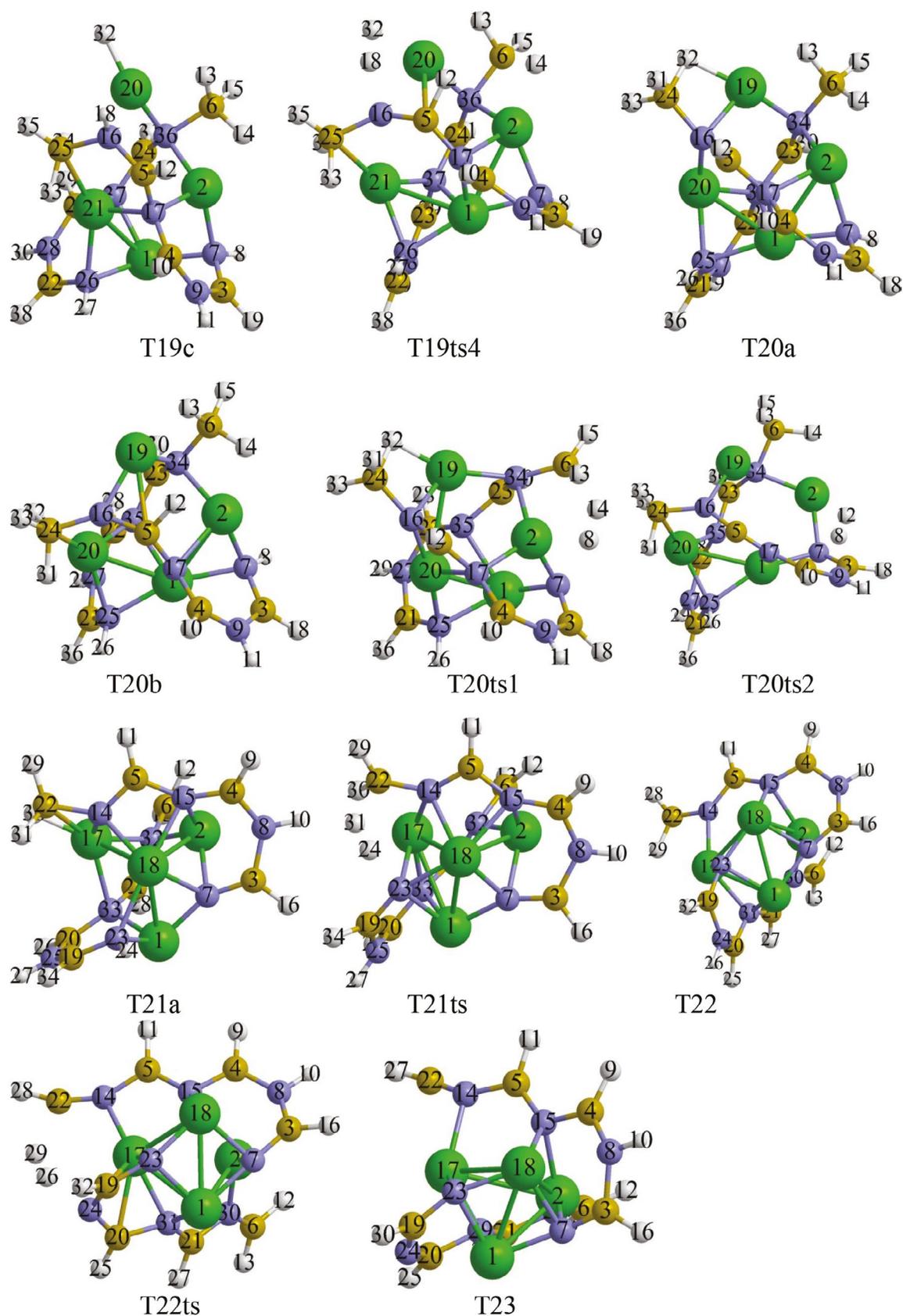


Рис. 8. Конфигурации системы $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_4$, возникающие при удалении от девятнадцати до двадцати трех молекул H_2 .

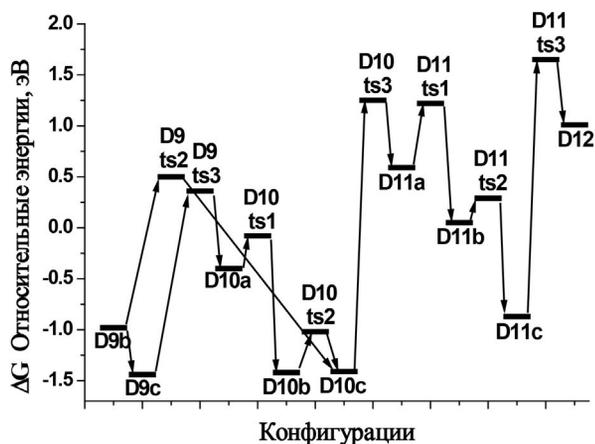


Рис. 5. Энергии Гиббса для конфигураций системы $Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$, возникающих при удалении от девяти до двенадцати (D9–D12) молекул H_2 .

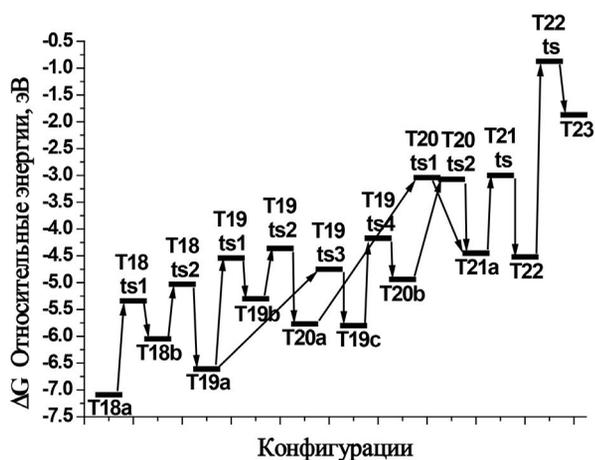


Рис. 9. Энергии Гиббса для конфигураций системы $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_4$, возникающих при удалении от восемнадцати до двадцати трех молекул H_2 .

при объединении комплексов D9a и способного отщеплять H_2 с выделением энергии.

Как и в предыдущих сериях, в качестве начала отсчета использованы $E(D0)$, относительные энергии определяли следующим образом:

$$\Delta E(Tn) = E(Tn) + nE(H_2) - 2E(D0). \quad (2)$$

Механизм дегидрирования здесь оказывается примерно таким же, как в ряде рассмотренных ранее вариантов. На первом шаге анион H^- переходит из $B^6H_4^-$ на Mg^2 , фрагмент B^6H_3 объединяется с $N^{37}H$ (T18ts1–T18b), а затем связанные с N и Mg атомы H^{15} и H^{39} формируют H_2 (T18ts2–T19a). Аналогичным образом T19a трансформируется через T19ts1 в T19b с фрагментом $Mg^{21}H^{33}$, а далее в T20a через T19ts2 (рис. 7, 9). Кроме того, T19a может преобразовыв-

ваться в T20b через T19ts3, T19c и T19ts4 (передача H^{32} от $B^{25}H^4$ на Mg^2 , формирование связи $B^{25}-N^{16}$ и отрыв $H^{18}-H^{32}$). Далее T20a и T20b при отщеплении H_2 могут переходить в одну и ту же структуру T21a, а затем в T22 и T23 (рис. 7–9). При этом наблюдается рост как величин барьеров, так и относительных энергий Гиббса промежуточных структур, сначала умеренный, а после T22 значительный.

Величины ΔH в этом ряду тоже растут, и на уровне T23 затраты энергии на извлечение H_2 превышают его теплоту сгорания (табл. 2). Таким образом, и в этом варианте дегидрирование диаммиаката борогидрида магния целесообразно проводить до уровня 12.5 мас. % H_2 . В рамках аналогичного подхода на основе результатов [31] для триаммиаката соответствующий предел получается немного выше (13.4 мас. %), но из-за необходимости конструирования более сложной и тяжелой установки, препятствующей выделению аммиака при термоллизе триаммиаката, это преимущество может быть потеряно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для извлечения водорода из диаммиаката борогидрида магния требуется предварительный нагрев, связанный с необходимостью преодоления энергетических барьеров величиной до 1.5 эВ. Первый этап дегидрирования (до ~10–11 мас. %) может идти с выделением энергии, но для более высокой степени конверсии потребуются увеличивающиеся энергозатраты, превышающие теплоту сгорания H_2 при извлечении >12.5 мас. %, поэтому дальнейшее дегидрирование этого соединения может оказаться нецелесообразным с энергетической точки зрения.

Необходимо добавить, что в данной работе рассмотрен только мономолекулярный вариант дегидрирования, который не требует столкновения молекул при определенной ориентации и поэтому является наиболее быстрым, если накопленной энергии достаточно для преодоления очередного барьера. Однако при медленном нагреве система может находиться на очередном этапе достаточно долго для того, чтобы мог реализоваться вариант столкновения уже имеющихся фрагментов, приводящий к дегидрированию с таким барьером, который может быть преодолен при достигнутом уровне энергии. Из этого следует, что в зависимости от скорости нагрева могут возникать разные каналы дегидрирования. К сожалению, поиск таких вариантов является крайне трудоемкой задачей, поскольку связан с большим количеством разных вариантов столкновения, возникающих в процессе

дегидрирования фрагментов, и выходит за рамки данной работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на ВЦ ФИЦПХФ и МХ РАН по теме государственного задания, № Темкарты 124013000692-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schlapbach L., Züttel A. et al. // Nature. 2001. V. 414. P. 353.*
<https://doi.org/10.1038/35104634>
- Züttel A. et al. // Mater. Today. 2003. V. 6. P. 24.*
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2)
- Семенов К.Н., Шилкин С.П., Полякова В.Б. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 4. С. 735.*
- Коноплев В.Н., Силина Т.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 1125.*
- Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Семенов К.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 2641.*
- Кравченко О.В., Хафизова Г.М., Бурдина К.П. и др. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. С. 6.*
- Yang Y., Liu Y., Zhang Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 585. P. 674.*
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.208>
- Orimo S.-I., Nakamori Y., Eliseo J.R. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4111.*
<https://doi.org/10.1021/cr0501846>
- Satyapal S., Petrovic J., Read C. et al. // Catal. Today. 2007. V. 120. P. 246.*
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.022>
- Lu J., Fang Z.Z., Sohn H.Y. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 8749.*
<https://doi.org/10.1021/ic060836o>
- Zavorotynska O., El-Kharbachi A., Deledda S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 14387.*
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.015>
- Klyukin I.N., Vlasova Y.N., Novikov A.S. et al. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 464.*
<https://doi.org/10.3390/sym13030464>
- Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Polyhedron. 2020. V. 187. P. 114682.*
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682>
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. С. 767.*
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. С. 305.*
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 190.*
- Solovev M.V., Chashchikhin O.V., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 377. P. 93.*
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.090>
- Soloveichik G., Her J.-H., Stephens P.W. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290.*
<https://doi.org/10.1021/ic7023633>
- Guo Y., Wu H., Zhou W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 4690.*
<https://doi.org/10.1021/ja1105893>
- Yang Y.J., Gao M.X., Liu Y.F. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 10733.*
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.068>
- Yang Y., Liu Y., Li Y. et al. // Chem. Asian J. 2013. V. 8. P. 476.*
<https://doi.org/10.1002/asia.201200970>
- Yang Y., Liu Y., Li Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 16326.*
<https://doi.org/10.1021/jp404424m>
- Jepsen L.H., Ley M.B., Filinchuk Y. et al. // Chem-Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 1452.*
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500029>
- Paskevicius M., Jepsen L.H., Schouwink P. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1565.*
<https://doi.org/10.1039/c6cs00705h>
- Yan Y., Dononelli W., Jorgensen M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 9204.*
<https://doi.org/10.1039/d0cp00158a>
- Chen X., Yu X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 11900.*
<https://doi.org/10.1021/jp301986k>
- Yuan P.-F., Wang F., Sun Q. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 2836.*
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.075>
- Wang K., Zhang J.-G., Lang X.-Q. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 7015.*
<https://doi.org/10.1039/C5CP06808H>
- Chen X., Li R., Xia G. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 31027.*
<https://doi.org/10.1039/c7ra05322c>
- Chen X., Zou W., Li R. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 4241.*
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00455>
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. С. 1425.*
- Becke A.D. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.*
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
- Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5612.*
- Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
<https://doi.org/10.1063/1.464906>

QUANTUM–CHEMICAL SIMULATION OF MOLECULAR HYDROGEN ABSTRACTION FROM MAGNESIUM BOROHYDRIDE DIAMMONIATE

**A. S. Zyubin^{a,*}, T. S. Zyubina^a, O. V. Kravchenko^a, M. V. Solov'ev^a, V. P. Vasiliev^a, A. A. Zaitsev^a,
A.V. Shikhovtsev^{a,b}, Yu. A. Dobrovolsky^{a,b}**

^b*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia*

Hydrogen energy center of AFK "Sistema", Chernogolovka, 142432 Russia

**e-mail: zyubin@icp.ac.ru*

Within the framework of the cluster approach using the 6–31G* basis set and the hybrid density functional (B3LYP), we modeled successive abstraction of H₂ from the complexes (Mg(BH₄)₂·2NH₃)₂ and (Mg(BH₄)₂·2NH₃)₄. It was found that the initial stage of dehydrogenation needs overcoming energy barriers ~ 1.5–1.2 eV, which requires preheating, then the process can go on with energy release until about 10 wt % of H₂ is extracted, for a higher degree of conversion, additional energy costs exceeding the combustion heat of H₂ will be required when extracting more than 12.5 wt % of H₂. Therefore, further dehydrogenation of this compound may turn out to be inexpedient from the energy point of view.

Keywords: hydrogen sources, magnesium borohydride ammoniates, cluster modeling, density functional theory

УДК 544.31+53.096

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

© 2024 г. П. Г. Гагарин^{a, *}, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^a, Г. Е. Никифорова^a, К. С. Гавричев^a

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

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

Поступила в редакцию 25.01.2024 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 15.02.2024 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита в интервале температур 7–1865 К. Полученные температурные зависимости теплоемкости согласованы на основании данных адиабатической калориметрии. По сглаженным значениям рассчитаны термодинамические функции (энтропия, изменение энтальпии, приведенная энергия Гиббса) в области 0–1865 К. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции изучено термическое расширение в области 300–1200 К и вычислен коэффициент термического расширения $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Ключевые слова: гексаалюминат, магнетоплюмбит, теплоемкость, термодинамика, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X24060089, EDN: XTGLKG

ВВЕДЕНИЕ

Гексаалюминаты РЗЭ-магния со структурой магнетоплюмбита, $\text{RE}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, перспективны для использования в качестве компонентов термобарьерных покрытий, защищающих ответственные детали турбинных установок от воздействия высоких температур и взаимодействия с веществами в газовом и конденсированном состояниях. Одним из основных факторов, определяющих перспективность термобарьерных материалов, является низкая теплопроводность, благодаря которой можно повысить температуру газов в камере сгорания, увеличив таким образом эффективность установки. Гексаалюминаты со структурой магнетоплюмбита имеют теплопроводность почти на 20% меньшую, чем применяемый стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония YSZ [1].

В литературе указано, что это связано с особенностями структуры гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита, в которой чередуются слои шпинели MgAl_2O_4 и оксидные слои [2]. Соединения состава $\text{RE}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ обладают комплексом теплофизических и механических свойств, необходимых для создания термобарьерных покрытий [3–7]. Эффекты, характерные для спекания керамики, у покрытий из $\text{RE}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ не обнаружены вплоть до температуры 1873 К [4]. Механиче-

ские свойства гексаалюминатов Mg-РЗЭ также показывают их перспективность при создании защитных покрытий [2, 4, 8]. Известно, что на поверхности сплава, наносимого на поверхность турбинных лопаток (MCrAlY ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{NiCo}$)), образуется тонкий слой оксида алюминия [3, 9], поэтому при использовании в качестве защитного слоя гексаалюмината магния-лантана, термическое расширение которого [1, 4, 10, 11] сопоставимо с Al_2O_3 [12], не возникает существенных механических напряжений. В работе [13] проведено сравнительное изучение термического расширения свеженанесенных методом плазменного напыления $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и YSZ, в котором установлено, что на кривой относительного удлинения $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ имеются две ступени после участка линейного расширения (0.93% в интервале температур 1132–1246 К и 0.22% в диапазоне 1392–1438 К). Первый эффект авторы связали с кристаллизацией образовавшейся при напылении аморфной фазы, а второй – с фазовым переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, о чем сообщалось в [3, 12].

В литературе описаны различные варианты синтеза гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита [14–16], однако в основном были использованы метод спекания оксидов с промежуточной гомогенизацией и финальным отжигом при высоких температурах [17] и осаждение из водных растворов с последующим отжигом осадка [11].

Информации по экспериментальному изучению теплоемкости гексаалюмината магния-лантана со структурой магнетоплюмбита в области низких температур в литературе не найдено. Результаты изучения высокотемпературной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии [18] свидетельствуют об отсутствии превращений в области 317–1817 К. Кроме того, имеются оценочные значения теплоемкости в области температур 298–1817 К, полученные в результате моделирования [3, 18, 19].

Результаты исследования термического расширения $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, представленные в работах [1, 4, 10, 11, 17, 20], показывают, что величина КТР лежит в интервале $7.73 \times 10^{-6} - 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 298–1773 К.

Цель настоящей работы – измерение теплоемкости $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в широком температурном диапазоне и расчет термодинамических функций в интервале 0–1865 К, а также изучение термического расширения методами высокотемпературной рентгеновской дифракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ синтезировали методом обратного осаждения [21, 22], для этого готовили водные растворы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., 99.9 мас. %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., РусХим) и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %, РЕАХИМ). Исходные растворы со стехиометрическим соотношением металлов медленно приливали в водный раствор аммиака при интенсивном перемешивании. Полученный осадок гидроксидов сушили и ступенчато нагревали. На последней стадии образец отжигали при 1973 К в течение 6 ч. Ранее этот метод получения $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ успешно использовали в работе [18] при изучении высокотемпературной теплоемкости.

Идентификацию образца проводили методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и элементным анализом. Структура синтезированного образца и отсутствие в нем примесных фаз определены с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, детектор Lynxeye, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Результаты исследования обрабатывали программой BrukerEVA с использованием базы данных ICDD PDF-2. Кристаллографические параметры были рассчитаны методом полнопрофильного анализа с помощью программного обеспечения TOPAS 4.2.

Морфологию образцов и их чистоту исследовали с помощью электронного микроскопа Tescan Amber

с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультра-высоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 2 кВ. В качестве детектора использовали BSE-детектор. Для определения состава поверхности применяли EDX-спектрометр при ускоряющем напряжении до 20 кВ.

Измерение теплоемкости проводили методами релаксационной (PPMS-9, Quantum Design Inc.), адиабатической (БКТ-3 с блоком Аксамит-9, ИП Малышев) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 404F1 Pegasus, Netzsch). Перед этим точность определения теплоемкости проверяли измерением теплоемкости стандартных веществ (медь, бензойная кислота и корунд). Сглаживание экспериментальных значений и расчет термодинамических функций проводили с использованием опубликованного программного комплекса CpFit [23, 24].

Изучение термического расширения $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ выполнено методом высокотемпературной рентгеновской дифракции на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 (излучение CuK_α , Ni-фильтр, детектор LynxEye), оборудованном высокотемпературной камерой НТК 1200N, в интервале углов $10^\circ - 65^\circ [2\theta]$ с шагом $0.02^\circ [2\theta]$ и временем в шаге 0.35–0.4 с. Высокотемпературную съемку проводили в интервале 298–1173 К с шагом по температуре 150 К, скоростью нагрева 10 К/мин и выдержкой образца перед съемкой 15 мин на каждом шаге. Кристаллографические параметры изучаемых соединений были рассчитаны методом полнопрофильного анализа с помощью программного обеспечения TOPAS 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, дифрактограмма синтезированного образца $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, полученная при комнатной температуре, соответствовала структуре магнетоплюмбита с пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ (рис. 1). Рассчитанные параметры элементарной ячейки удовлетворительно согласуются с литературными данными (табл. 1).

Анализ изображения поверхности образца, полученного методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа TESCAN Amber (рис. 2), показал, что частицы гексаалюмината Mg-La имеют размер >200 нм, вследствие чего полученные в настоящей работе термодинамические величины не требуют коррекции за счет размерного фактора.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образца $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита

Параметры элементарной ячейки			Литература
$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
5.5909(2)	21.974(1)	594.86(4)	наст. работа [14]* [15] [16]
5.5893–5.6181	21.9038–21.9988	593.57–601.33	
5.595	22.01	596.69	
5.589	22.02	595.68	

*В [14] приведены параметры для образцов, полученных разными методами.

Таблица 2. Массы образцов и температурные интервалы измерения теплоемкости различными калориметрическими методами

Тип калориметрии	Масса образца, г	Число экспериментальных точек	Интервал измерений, К
РК	0.01472	75	7.28–40.68
АК	0.60277	180	23.40–347.94
ДСК	0.03661	156	315–1865

По данным EDX-спектроскопии (рис. S1, S2) (25 определений) вычислено среднее отношение металлов в образце, которое составляет (ат. %) $\text{La} : \text{Mg} : \text{Al} = (3.76 \pm 0.95) : (3.04 \pm 0.22) : (34.34 \pm 1.51)$, что совпадает в пределах ошибки определения со стехиометрическим отношением (ат. %) $3.125 : 3.125 : 34.375$ (1 : 1 : 11). Картирование поверхности образца по элементам подтвердило его гомогенность (рис. S3a–S3e).

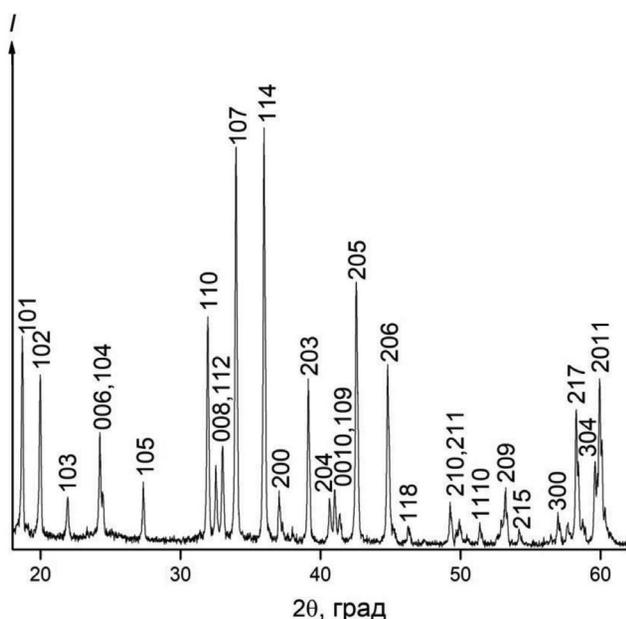
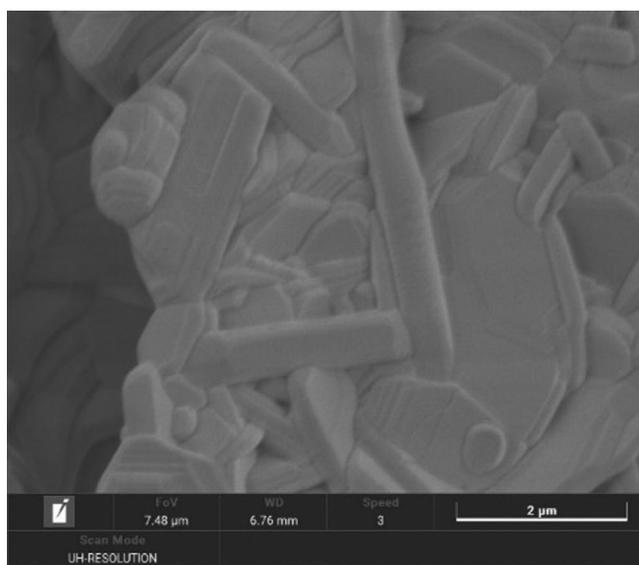
Молекулярная масса $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, необходимая для расчета термодинамических функций (М.м. =

763.9951 г/моль), рассчитана исходя из стандартных атомных масс элементов, приведенных в [25].

Термодинамические свойства

Теплоемкость $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ измерена методами релаксационной (РК), адиабатической (АК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Массы измеренных разными методами образцов, количество экспериментальных точек и температурные диапазоны измерений приведены в табл. 2.

Экспериментальные величины изобарной теплоемкости $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ приведены в табл. S1–S3. Полученные температурные зависимости теплоем-

**Рис. 1.** Дифрактограмма образца $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$.**Рис. 2.** Морфология поверхности $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ после отжига при 973 К.

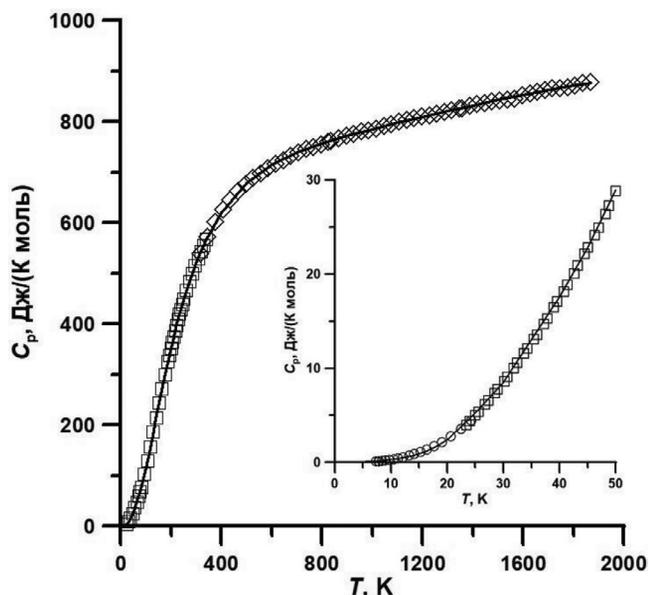


Рис. 3. Согласованные зависимости теплоемкости $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, определенные методами релаксационной (\circ), адиабатической (\square) и дифференциальной сканирующей калориметрии (\diamond).

кости согласованы, принимая данные, полученные адиабатической калориметрией, за опорные, поскольку релаксационная и дифференциальная сканирующая калориметрии являются относительными методами и могут характеризоваться систематической ошибкой. Аномалий теплоемкости, которые могли бы свидетельствовать о протекании структурных превращений, не обнаружено во всем изученном интервале температур (рис. 3).

Данные по теплоемкости <13.5 К аппроксимированы с помощью уравнения:

$$C_p(T) = aT^3 + bT. \quad (1)$$

Температурная зависимость теплоемкости <13.5 К описана с помощью линейной комбинации функций Эйнштейна с использованием программы CpFit [23, 24]:

$$C_p(T) = 3R \sum a_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2], \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, a_i и θ_i – варьируемые параметры.

Значения коэффициентов уравнений (1) и (2) приведены в табл. S4. Относительные отклонения экспериментальных значений теплоемкости от сглаживающей кривой ($\delta C_{p,m}$, %) приведены на рис. S4.

Согласованные значения теплоемкости сглажены, и на их основе рассчитаны термодинамические функции (энтропия $\Delta S^\circ(T)$, изменение энталь-

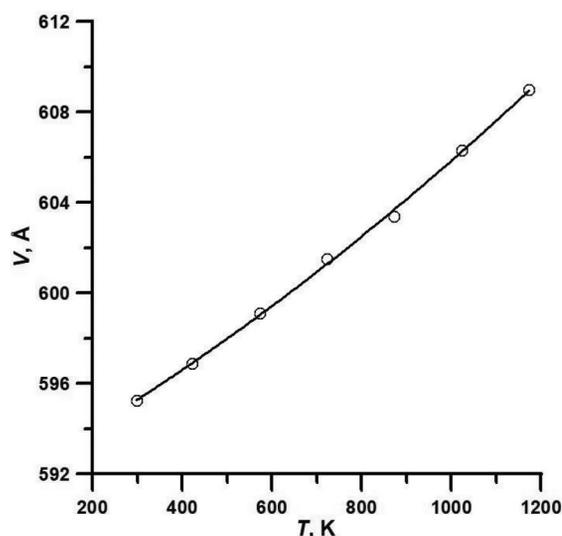
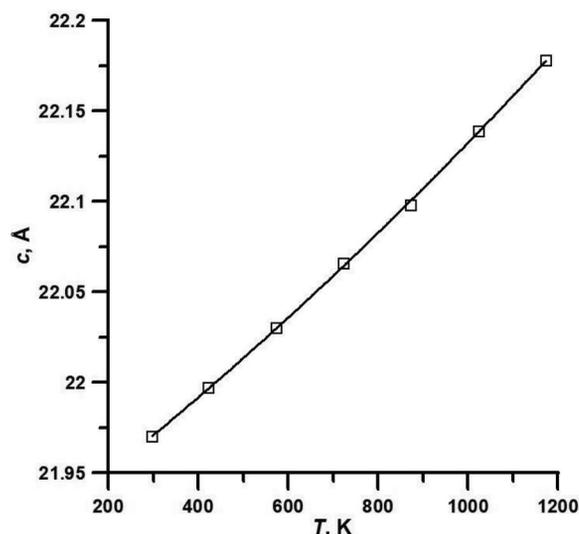
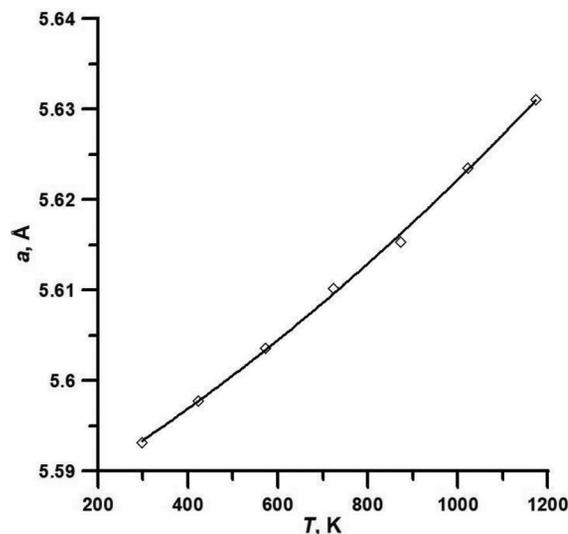


Рис. 4. Изменение параметров элементарной ячейки (a , c , V) $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в интервале 298–1173 К.

Таблица 3. Термодинамические функции $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (М.м. = 763.998 г/моль)

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$\Phi^{\text{oa}}(T)$, Дж/(К моль)
1	0.01075	0.005323	0.01061	0.005287
2	0.02284	0.02196	0.02166	0.01068
3	0.03756	0.05188	0.03359	0.01630
4	0.05626	0.09841	0.04685	0.02225
5	0.08025	0.1662	0.06187	0.02864
6	0.1108	0.2611	0.07910	0.03558
7	0.1494	0.3905	0.09897	0.04318
8	0.1972	0.5630	0.1219	0.05155
9	0.2556	0.7884	0.1484	0.06081
10	0.3259	1.078	0.1789	0.07106
11	0.4094	1.444	0.2137	0.08241
12	0.5075	1.902	0.2534	0.09497
13	0.6214	2.465	0.2985	0.1089
14	0.7602	3.152	0.3493	0.1242
16	1.141	5.029	0.4741	0.1598
18	1.687	7.827	0.6382	0.2034
20	2.418	11.90	0.8522	0.2571
30	8.498	63.47	2.860	0.7446
40	17.59	191.8	6.489	1.694
50	28.91	422.6	11.59	3.141
60	42.00	775.7	17.99	5.066
70	57.00	1269	25.57	7.440
80	74.22	1923	34.28	10.24
90	93.77	2761	44.13	13.45
100	115.4	3805	55.11	17.05
110	138.6	5074	67.19	21.05
120	162.9	6581	80.28	25.44
130	187.8	8334	94.30	30.19
140	212.8	10340	109.1	35.29
150	237.7	12590	124.7	40.73
160	262.2	15090	140.8	46.48
170	286.1	17830	157.4	52.51
180	309.3	20810	174.4	58.81
190	331.7	24020	191.7	65.35
200	353.3	27440	209.3	72.11
210	373.9	31080	227.0	79.06
220	393.7	34920	244.9	86.20
230	412.6	38950	262.8	93.49
240	430.6	43170	280.8	100.9
250	447.7	47560	298.7	108.5
260	463.9	52120	316.6	116.1
270	479.3	56830	334.4	123.9
280	494.0	61700	352.1	131.7
290	507.8	66710	369.6	139.6
298.15	518.6 ± 0.4^b	70890 ± 30	383.9 ± 0.2	146.1 ± 0.1
300	521.0	71850	387.1	147.6
310	533.4	77130	404.4	155.6

<i>T</i> , К	<i>C_p^o(T)</i> , Дж/(К моль)	<i>H^o(T)–H^o(0)</i> , Дж/моль	<i>S^o(T)</i> , Дж/(К моль)	<i>Φ^{oa}(T)</i> , Дж/(К моль)
320	545.2	82520	421.50	163.6
330	556.3	88030	438.4	171.7
340	566.9	93650	455.2	179.8
350	576.9	99360	471.8	187.9
400	619.6	129330	551.7	228.4
500	678.1	194460	696.8	307.9
600	714.7	264230	824.0	383.6
700	739.4	337000	936.1	454.7
800	757.7	411900	1036	521.2
900	772.6	488400	1126	583.5
1000	785.9	566400	1208	641.9
1100	798.3	645600	1284	696.9
1200	810.1	726000	1354	748.8
1300	821.6	807600	1419	797.8
1400	832.7	890300	1480	844.4
1500	843.3	974100	1538	888.8
1600	853.4	1059100	1593	931.1
1700	863.0	1144800	1645	971.6
1800	872.1	1231600	1695	1010
1865	877.6	1288422	1726	1035

Примечание. Курсивом выделены значения теплоемкости, полученные в результате экстраполяции уравнения (1) к абсолютному нулю.

^a $\Phi^o(T) = \Delta S^o(T) - [H^o(T) - H^o(0)]/T$.

^b соответствует стандартному отклонению.

Таблица 4. Коэффициенты уравнений, описывающих температурную зависимость параметров кристаллической решетки LaMgAl₁₁O₁₉

Кристаллографический параметр	Коэффициенты уравнения		<i>R</i> ²
	<i>q</i> ₀	<i>q</i> ₁ × 10 ⁵	
<i>a</i> , Å	5.5795	4.0766	0.9948
<i>c</i> , Å	21.897	25.7	0.9985
<i>V</i> , Å ³	590.28	1565.8	0.9964

пии $H^o(T) - H^o(0)$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi^o(T)$ в интервале температур 0–1865 К (табл. 3).

Данные по теплоемкости в области высоких температур (330–1865 К) также могут быть описаны с помощью уравнения Майера–Келли [26]:

$$C_p = 718.19 + 0.08929278 \times T - 20996704 \times T^{-2} \quad (3)$$

$(R^2 = 0.9998).$

При этом разброс экспериментальных точек относительно сглаженных по уравнению (3) значений не превышает 0.5% (рис. S5).

Уравнение (3) описывает теплоемкость в области высоких температур более достоверно по сравнению

с уравнением, приведенным в [18], поскольку оно получено после согласования данных ДСК с величинами, определенными адиабатической калориметрией. Хотя можно отметить, что отклонение данных по теплоемкости, рассчитанных по уравнению (3), от значений, приведенных в [18], не превышает систематических ошибок метода ДСК.

Термическое расширение

В результате изучения образца LaMgAl₁₁O₁₉ методом высокотемпературной рентгеновской дифракции при семи значениях температуры (рис. S6) рассчитаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки *a*, *c* и *V* гексаалюмината маг-

ния-лантана со структурой магнетоплюмбита, представленные на рис. 4 и в табл. S5.

Изменения параметров элементарной ячейки $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ удовлетворительно описываются линейным уравнением $a_T = q_0 + q_1 \times T$, коэффициенты которого приведены в (табл. 4).

На основе полученной температурной зависимости объема элементарной ячейки рассчитан коэффициент объемного термического расширения $\beta_{298} = 1/V(298 \text{ K}) \times (dV/dT) = 2.62 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Для поликристаллических образцов веществ с анизотропной структурой коэффициент линейного термического расширения можно оценить следующим образом: $\alpha_{298} \sim 1/3\beta_{298} = 8.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Полученное нами методом высокотемпературной рентгеновской дифракции значение КТР $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (8.73 K^{-1}) удовлетворительно согласуется с результатами дилатометрии ($7.73 \times 10^{-6} - 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1, 4, 10, 11]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения теплоемкости образца $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита в широком температурном диапазоне получены температурные зависимости термодинамических свойств в интервале 0–1865 К. На основании полученных данных сделан вывод об отсутствии фазовых превращений в изученном диапазоне температур. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определены характеристики термического расширения $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области 298–1173 К. Полученные результаты подтверждают перспективность использования этого соединения в качестве компонента термобарьерных материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи благодарны О.Н. Кондратьевой (ИОНХ РАН) за помощь в проведении математической обработки полученных данных по теплоемкости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00051.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu H., Wang C.-A., Zhang C. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 16273. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.064>
2. Iyi N., Takekawa S., Kimura S. // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 83. P. 8. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90048-0)
3. Gadow R., Lischka M. // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 151–152. P. 392. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01642-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01642-5)
4. Bansal N.P., Zhu D. // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. P. 2698. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.048>
5. Zhang Y., Wang Y., Jarligo M.O. et al. // *Opt. Lasers Eng.* 2008. V. 46. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.04.001>
6. Friedrich C., Gadow R., T. Schirmer T. // *J. Therm. Spray Technol.* 2001. V. 10. P. 592. <https://doi.org/10.1361/105996301770349105>
7. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. P. 319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.042>
8. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. et al. // *Philos. Mag.* 2009. V. 89. P. 553. <https://doi.org/10.1080/14786430802684126>
9. Lee K.N. 4.4.2. Protective coatings for gas turbine // <https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/gas-turbine-handbook/4-4-2.pdf>
10. Wang Y.-H., Ouyang J.-H., Liu Zh.-G. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 485. P. 734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.068>
11. Chen X., Gu L., Zou B. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. P. 2265. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.076>
12. Cao X.Q., Zhang Y.F., Zhang J.F. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 1979. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.023>
13. Chen X., Zhao Y., Fan X. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 3293. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.059>
14. Doležal V., Nádherný L., Rubešová K. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 11233. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.162>
15. Lefebvre D., Thery J., Vivien D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69(11). P. C-289. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07380.x>
16. Kahn A., Lejus A.M., Madsac M. et al. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. P. 6864. <https://doi.org/10.1063/1.328680>
17. Lu X., Yuan J., Xu M. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 28892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.050>
18. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2023. Т. 68(11). С. 1607. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602064>
19. Lu H., Wang C., Zhang C., Tong S. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. P. 1297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.030>

20. Friedrich C., Gadow R., Schirmer T. // Proc. of the 1st Int. Therm. Spray Conf. 2000. P. 1219.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2000p1219>
21. Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
22. Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63(12). С. 1583.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18120218>
23. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 16. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
24. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
25. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94(5). P. 573.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
26. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>

HEAT CAPACITY AND THERMAL EXPANSION OF LaMgAl₁₁O₁₉

P. G. Gagarin^{a,*}, A. V. Guskov^a, V. N. Guskov^a, G. E. Nikiforova^a, K. S. Gavrcihev^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS,
Leninsky pr. 31, Moscow, 119991, Russia

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

The heat capacity of LaMgAl₁₁O₁₉ with a magnetoplumbite structure was measured in the temperature range of 7–1865 K using relaxation, adiabatic and differential scanning calorimetries. Obtained temperature dependences of the heat capacity are consistent based on adiabatic calorimetry data. Thermodynamic functions (entropy, enthalpy change, reduced Gibbs energy) in the range 0–1865 K are calculated from fitted values. Thermal expansion in the range of 300–1200 K was studied by high-temperature X-ray diffraction and the coefficient of thermal expansion of LaMgAl₁₁O₁₉ was calculated.

Keywords: hexaaluminate, magnetoplumbite, heat capacity, thermodynamics, thermal expansion

УДК 544.014+544.016.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻

© 2024 г. А. В. Бурчаков^а, *, Е. О. Бурчакова^а^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Изучена квазичетырехкомпонентная система LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF, которая является стабильным пентатопом четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻. Осуществлено прогнозирование нон- и моновариантных равновесий в системе при помощи схемы моновариантных равновесий: в системе осуществляется эвтектическое равновесие $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$, которое подтверждено дифференциальным термическим анализом. Данная схема позволяет прогнозировать нон- и моновариантные равновесия на основе анализа ограничивающих систем. Выявлены состав и температура плавления смеси, отвечающей четырехкомпонентной эвтектике E[□] 438. На основе полученных данных построена компьютерная 3D-модель фазового комплекса системы в виде концентрационного пентатопа. Компьютерная модель наглядно демонстрирует фазовые превращения в системе. Выявлено строение пространственной фазовой диаграммы. В системе кристаллизующимися фазами являются фторид лития, три фазы непрерывных рядов твердых растворов: на основе фторидов калия и рубидия – K_xRb_{1-x}F, на основе хроматов калия и рубидия в α-полиморфной модификации – α-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO₄, на основе фторид-хроматов калия и рубидия в α-полиморфной модификации – α-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO₄.

Ключевые слова: физико-химический анализ, дифференциальный термический анализ, 3D-модель, непрерывный ряд твердых растворов, четырехкомпонентная эвтектика

DOI: 10.31857/S0044457X24060096, EDN: XTEESA

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое и экспериментальное изучение многокомпонентных солевых (МКС) систем является актуальной задачей современного материаловедения. В результате исследования фазовых равновесий в МКС получают составы, которые отвечают материалам функционального назначения, применяемым в химической промышленности, металлургии, теплоэнергетике, ядерной энергетике и т.д. [1–9]. Фазовые диаграммы являются инструментом для получения новых материалов и композиций из металлов, сплавов, полупроводников, сверхпроводников, огнеупорных и керамических материалов [10–15]. Применение компьютерного 3D-моделирования фазового комплекса МКС, прежде всего трех- и четырехкомпонентных, позволяет выявлять низкотемпературные составы, которые могут стать основой для получения функционального материала [16–19].

Цель работы – исследование фазового комплекса стабильного пентатопа LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–

RbF четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻, включающее изучение ее фазового комплекса методом дифференциального термического анализа (ДТА) и при помощи компьютерной 3D-модели.

ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF

Ранее в работе [20] было проведено теоретическое изучение четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻. В результате разбиения фазового комплекса получено древо фаз, имеющее линейное строение (рис. 1). Оно состоит из двух стабильных пентатопов, стабильного тетраэдра и двух стабильных секущих треугольников. Каждый элемент древа фаз является независимой физико-химической системой. На рис. 1 также указаны кристаллизующиеся фазы для каждого стабильного симплекса.

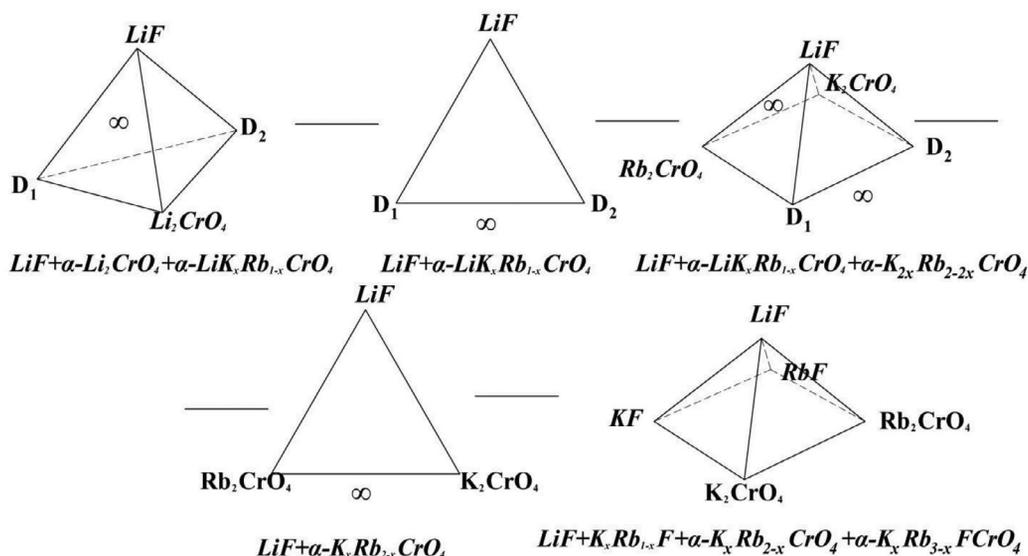


Рис. 1. Древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. D_1 – LiRbCrO_4 , D_2 – LiKCrO_4 . Кристаллизующиеся фазы спрогнозированы.

Теоретическое исследование фазового комплекса стабильного пентатопа $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ предполагает анализ элементов ограничения с целью прогнозирования фазовых равновесий в системе [21–26]. В двух ограничивающих системах: стабильных треугольниках $\text{LiF}-\text{KF}-\text{RbF}$ [27] и $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ [28] отсутствует неинвариантное равновесие, для них характерно образование непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) – $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$ и $\alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4$, в двух других стабильных треугольниках $\text{LiF}-\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ [29] и $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ [30] наблюдается эвтектическое и перитектическое равновесия и протекают следующие реакции соответственно: $E\ 492$: $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KF} + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$; $E\ 465$: $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiRbF}_2 + \text{RbF} + \alpha\text{-Rb}_3\text{FCrO}_4$; $R\ 524$: $\text{L} + \alpha\text{-K}_3\text{FCrO}_4 \rightleftharpoons \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4 + \text{KF}$; $P\ 505$: $\text{L} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Rb}_3\text{FCrO}_4$. Фазовый комплекс трехкомпонентной взаимной системы $\text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ разбивается на два стабильных симплекса в форме прямоугольников по секущей $D\ 766-D\ 783$, в системе кристаллизуются фазы НРТР $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$, $\alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{FCrO}_4$ и $\alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4$ и реализуются моновариантные равновесия [31]. Развертка граневых элементов стабильного пентатопа представлена на рис. 2.

Анализ элементов ограничения показал, что в системе возможны следующие варианты фазовых равновесий.

1. Внутри наблюдаются два моновариантных фазовых равновесия по линиям $E\ 492-E\ 365$ и $R\ 524-P\ 505$.

2. Внутри наблюдаются два моновариантных фазовых равновесия по линиям $E\ 492-P\ 505$ и $R\ 524-E\ 365$.

И в первом, и во втором случае возможно образование точки минимума моновариантного фазового равновесия. Данный прогноз дается на основе анализа фазовых диаграмм систем – элементов ограничения (меньшей мерности), который показал, что в двойных системах $\text{KF}-\text{RbF}$ и $\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, а также в тройных системах $\text{KF}-\text{RbF}-\text{LiF}$ и $\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{LiF}$ наблюдается образование минимумов твердых растворов.

3. В системе образуется четверная эвтектика: $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{FCrO}_4$.

Для выбора правильного варианта составили схему моновариантных равновесий стабильного пентатопа (рис. 3) [32]. Курсивом на рисунке обозначены фазовые реакции для линий моновариантных фазовых равновесий. Каждая моновариантная линия имеет собственный набор участвующих фаз. Из этого следует, что реализуется в системе третий тип прогноза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в стабильном пентатопе проводили на установке ДТА в стандартном исполнении [33–36]. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при

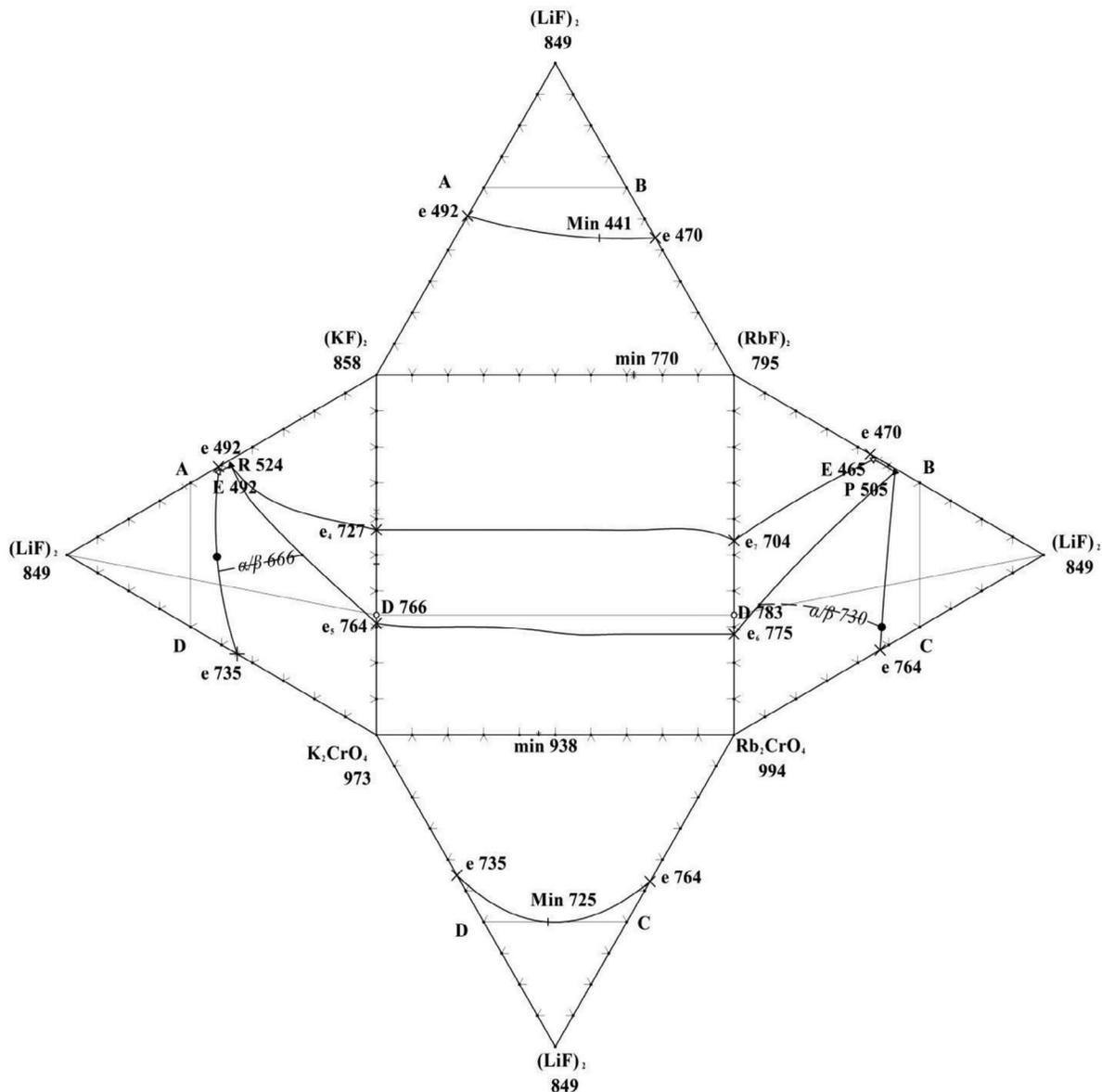


Рис. 2. Стабильный пентатоп LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF системы Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻.

LiF-KF-K ₂ CrO ₄	LiF-K ₂ CrO ₄ -Rb ₂ CrO ₄ -KF-RbF	LiF-RbF-Rb ₂ CrO ₄
<p>R 524: $L + K_3FCrO_4 \rightleftharpoons KF + a-K_2CrO_4$</p> <p>$L + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$</p>		<p>P 505: $L + a-Rb_2CrO_4 \rightleftharpoons LiF + Rb_3FCrO_4$</p> <p>$L + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 \rightleftharpoons LiF + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$</p>
<p>E 492: $L \rightleftharpoons LiF + KF + a-K_2CrO_4$</p> <p>$L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$</p>		<p>E 465: $L \rightleftharpoons LiRbF_2 + RbF + Rb_3FCrO_4$</p> <p>$L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + a-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$</p>
	<p>E □: $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + a-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$</p>	

Рис. 3. Схема моновариантных равновесий стабильного пентатопа LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF.

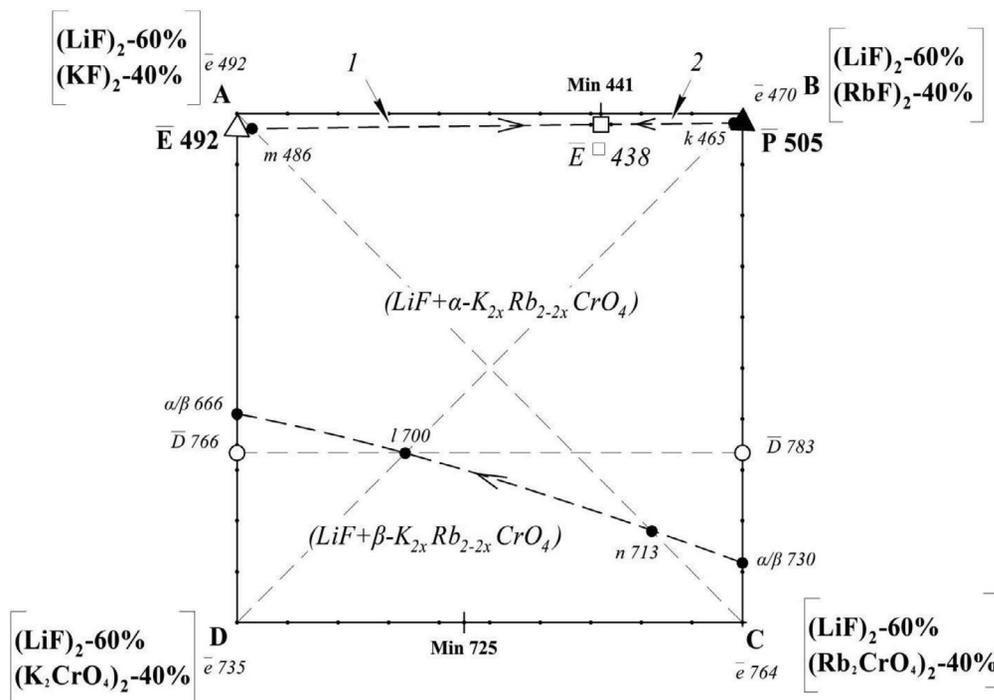


Рис. 4. Сечение $A-B-C-D$ стабильного пентагона $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ системы $\text{Li}, \text{K}, \text{Rb} \parallel \text{F}, \text{CrO}_4$. Цифрами обозначены поля первичной кристаллизации фаз: 1 – $(\text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F})$; 2 – $(\text{LiF} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4)$.

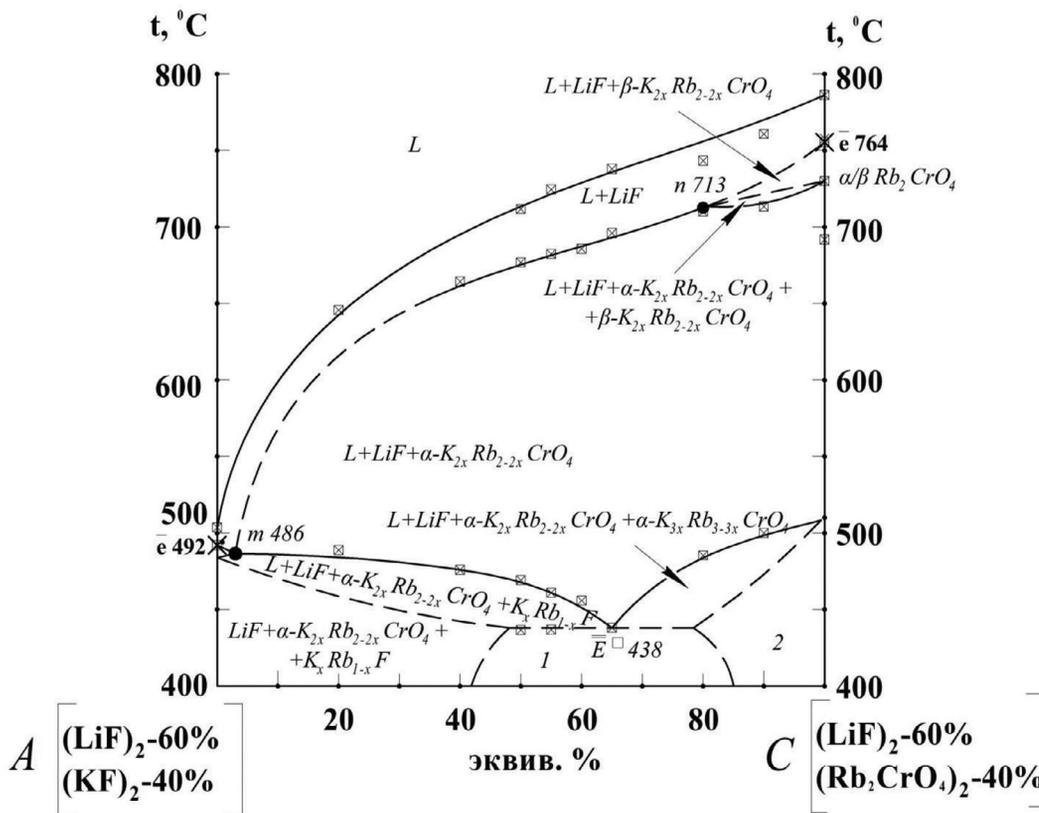
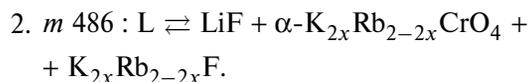
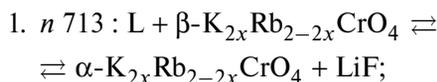


Рис. 5. $T-x$ -диаграмма разреза $A-C$ сечения $A-B-C-D$ в пентаgone $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$. Цифрами обозначены фазовые области: 1 – $\text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{CrO}_4$; 2 – $\text{LiF} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{CrO}_4$.

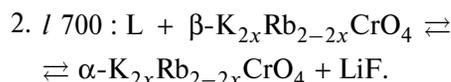
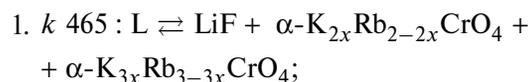
точности взвешивания образцов 0.5%. Для построения диаграмм использовали кривые охлаждения образцов составов из расплавов, полученных в атмосфере воздуха. В объеме кристаллизации фторида лития (рис. 2) выбрано и экспериментально изучено политермическое сечение $A[\text{LiF} - 50\%; \text{KF} - 50\%]-B[\text{LiF} - 50\%; \text{RbF} - 50\%]-C[\text{LiF} - 50\%; \text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 50\%]-D[\text{LiF} - 50\%; \text{K}_2\text{CrO}_4 - 50\%]$ (рис. 4).

В сечении $A-B-C-D$ экспериментально исследованы политермические разрезы $A[\text{LiF} - 60\%; \text{KF} - 40\%]-C[\text{LiF} - 60\%; \text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 40\%]$ и $B[\text{LiF} - 60\%; \text{RbF} - 40\%]-D[\text{LiF} - 60\%; \text{K}_2\text{CrO}_4 - 40\%]$, которые представлены на рис. 5 и 6 соответственно.

Из разреза $A-C$ (рис. 5) выявлены точки пересечения данного разреза с проекцией моновариантной линии $\bar{E} 492-\bar{P} 505$ и $\alpha/\beta 666-\alpha/\beta 730$:



Из разреза $B-D$ (рис. 6) выявлены точки пересечения данного разреза с проекцией моновариантной линии $\bar{E} 492-\bar{P} 505$ и $\alpha/\beta 666-\alpha/\beta 730$:



На рис. 4 в скобках обозначены поля вторичной кристаллизации фаз. Из разрезов $A-C$ и $B-D$ обнаружено, что фиксируется экзоэффект при одинаковой температуре 438°C в узком концентрационном диапазоне, что свидетельствует об эвтектическом равновесии. Из указанных разрезов выбрано направление на проекцию $\bar{E} 438$ четверной эвтектики $E^{\square} 438$.

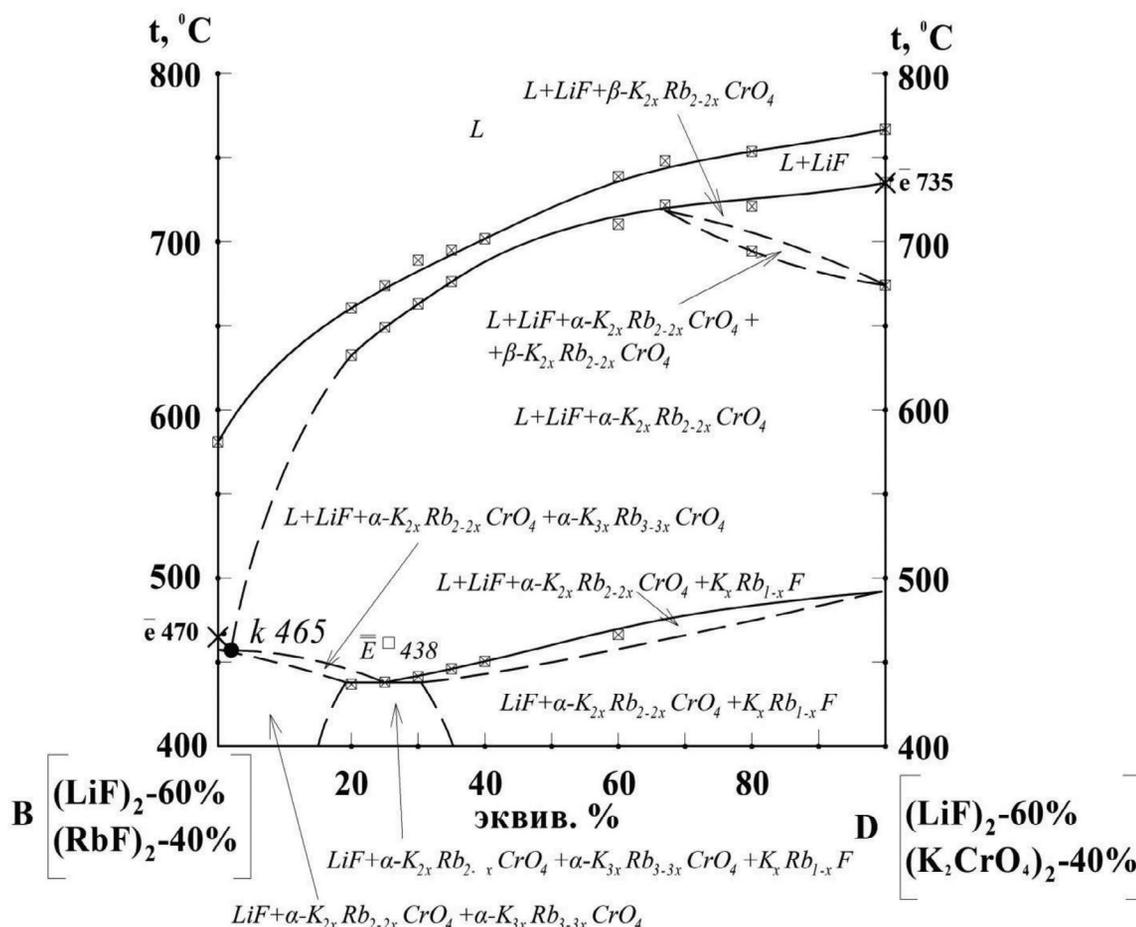


Рис. 6. $T-x$ -диаграмма разреза $B-D$ сечения $A-B-C-D$ в пентатопе $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$.

Для выявления состава четверной эвтектики $E^{\square} 438$ на основании проекционно-термографического метода [37] изучен политермический разрез $LiF-M$ [$KF - 26\%$; $RbF - 72\%$; $K_2CrO_4 - 2\%$], проходящий

через точку $\bar{E}^{\square} 438$. На рис. 7 представлена $T-x$ -диаграмма данного разреза. Из разреза выявлены состав и температура плавления четверной эвтектики $E^{\square} 438$: $LiF - 50\%$, $KF - 13\%$, $K_2CrO_4 - 1\%$, $RbF - 36\%$.

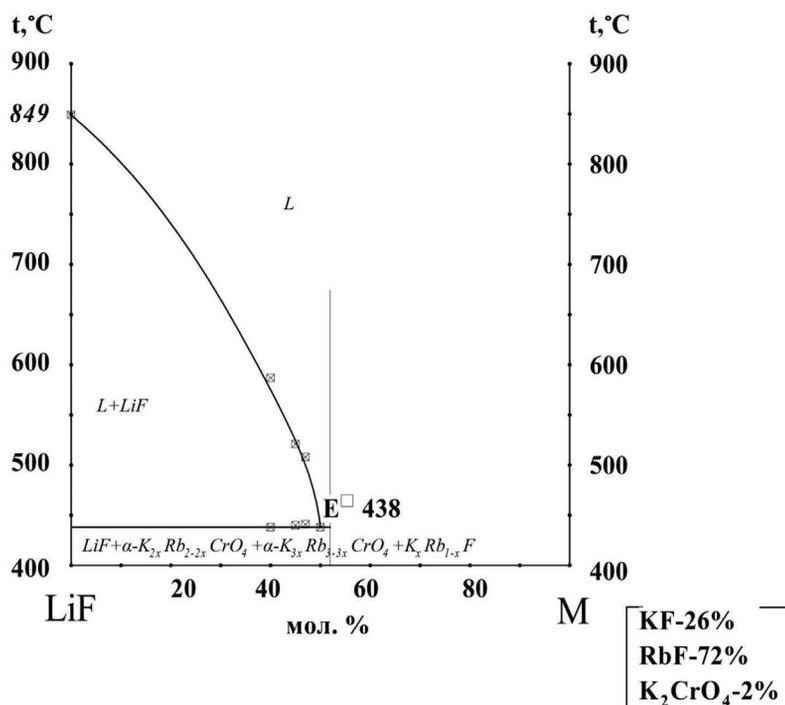


Рис. 7. $T-x$ -диаграмма разреза $LiF-M$ сечения $A-B-C-D$ в пентагопе $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$.

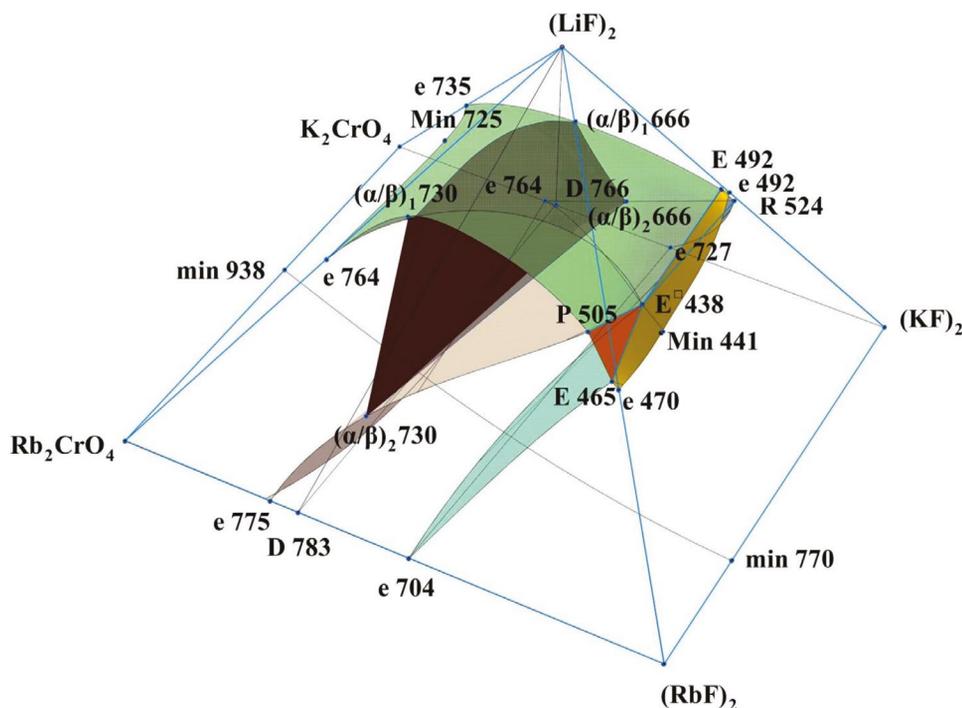


Рис. 8. Модель стабильного пентагопа $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K, Rb || F, CrO_4$.

Таблица 1. Характеристики фазовых процессов стабильного пентатопа LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF

Фазовая область	Число равновесных фаз	Степень свободы	Геометрические элементы модели
$L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$	5	0	Точка $E^{\square}438$
$L + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	4	1	Линия $R 524-E^{\square} 438$
$L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	4	1	Линия $E 492-E^{\square} 438$
$L + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 \rightleftharpoons LiF + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$	4	1	Линия $P 505-E^{\square} 438$
$L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$	4	1	Линия $E 465-E^{\square} 438$
$L \rightleftharpoons LiF + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	3	2	Поверхность $E^{\square} 438-P 505-(\alpha/\beta)_1 730-(\alpha/\beta)_1 666-E 492-E^{\square} 438$
$L \rightleftharpoons LiF + \beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	3	2	Поверхность $E 735-(\alpha/\beta)_1 666-(\alpha/\beta)_1 730-e 764-Min 725-e 735$
$L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	3	2	Поверхность $(\alpha/\beta)_2 730-P 505-E^{\square} 438-R 524-(\alpha/\beta)_2 666-(\alpha/\beta)_2 730$
$L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 + \beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	3	2	Поверхность $e 775-(\alpha/\beta)_2 730-(\alpha/\beta)_2 666-e 764-e 775$
$L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 + K_xRb_{1-x}F$	3	2	Поверхность $e 704-E 465-E^{\square} 438-R 524-e 727-e 704$
$L \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	3	2	Поверхность $R 524-E 492-E^{\square} 438-R 524$
$L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F$	3	2	Поверхность $e 492-E 492-E^{\square} 438-E 465-e 470-Min 441-e 492$
$L \rightleftharpoons LiF + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$	3	2	Поверхность $P 505-E^{\square} 438-E 465-P 505$
$L \rightleftharpoons LiF$	2	3	Локальный объем
$L \rightleftharpoons \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	2	3	Локальный объем
$L \rightleftharpoons \beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$	2	3	Локальный объем
$L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$	2	3	Локальный объем
$L \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F$	2	3	Локальный объем

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF

Для построения 3D-модели фазового комплекса стабильного пентатопа LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺, Rb⁺||F, CrO₄²⁻ по координатам фигуративных точек (двойные, тройные, четверные эвтектики и перитектики и т.д.) необходимо выполнить пересчет координат этих точек [38]. Поскольку в данном случае пространственная фазовая диаграмма представляет собой концентрационный пентатоп, для пересчета координат из барицентрических (состав фи-

гуративной точки) в декартовы координаты $Oxuz$ используем следующее уравнение:

$$(x_i \ y_i \ z_i) = (a_i \ b_i \ c_i \ d_i \ e_i) \times \begin{pmatrix} x_a & y_a & z_a \\ x_b & y_b & z_b \\ x_c & y_c & z_c \\ x_d & y_d & z_d \\ x_e & y_e & z_e \end{pmatrix} = (a_i \ b_i \ c_i \ d_i \ e_i) \times \begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix},$$

где $(x_i \ y_i \ z_i)$ – матрица декартовых координат фигуративной точки i ;

$(a_i \ b_i \ c_i \ d_i \ e_i)$ – матрица координат фигуративной точки i в барицентрической системе относительно вершин пентагопа. Она соответствуют эквивалентным долям компонентов пентагопа;

$$\begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix} \text{ – матрица декартовых координат}$$

для вершин точечных базисов. Предполагаем, что пентагоп представляет собой фигуру в форме квадратной пирамиды с длинами ребер, равными 100 ед. Кроме того, начало декартовой системы координат $Oxyz$ расположено в центре квадрата.

Экспериментальные данные по фазовым диаграммам ограничивающих систем и значение состава четверной эвтектики $E^{\square} 438$ позволили построить компьютерную 3D-модель фазового комплекса стабильного пентагопа $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ (рис. 8). Построение модели выполнено в программе КОМПАС 3D [39].

Компьютерная модель наглядно демонстрирует фазовые превращения в системах. Базовые геометрические элементы модели представлены в табл. 1. Фазовый комплекс представлен пятью полями кристаллизации: LiF , $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$, $\alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4$, $\beta\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4$, $\alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{FCrO}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено теоретическое исследование фазового комплекса стабильного пентагопа $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ на основе анализа элементов ограничения. В системе прогнозируется эвтектическое равновесие $L \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{FCrO}_4$ и образование непрерывных рядов твердых растворов между парами солей KF и RbF , K_2CrO_4 и Rb_2CrO_4 , K_3FCrO_4 и Rb_3FCrO_4 , что, по всей видимости, обусловлено изоструктурным строением веществ и близостью значений ионных радиусов атомов калия и рубидия. Прогноз формирования твердых растворов в фазовом комплексе пентагопа основан на том, что в системах меньшей мерности наблюдается образование данных фаз.

2. Методом дифференциального термического анализа изучен фазовый комплекс стабильного пентагопа $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ четырехком-

понентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Выявлены состав и температура плавления четверной эвтектики $E^{\square} 438$.

3. Построена 3D-модель фазового комплекса системы по данным элементов ограничения, которая позволяет оценить фазовые области первичной кристаллизации фаз. Получена математическая модель расчета декартовых координат фигуративных точек в стабильном пентагопе по значениям их концентраций (барицентрическим координатам).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. И.К. Гаркушину за научный вклад при написании настоящей работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. 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>
3. Dement'ev A.I., Rodyakina S.N., Kayumova D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1379. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100060>
4. Ohayon D., Inal S. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 36. P. 2001439. <https://doi.org/10.1002/adma.202001439>
5. Prabhu P., Lee J.M. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 12. P. 6700. <https://doi.org/10.1039/D0CS01041C>
6. Wang K., Dowling A.W. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2022. V. 36. P. 100728. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100728>
7. Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
8. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 8. P. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
9. Beom Y.Y., Atinafu D.G., Sungwoong Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127147>

10. *Коровин Н.В., Скундина А.М.* Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
11. *Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В., Сухаренко М.А.* Функциональные материалы. Самара: СамГТУ, 2015. Ч. 1. 387 с.
12. *Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertza D.* // *Calphad*. 2021. V. 72. P. 102234.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102234>
13. *Fedorov P.P., Popov A.A., Shubin Y.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 2018.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
14. *Sukharensko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 2030.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601143>
15. *Elokhov A.M., Kudryashova O.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1818.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600903>
16. *Луцык В.И.* Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
17. *Воробьева В.П.* Автореф. дис. ... док. хим. наук. Тюмень, 2012. 36 с.
18. *Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И.* // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 6. С. 798.
19. *Cheyne B., Bonnet C., Stankov M.* // *Calphad*. 2009. V. 33. № 2. P. 312.
20. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 952.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>
21. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981. Вып. 10. Ч. 1. С. 42.
22. Термические константы веществ. База данных. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.
<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
23. *Sangster J.M., Pelton A.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1987. V. 16. № 3. P. 509.
24. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Order online: www.ceramics.org.
25. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
26. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
27. *Sangster J.M., Pelton A.D.* // Special Report to the Phase Equilibria Program. Part D: The 60 Ternary Common-Ion Systems Involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I). 1987. P. 2.
28. *Сидоров А.А., Бурчаков А.В.* Фазовые равновесия в стабильном пентатопе $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--KI--LiKCrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbI}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K, Rb, I, CrO}_4$: выпускная квалификационная работа. Самара, 2019. 60 с.
29. *Бурчаков А.В., Тимошин Д.В., Егорова Е.М. и др.* // *Бутлеровские сообщения*. 2018. Т. 55. № 7. С. 37.
30. *Бурчаков А.В., Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М.* // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 11. С. 1511.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13110020>
31. *Мальшев Г.М., Рогожкина Д.Е., Бурчаков А.В.* // *Сб. тез. VI Междунар. молодежной науч. Конф. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019*. Екатеринбург, 2019. С. 735.
32. *Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н. и др.* // *Вестник Тверского гос. ун-та. Сер. Химия*. 2019. № 3. С. 31.
<https://doi.org/10.26456/vtchem2019.3.4>
33. *Альмяшев В.И., Гусаров В.В.* Термические методы анализа. СПб: ЛЭТИ. 1999. 40 с.
34. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
35. *Моценский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500. Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
36. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
37. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с.
38. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 952.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>
39. ООО "АСКОН — Системы проектирования" <https://kompas.ru/> (Дата обращения 14.10.2023).

**MODELING OF THE PHASE COMPLEX OF A STABLE PENTATOPE
LiF-K₂CrO₄-Rb₂CrO₄-KF-RbF OF THE FOUR-COMPONENT MUTUAL SYSTEM
Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻**

A. V. Burchakov^{a, *}, E. O. Burchakova^a

^aSamara State Technical University, Samara, 443100 Russia

*e-mail: turnik27@yandex.ru

The quasi-four-component system LiF–K₂CrO₄–Rb₂CrO₄–KF–RbF, which is a stable pentatope of the four-component mutual system Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻, is selected for study. The prediction of non-invariant and monovariant equilibria in the system was carried out using the crystallization scheme: the eutectic equilibrium $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$, is carried out in the system, which is confirmed by differential thermal analysis. The crystallization scheme makes it possible to predict non- and monovariant equilibria based on the analysis of faceting systems. The composition and melting point of the mixture corresponding to the four-component eutectic E[□] 438 were revealed. Based on the data obtained, a 3D computer model of the phase complex of the system in the form of a concentration pentatope is constructed. The computer model clearly demonstrates the phase transformations in the system. The structure of the spatial phase diagram is revealed. In the system, the crystallizing phases are lithium fluoride, three phases of continuous series of solid solutions: based on potassium and rubidium fluorides – K_xRb_{1-x}F, based on potassium and rubidium chromates in α -polymorphic modification – α -K_{2x}Rb_{2-2x}CrO₄, based on potassium and rubidium fluoride chromates in α -polymorphic modification – α -K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO₄.

Keywords: physico-chemical analysis, differential thermal analysis, 3D model, continuous series of solid solutions, four-component eutectic

УДК 541.123.3

**ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $Mg(ClO_3)_2$ –
[21% $ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \cdot NH_3$ + 11% $ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \cdot 2NH_3$ + 12%
 $NH_4H_2PO_4$ + 56% H_2O]– H_2O**

© 2024 г. Ш. Ш. Якубов^a, Д. О. Обиджонов^{a,*}, М. Ш. Адилова^b, Б. Х. Кучаров^a,
Б. С. Закиров^a

^aИнститут общей и неорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77-а, Ташкент, 100170 Узбекистан

^bТашкентский химико-технологический институт, ул. Наваи, 32, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: doniyor_obidjonov94@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 13.01.2024 г.

Изучена растворимость в разрезе сложной водной системы, состоящей из хлорэтилфосфонатов, фосфата аммония и хлората магния, в интервале температур от –66.8 до 12.4°С. Построена политермическая фазовая диаграмма, на которой разграничены поля кристаллизации льда, шести-, четырех-, двухводного хлората магния, препарата “Нажот”, состав которого [21% $ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \cdot NH_3$ + 11% $ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \cdot 2NH_3$ + 12% $NH_4H_2PO_4$ + 56% H_2O], и соединения – хлорэтилфосфонатмоноклората аммония NH_4ClO_3 , $ClCH_2CH_2HPO_3NH_4$. Состав соединения подтвержден методами химического и физико-химического анализа.

Ключевые слова: политерма, система, хлорат магния, препарат “Нажот”, температура, концентрация, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X24060104, EDN: XTDGBF

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач технологического процесса в хлопководстве в настоящее время является механизированная и качественная уборка хлопксырца в заморозный период, в осуществлении которой исключительно важную роль играет предуборочное химическое полноценное раскрытие коробочек и обезлиствление хлопчатника с помощью комплекснодействующих составов для стимулирования раскрытия коробочек и удаления листьев хлопчатника.

Среди многочисленных химических препаратов наиболее перспективными являются хлораты, содержащие неорганические соединения, которые являются малотоксичными и относительно быстро разлагаются в почве [1–3]. Для получения высоких урожаев хлопчатника с хорошими качествами применяется хлорат магния, содержащий физиологически активные вещества [4–7]. Известны некоторые работы, посвященные этой проблеме [8–13].

Наиболее перспективным, агрохимически и экономически целесообразным способом повышения эффективности и увеличения урожайности сельскохозяйственных культур, улучшения качества

сельскохозяйственной продукции является совместное применение дефолиантов с этиленпродуктами и минеральными удобрениями [14–17].

Настоящая работа является продолжением наших систематических исследований по взаимодействию хлората магния с препаратом “Нажот”. Наличие в составе препарата “Нажот” молекул этиленовой группы служит эндогенным стимулятором опадения, который ускоряет формирование отделительного слоя у эксплантов и интактных растений. В гормональной регуляции опадения листьев ведущую роль играет ауксин-этиленовое взаимодействие [18]. Этилен действует на опадение, главным образом усиливая синтез и активность гидролитических ферментов, таких как целлюлоза и пектиноза, способствует растворению межклеточного вещества и клеточных стенок, что и служит непосредственной причиной отделения органа [19, 20].

Для физико-химического обоснования процессов получения стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника и одновременно мягкодействующих дефолиантов необходимо знание растворимости солей в системах, включающих изучаемые компоненты и

взаимодействие исходных компонентов в широком интервале температур и концентраций [21].

Учитывая вышеизложенное, изучены особенности взаимодействия компонентов в системе с участием хлората магния и препарата “Нажот” в широком интервале температур и концентраций визуальным-политермическим методом [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дигидрофосфат аммония, аммиак, фосфорную кислоту (х. ч.) и 2-хлорэтилфосфоновую кислоту, полученную вакуумной выпаркой с последующей кристаллизацией и сушкой из ее 50%-ного водного раствора, хлорат магния получали на основе обменной реакции хлората натрия с сульфатами и хлоридами магния в водной и ацетоновой среде [23].

Для проведения количественного химического анализа применяли общепринятые методы аналитической химии, в частности, количество хлоратионов определяли объемным перманганометрическим методом [24], магния – объемным комплексометрическим методом [25].

Для исследования растворимости компонентов в системе применяли визуальное-политермическое метод, погрешность которого составляла $\pm 0.5^\circ\text{C}$ [26]. 2-Хлорэтилфосфоновую кислоту определяли по методике [27], амидный азот – спектрофотометрическим методом на приборе ФЭК-56М (погрешность ± 1.0 , ГОСТ 20851.1-75). Элементный анализ на углерод, азот, водород проводили согласно [28]. Физико-химические свойства смесей определяли при 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для физико-химического обоснования процесса синтеза производных 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, используемых в качестве этиленпродуцирующих добавок [29–34] к хлоратсодержащим дефолиантам, интерес представляет изучение поведения хлората магния и препарата “Нажот” в системе $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O в широком интервале температур и концентраций.

Бинарная составляющая трехкомпонентной системы хлорат магния–вода изучена авторами [35], полученные нами данные согласуются с литературными.

Растворимость компонентов в системе $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56%

H_2O]– H_2O изучена нами визуальным-политермическим методом в интервале температур от -66.8 до 12.4°C (рис. 1).

На построенной политермической фазовой диаграмме установлены четыре тройные узловые точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов (табл. 1).

Из фазовой диаграммы системы $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O видно, что в интервале температур 2.0 – 12.4°C происходит совместная кристаллизация соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ с препаратом “Нажот”, льдом, шести-, четырех- и двухводным хлоратом магния.

В интервале температур от -66.8 до -21.0°C из равновесного раствора кристаллизуется препарат “Нажот” совместно со льдом, в интервале температур от -59.2 до -52.0°C – шестиводный хлорат магния со льдом, в интервале температур от -27.0 до -21.7°C – шестиводный хлорат магния с четырехводным хлоратом магния. Четырех- и двухводный хлорат магния кристаллизуются в интервале температур от -11.0 до -7.5°C .

Согласно полученным данным, в изученной системе происходит образование соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$, поле кристаллизации которого занимает значительную часть диаграммы. По занимаемой площади можно судить об относительно малой растворимости этого соединения по сравнению с другими компонентами системы. Образование его в системе происходит в интервале температур от -66.8 до 12.4°C .

Минимальная концентрация составляющих компонентов препарата “Нажот”, вызывающая образование $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ в системе, – 29.0%, а хлората магния – 6.4%.

Из смеси, состав которой расположен в области кристаллизации соединения, был выделен хлорэтилфосфонатмонохлорат аммония в кристаллическом виде и идентифицирован методом физико-химического анализа при температуре 25°C .

Химический анализ твердой фазы, выделенной из области кристаллизации соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$, дал следующие результаты:

Найдено, мас. %: NH_4 13.79; ClO_3 31.87; C 9.17; P_2O_5 26.88.

Для $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ вычислено, мас. %: NH_4 13.7; ClO_3 31.75; C 9.12; P_2O_5 27.0.

Таблица 1. Двойные и тройные узловые точки системы $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O

Состав жидкой фазы			Температура крист., °С	Твердая фаза
$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$	Формула нажот	H_2O		
—	80.5	19.5	–21.0	Лед + нажот
2.4	80.1	17.5	–34.0	»
4.0	79.6	16.4	–44.1	»
6.1	79.0	14.9	–51.8	»
7.2	78.6	14.2	–66.8	Лед + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ + нажот
8.6	78.4	13.0	–56.0	$\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ + нажот
11.0	78.2	10.8	–50.4	»
23.4	76.6	—	2.0	»
36.9	—	63.1	–52.0	Лед + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
28.2	14.0	57.8	–53.6	»
20.6	32.0	47.4	–56.8	»
19.4	35.1	45.5	–59.2	Лед + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
10.4	53.3	36.3	–60.5	Лед + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
8.0	60.0	32.0	–62.0	»
6.4	75.0	18.6	–66.0	»
6.6	77.0	16.4	–66.7	»
42.0	—	58.0	–21.7	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
35.0	13.0	52.0	–23.1	»
27.2	29.2	43.6	–26.4	»
26.2	31.6	42.2	–27.0	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
45.4	—	54.6	–7.5	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
40.0	12.0	48.0	–8.2	»
32.5	27.0	40.5	–10.8	»
31.3	30.4	38.3	–11.0	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
27.8	30.6	41.6	–25.0	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
37.6	29.0	33.4	12.4	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном излучении медного анода при напряжении 40 кВ, силе тока 20 мА, скорости движения диска счетчика 2 град/мин. Значения межплоскостных расстояний находили по справочнику согласно углу отражения, а интенсивность дифракционных линий оценивали по стобалльной шкале [36, 37]. Сравнивая данные рентгенофазового анализа соединений NH_4ClO_3 и $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$, можно отметить, что все рефлексы на дифрактограммах, как правило, характеризуются собственными углами отражения,

набором межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных линий (рис. 2). Это свидетельствует об индивидуальности кристаллической решетки соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей при атмосферном давлении и скорости нагрева 10 град/мин [38, 39]. На кривой дифференциально-термического анализа хлората аммония имеется один экзотермический эффект, начинающийся с 98°С и заканчивающийся при 145°С (рис. 3). Согласно ТГ-дериватограмме,

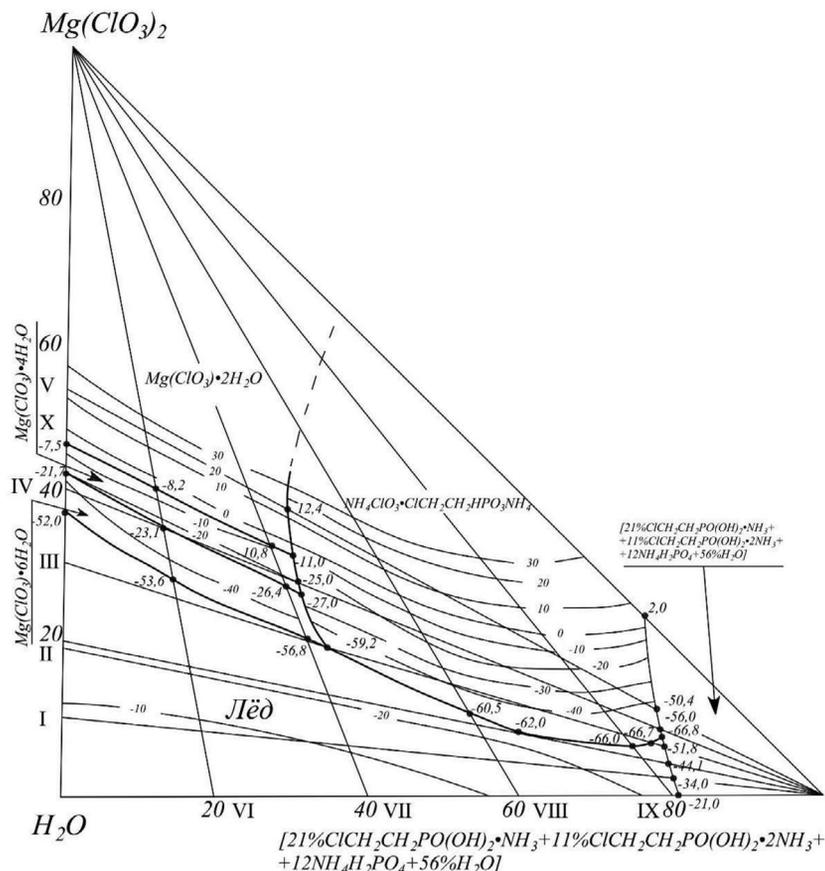


Рис. 1. Фазовая диаграмма растворимости системы $Mg(ClO_3)_2$ – $[21\% ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \cdot NH_3 + 11\% ClCH_2CH_2PO(OH)_2 \cdot 2NH_3 + 12\% NH_4H_2PO_4 + 56\% H_2O]$ – H_2O .

этот эффект соответствует полному разложению хлората магния (ТГ 100%).

Термогравиметрический анализ соединения $NH_4ClO_3 \cdot ClCH_2CH_2HPO_3NH_4$ показал, что для него характерен экзотермический эффект разложения.

При $115^\circ C$ происходит плавление $NH_4ClO_3 \cdot ClCH_2CH_2HPO_3NH_4$. Экзотермический эффект с максимумом при $115^\circ C$ соответствует разложению соединения с удалением входящего в его состав хлората аммония. По кривой ТГ дериватограммы потеря массы составляет 38.3%.

Последующее нагревание образца соли приводит к дальнейшему разложению соединения с удалением 25.6 и 6.7% вещества при 245 и $350^\circ C$ соответственно. Далее на кривой ДТА дериватограммы соединения не наблюдается ярко выраженных термоэффектов, общая потеря массы при нагревании соединения до $600^\circ C$ составляет 86.1%.

Для выяснения характера взаимодействия между составляющими компонентами синтезированного

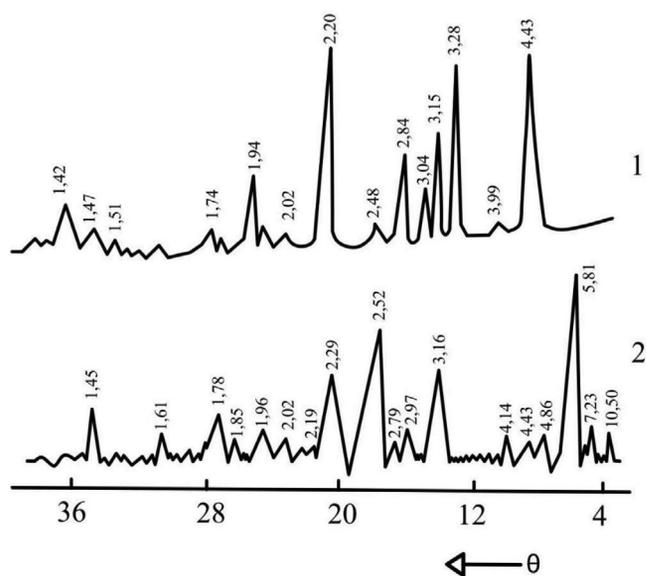


Рис. 2. Рентгенограмма NH_4ClO_3 (1) и $NH_4ClO_3 \cdot ClCH_2CH_2HPO_3NH_4$ (2).

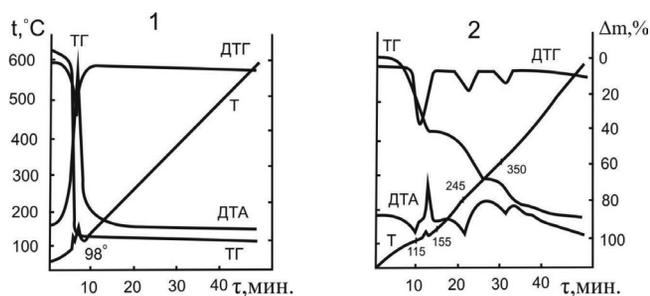


Рис. 3. Дериватограмма соединения NH_4ClO_3 (1), $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ (2).

соединения нами выполнен ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры поглощения исходных компонентов и исследуемого соединения регистрировали на спектрофотометре Spexord IR-75 в области частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ [40–42].

ИК-спектр хлората аммония характеризуется полосами поглощения 960 и 910 см^{-1} , обусловленными антисимметричными и симметричными валентными хлорат-ионами. Кроме того, для спектра NH_4ClO_3 характерны полосы в области частот 617 , 493 , 1405 , 1685 , 3035 , 3140 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\delta(\text{ClO}_3)$, $\delta(\text{NH}_4)$, $\gamma_s(\text{NH}_4)$ и $\gamma_{as}(\text{NH}_4)$.

В ИК-спектре соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ полосы поглощения $\gamma(\text{ClO}_3)$ и $\gamma(\text{PO}_2\text{OH})$ смешаются в низкочастотную область соответственно на $5\text{--}8$ и $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ по сравнению со свободной молекулой хлората аммония и 2-хлорэтилфосфоната аммония, в области валентных симметричных колебаний $\gamma_s(\text{NH}_4)$ наблюдаются две полосы при 3070 и 3030 см^{-1} , указывающие на неравноценность двух аммонийных групп (рис. 4).

Такие изменения колебательных частот молекул указанного соединения, по-видимому, обусловлены взаимодействием между ClO_3 -группой хлората аммония и PO_2OH и NH_4 -группой 2-хлорэтилфосфоната аммония с образованием водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена растворимость компонентов в системе $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{--}[21\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 + 11\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 12\% \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 56\% \text{H}_2\text{O}]\text{--H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации исходных веществ и соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$. Образование соединения подтверждено химическими и физико-химическими методами анализа. Результаты исследования представляют интерес и являются физико-химической основой для дальнейшей раз-

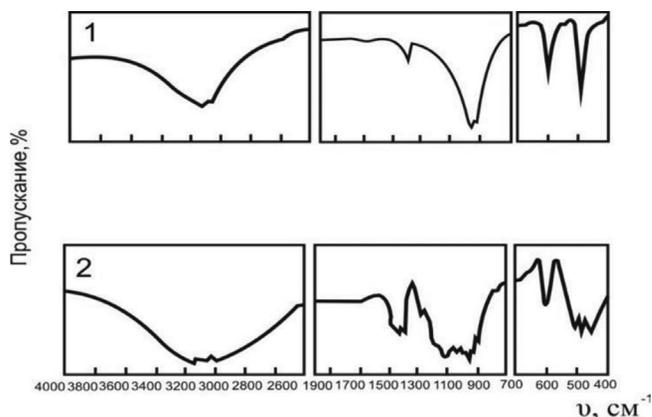


Рис. 4. ИК-спектры: NH_4ClO_3 (1), $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ (2).

работки технологии получения эффективного комплекснодействующего состава для его одновременного применения в качестве стимулирования полноценного раскрытия коробочек хлопчатника и мягкодействующего дефолианта на основе хлората магния и препарата “Нажот”.

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. *Toghasharov A.S., Askarova M.K., Tukhtaev S.* // East Europ. Sci. J. Wschodnioeur. Czasop. Nauk. 2016. V. 3. № 8. P. 56.
2. *Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С., Дадамухамедова Н.* // Universum: техн. науки. 2018. Т. 55. № 10. С. 42. <https://universum.com/ru/tech/archive/item/6412>
3. *Shukurov Z.S., Ishankhodzhaev S.S., Askarova M.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 3. P. 463. <https://doi.org/10.1134/S0036023611010207>
4. *Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др.* // Физиология растений. 2016. Т. 63. С. 649. <https://doi.org/10.1134/S1021443716050150>
5. *Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др.* // Биомика. 2018. Т. 10. № 4. С. 387. <https://doi.org/10.31301/2221-6197>
6. *Умаров А.А., Кутянин Л.И.* Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000. С. 87.
7. *Шукуров Ж.С., Тогаширов А.С., Аскарова М.К., Тухтаев С.* Комплекснодействующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Ташкент: Навруз, 2019. 136 с.

8. Умиров Ф.Э. Получение дефолианта на основе хлоратов и органических соединений: монография. Бухара: Дурдона, 2019. 140 с.
9. *Toghasharov A.S., Tukhtaev S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 5. P. 581.
10. *Umirov F.E., Zakirov B.S., Namazova G.R.* // Inter. J. Adv. Res. Sc. Eng. Tech. 2019. V. 6. P. 9011.
11. *Мамиров И.Г., Кучаров Х., Тухтаев С.* // Узб. хим. журн. 2001. № 1. С. 3.
12. *Тогашаров А.С.* // Узб. хим. журн. 2011. № 3. С. 175.
13. *Kossev K., Tsvetanova I., Dimova I. et al.* // Bulg. Chem. Commun. 2013. V. 45. № 4. P. 543.
14. *Sidikov A.A., Toghasharov A.S., Shukurov J.S., Tukhtaev S.* // Inter. J. Adv. Res. Sc. Eng. Tech. 2018. V. 5. P. 13869.
15. *Кодирова Д.Т., Абидова М.А.* Univ.: техн. науки. 2019. № 11. С. 68.
16. *Мияссаров И.М. и др.* Еж. научн. журн. 2020. № 6. С. 60.
<https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.175.825>
17. *Teshaev F., Khaitov B.* // J. Cot. Res. Dev. 2015. № 1. P. 57. <http://www.crdaindia.com/past-issue.php>
18. *Ракитин Ю.В.* Химические регуляторы роста растений // Вестник АН СССР. 1965. № 8. С. 2734.
19. *Raghavendra T., Rama Reddy.* // Ind. J. Agr. Res. 2020. V. 54. P. 404.
<https://doi.org/10.18805/IJArE. A-5288>.
20. *Хамдамова Ш.Ш., Карабаева М.И., Ибрагимов Ф.А.* Universum: техн. науки. 2019. № 10. С. 67.
21. *Трунин А.С., Моргунова О.Е., Катасонова Е.А.* // Химия и химическое образование XXI век. 2014. С. 10.
22. *Трунин Ф.С., Петрова Д.Г.* Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. Деп. ВИНТИ № 584-87. С. 94.
23. Жидкий хлорат-магниевый дефолиант, Технические условия TSh/88/16-26-2001. С. 13.
24. Тс 00203855-43:2019 Дефолиант “УзДЕФ”. Стандарт организации. Т.: Изд-во стандартов, 2019. 12 с.
25. *Подкоритов А.Л., Неудачина Л.К., Штин С.А.* Окислительно-восстановительное титрование. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2015. 19 с. <http://hdl.handle.net/10995/30960>
26. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б., Данилов В.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т 66. № 4. С. 531.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21040115>
27. 2-хлорэтилфосфоновая кислота (50%-ный водный раствор). Технические условия ТУ 6-00-0210054-006-90 (взамен ТУ 6-02-3-375-88). 33 с.
28. *Баженова Л.Н.* // Количественный элементный анализ органических соединений. Екатеринбург, 2008. 356 с.
29. *Громова Н.Ю., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М.* Технология синтеза и биосинтеза биологически активных веществ. Тверь: ТГТУ, 2006. 16 с.
30. *Ракитин Ю.В., Ракитин В.Ю.* // Агрохимия. 1979. № 5. С. 126.
31. *Toghasharov A.S., Askarova M.K., Tukhtaev S.* // East Eur. Sci. J. 2016. V. 3. № 8. P. 56.
32. *Khamdamova Sh.Sh.* // Proc. Universe. Appi. Chem. Biotech. 2017. V. 7. № 2. P. 9.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-9-15>
33. *Ракитин В.Ю., Прудникова О.Н., Карягин В.В. и др.* // Физиология растений. 2008. Т. 55. № 3. С. 355.
34. *Зотов С.Б., Тужиков О.И., Тужиков О.О.* // Изв. Вол. ГТУ. 2005. № 1. С. 66.
35. *Хамдамова Ш.Ш.* Получение дефолиантов на основе хлоратов, этаноламинов и 2-хлорэтилфосфонатов этаноламмония: Дис. ...канд. тех. наук. Ташкент, 2005. 23 с.
36. *Набиев М.Н., Тухтаев С., Кучаров Х., Аскарлова М.К.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 5. С. 1248.
37. *Недома И.* Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия, 1975. 423 с.
38. *Берг Л.Г., Бурмистрова Н.Р., Озерова М.И. и др.* Практическое руководство по термографии. Казань, 1976. 220 с.
39. *Дмитренко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В.* Термический и термогравиметрический метод анализа. Саратов: Изд-во Сарат. гос. ун-та, 2015. 50 с.
40. *Накамото К.* ИК-спектры КР неорганических и координационных соединений.-М.: Мир, 1991. 536 с.
41. *Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М.* ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Л.: Химия, 1983. 160 с.
42. *Смит А.* // Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 319 с.

**POLYTHERM OF SOLUBILITY OF THE $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ –
[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ +
+ 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O SYSTEM**

Sh. Sh. Yakubov^a, D. O. Obidjonov^{a,*}, M. Sh. Adilova^b, B. Kh. Kucharov^a, B. S. Zakirov^a

^a*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, st. Mirzo Ulugbek, 77-a,
Tashkent, 100170 Uzbekistan*

^b*Tashkent Institute of Chemical Technology, st. Navai, 32, Tashkent, 100170 Uzbekistan*

Solubility in the section of a complex aqueous system consisting of chloroethylphosphonates, ammonium phosphate and magnesium chlorate was studied in the temperature range -66.8 to 12.4°C . A polythermal phase diagram was constructed, on which the crystallization fields of ice, six-, four-, two-anhydrous magnesium chlorate, and the drug “Nazhot” were delimited, the composition of which was [21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O] and compounds – chloroethylphosphonate ammonium monochlorate $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$. The composition of the compound was confirmed by chemical and physico-chemical analysis methods.

Keywords: polytherm, system, magnesium chlorate, the drug “Nazhot”, temperature, concentration, crystallization

УДК 543.054+546.571

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ СЕРЕБРА(I) НА ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

© 2024 г. Е. А. Мельник^{a, b, *}, Ю. С. Петрова^b, Л. К. Неудачина^b, А. В. Пестов^{b, c},
В. А. Осипова^c

^aУральский филиал Всероссийского научно-исследовательского
института метрологии им. Д.И. Менделеева, ул. Красноармейская, 4, Екатеринбург, 620075 Россия

^bУрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 9, Екатеринбург,
Свердловская область, 620002 Россия

^cИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22/20,
Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: ea-melnik@mail.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 18.01.2024 г.

Исследованы сорбционные свойства тиокарбамоилированного полиэтилена по отношению к серебру(I) из многокомпонентных растворов. Установлено, что синтезированный сорбент характеризуется высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к ионам серебра. В статическом режиме сорбции количественное извлечение возможно из растворов с концентрацией $\text{Ag(I)} 1 \times 10^{-4}$ моль/л в диапазоне pH от 1 до 7, при этом сопутствующие Ca(II) , Mg(II) , Cu(II) , Fe(III) , Zn(II) , Cd(II) , Ni(II) , Mn(II) , Co(II) и Pb(II) не оказывают влияния на степень извлечения ионов серебра. Высокая селективность сорбции сохраняется и в динамических условиях в присутствии избыточных количеств ионов благородных металлов при pH 2. Полная динамическая сорбционная емкость по серебру составляет 0.35 ммоль/г (скорость пропускания раствора 2 см³/мин, pH 2, масса сорбента 0.1 г, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л). Определен состав элюентов, обеспечивающих наибольшие значения степени десорбции серебра с поверхности сорбента. Установлено, что при проведении сорбции с использованием сорбента после стадии сорбции–десорбции его емкость по серебру уменьшается незначительно.

Ключевые слова: твердофазная экстракция, селективное извлечение, полиэтилен, тиомочевина, серебро
DOI: 10.31857/S0044457X24060116, **EDN:** XTDEGO

ВВЕДЕНИЕ

В базе данных продуктов нанотехнологий (Nanotechnology Products Database (NPD) <https://product.statnano.com/introduction>) можно найти ~950 потребительских товаров, содержащих серебро, в более чем 15 различных отраслях производства [1], данный показатель постоянно растет и на сегодняшний день число таких товаров достигает 1071. Наночастицы серебра приобретают особый спрос благодаря их уникальным дезинфицирующим и антибактериальным свойствам [2], немаловажным является возможность их синтеза с помощью технологий “зеленой” химии [3–5]. Несмотря на широкую область применения, серебро запрещено использовать при производстве чистящих средств, поскольку при использовании очистителя данные ионы попадают в сточную воду, а затем в окружающую среду. Это может привести к нарушению ми-

кробиологической экосистемы и способствовать развитию резистентности у бактерий к Ag(I) [6].

Серебро существует в различных формах, но особенно токсично в форме Ag^+ [7] для водных организмов даже при низкой концентрации [8]. Постоянное кормление морских бокоплавов пищей, содержащей серебро, приводит к возникновению мутагенеза [9]. Установлено, что серебро поступает в организм водных животных через жабры и оказывает негативное воздействие непосредственно на данный орган, что приводит к нарушению дыхания и, как следствие, к гипоксии [10], эмбриональным повреждениям, митохондриальной дисфункции [11] и в итоге к меньшей выживаемости рыб [12]. Следовательно, возникает необходимость строгого контроля концентрации ионов серебра в воде [13]. Низкое содержание серебра в различных объектах (объектах окружающей среды, биологических пробах и

т.д.) наряду со сложностью их состава определяет необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. Наиболее распространенным методом концентрирования является сорбция [14–17] с использованием комплексообразующих материалов. Пригодными для сорбции ионов серебра являются материалы на органических и неорганических матрицах, функционализированные серосодержащими группами, например дитиооксамидными [18], тиольными [19–21] или тиомочевинными [22–24]. При этом тиомочевинные группы выгодно отличаются высоким содержанием электронодонорных атомов азота и серы в своем составе, а сорбенты, их содержащие, простотой синтеза.

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционных свойств тиокарбамоилированного полиэтилена (ТП) с целью определения перспектив использования данного материала для селективного концентрирования серебра(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. AgNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, диметилформамид квалификации “х. ч.”; HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , NH_3 квалификации “ос. ч.”, поливинилхлорид.

Оборудование. Деионизованная вода получена при помощи системы высокой очистки Milli-Q Academic (Millipore, США). Определение концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции проводили методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрометра Solaar M6 (Thermo Scientific, США). Кислотность растворов контролировали при помощи иономера И-160МИ, который оснащен стеклянным комбинированным электродом ЭСК 10601/7 (Измерительная техника, Россия). Точные навески брали с использованием аналитических весов ALC-210d4 фирмы “Acculab” (Sartorius, Германия).

Исследование влияния pH на сорбцию ионов металлов в статическом режиме. На аналитических весах в сухие конические колбы помещали навески сорбента (с диаметром частиц (d) < 0.071 мм) массой 0.0100 г. Далее приливали 50.0 см³ модельного раствора, содержащего Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} (pH от 1 до 6); при pH от 7 до 8 в раствор не вводили Pb^{2+} , Fe^{3+} , концентрация каждого иона металла в растворе составляла 1×10^{-4} моль/л, далее оставляли системы при

периодическом перемешивании на 24 ч. Кислотность среды создавали с помощью азотной кислоты (pH 1–2) или аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 3–8). Далее смесь фильтровали. Определяли концентрацию ионов металлов в растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Дополнительно изучена сорбция ионов металлов из растворов следующего состава: Ag^+ – 4×10^{-4} моль/л; Cu^{2+} – 2×10^{-4} моль/л; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} – 1×10^{-4} моль/л. По разнице концентраций растворов до и после сорбции с учетом массы сорбента и объема модельного раствора рассчитывали значения количества сорбированного иона металла в ммоль/г. Аналогично получали изотерму сорбции серебра(I) на ТП при его индивидуальном присутствии в растворе с pH 2.

Исследование сорбции ионов металлов в динамическом режиме. Модельный раствор с pH 2 пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК, заполненный 0.0100, 0.0500 или 0.1000 г сорбента ($0.125 \text{ мм} > d > 0.100 \text{ мм}$) со скоростью 2 см³/мин. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 15 см³. По полученным данным строили выходные динамические кривые сорбции ионов металлов, рассчитывали значения степени их извлечения. После проводили десорбцию сорбированных ионов путем последовательного пропускания следующих растворов: 1 моль/л H_2SO_4 (10 см³), 1 моль/л H_2SO_4 и 0.5% тиомочевины (ТМ) (20 см³); 1 моль/л H_2SO_4 и 1% ТМ (10 см³), 1 моль/л H_2SO_4 и 5% ТМ (10 см³). Значение полной динамической сорбционной емкости (ПДЕ) рассчитывали по формуле (1):

$$\text{ПДЕ} = \frac{\sum((C_0 - C_i) \cdot V)}{M \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация серебра(I) в модельном растворе, мг/л; C_i – концентрация серебра(I) в порции фильтрата, мг/л; V – объем одной порции пропущенного через патрон модельного раствора, 0.015 л; M – молярная масса серебра, г/моль; m – масса сорбента, г.

Полученные выходные кривые сорбции серебра(I) ТП обрабатывали с использованием модели Томаса (2) [25].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_T \cdot Q_0 \cdot m}{v} - k_T \cdot C_0 \cdot t, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация серебра(I) в модельном растворе, мг/л; C – концентрация серебра(I) в порции фильтрата, мг/л; k_T – константа скорости Томаса, л/(ммоль · ч); Q_0 – количество сорбированного

серебра(I) на единицу массы сорбента, мг/г; m – масса сорбента, г; v – скорость потока, л/ч; t – время, ч.

Расчет степени извлечения и степени десорбции в каждом цикле осуществляли по формулам (3) и (4):

$$R = \frac{a_{\text{сорб}}}{a_{\text{мод. р-р}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где R – степень извлечения серебра(I) в i -цикле; $a_{\text{сорб}}$ – количество серебра(I), сорбировавшееся в i -цикле; $a_{\text{мод. р-р}}$ – количество серебра(I), пропущенное через патрон с сорбентом в i -цикле;

$$D = \frac{a_{\text{десорб}}}{a_{\text{сорб}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где D – степень десорбции серебра(I) в i -цикле; $a_{\text{десорб}}$ – количество серебра(I), десорбировавшееся в i -цикле; $a_{\text{сорб}}$ – количество серебра(I), сорбировавшееся в i -цикле.

Синтез тиокарбамоилированного полиэтилена.

Условия синтеза были подобраны на основании результатов исследования, представленных в статье [26]. Обработку поливинилхлорида тиомочевинной осуществляли следующим образом: смесь 6 см³ диметилформаида, 2.5 г (0.04 моль) поливинилхлорида и 6.1 г (0.08 моль) тиомочевины выдерживали 18 ч при 150°C. После охлаждения полученный продукт диспергировали в 50 см³ воды, осадок отфильтровывали, промывали его водой до отсутствия в промывных водах роданид-иона и сушили до постоянной массы при комнатной температуре. Выход

2.4 г (89%), массовая доля серы 11.25 ммоль/г. ИК-спектр сорбента представлен в дополнительных материалах (рис. S1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сорбции серебра(I) на ТП из многокомпонентных растворов проводили в статическом режиме. Установлено, что исследуемым сорбентом из многокомпонентных растворов преимущественно извлекаются ионы серебра, а сорбция ионов остальных металлов незначительна (не превышает 10%) (рис. 1). При эквимольных концентрациях всех ионов металлов селективное и количественное извлечение ионов серебра происходит в диапазоне рН от 1 до 7, при повышении концентрации в 4 раза степень извлечения в данном диапазоне рН составляет 82–92%. При рН > 6 сорбция данных ионов уменьшается, что связано с образованием аммиачных комплексов серебра. В сильно-кислой среде при понижении рН от 1 до 0 количество извлеченного серебра также понижается, что связано с преобладанием конкурирующего процесса – протонирования функциональных групп сорбента. Данный эффект также описан в работах [27–29].

На рис. 2 приведена изотерма сорбции серебра(I) на ТП при рН 2. Установлено, что наилучшим образом экспериментальные данные описываются моделью Редлиха–Петерсона (коэффициент детерминации 0.939), константа изотермы Редлиха–Петерсона 3674 моль/л. Значение сорбционной емкости сорбента по серебру(I) составило 4.4 ммоль/г. При рН 6 и исходной концентрации серебра(I)

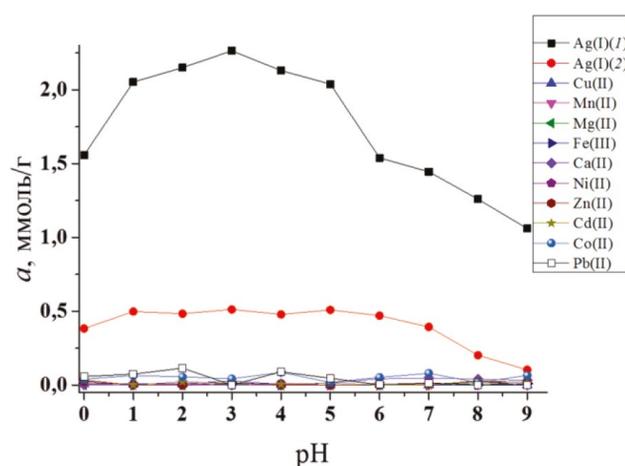


Рис. 1. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов серебра из многокомпонентной системы. 1 – $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Ag}}^{z+} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 – $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Ag}}^{z+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $m_{\text{сорбента}} = 0.0100$ г, $d < 0.071$ мм.

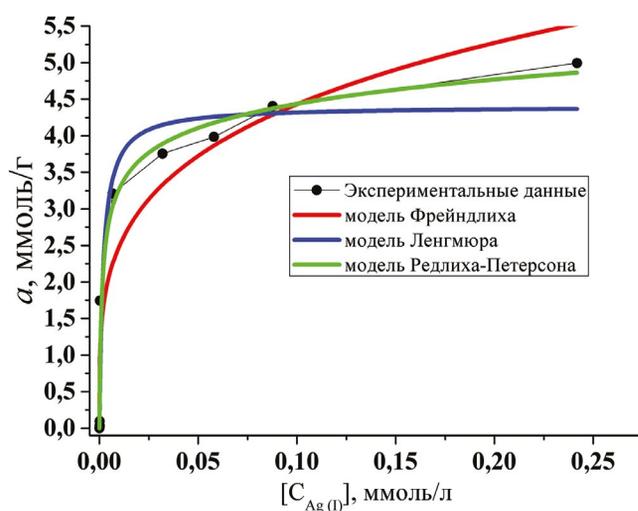


Рис. 2. Изотерма сорбции серебра(I) – и результаты ее обработки математическими моделями. $C_{\text{Ag}}^{z+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $m_{\text{сорбента}} = 0.0100$ г, $d < 0.071$ мм, рН 2.

0.25 ммоль/л функционализированная тиомочевинными группами мембрана [23] способна количественно извлекать ионы серебра, максимальное извлечение составляет 1.86 ммоль/г. Исследуемый в настоящей работе сорбент характеризуется высоким значением сорбционной емкости по серебру, что определяется низкой молекулярной массой звена полимера, а следовательно, высоким содержанием привитых тиомочевинных групп на единицу массы ТП. При этом, согласно литературным данным [23, 30], серебро(I) может взаимодействовать как с атомами азота, так и с атомами серы за счет образования донорно-акцепторной связи.

На рис. 3 представлены выходные динамические кривые сорбции ионов металлов на ТП при использовании разной массы сорбента. Из полученных данных видно, что проскок ионов серебра наблюдается уже в первой порции фильтрата как при использовании 0.0100 г, так и 0.1000 г сорбента. Степень извлечения иона металла из первой порции модельного раствора составляет 75–85%. Это обстоятельство напрямую связано с высокой скоростью пропускания модельного раствора. В литературе описаны и другие сорбционные материалы, содержащие в своем составе тиомочевинные группы, привитые к органической матрице. Например, в

работе [23] установлено, что с увеличением скорости потока Ag(I) не успевает связаться с тиомочевинными группами мембраны (поливинилиденфторид) при скорости 5.5 и 6.5 $\text{см}^3/\text{мин}$, поэтому авторами [23] выбрана скорость потока 4.5 $\text{см}^3/\text{мин}$. Проскок ионов серебра, наблюдаемый на рис. 3, также можно объяснить гидрофобностью матрицы [31].

Установлено, что степень извлечения серебра из первых 15 см^3 раствора при последовательном увеличении навески на 0.05 г с каждым разом уменьшается на 5%. Если в концентрирующем патроне находится 0.01 г сорбента, при дальнейшем пропускании 75 см^3 модельного раствора степень извлечения Ag(I) достигает нулевого значения, в то время как для 0.05 и 0.1 г степень извлечения достигает 98.6 и 99.4% соответственно. При пропускании суммарного объема 150 см^3 происходит извлечение ионов серебра на 50% для навески сорбента 0.05 г и на 99% для навески 0.1 г. В табл. 1 приведены результаты обработки динамических выходных кривых сорбции серебра(I) ТП по модели Томаса.

Установлено, что динамические выходные кривые сорбции серебра(I) ТП различной массы удовлетворительно описываются моделью Томаса. При увеличении количества сорбента в патроне закономерно возрастает абсолютное количество сорбиру-

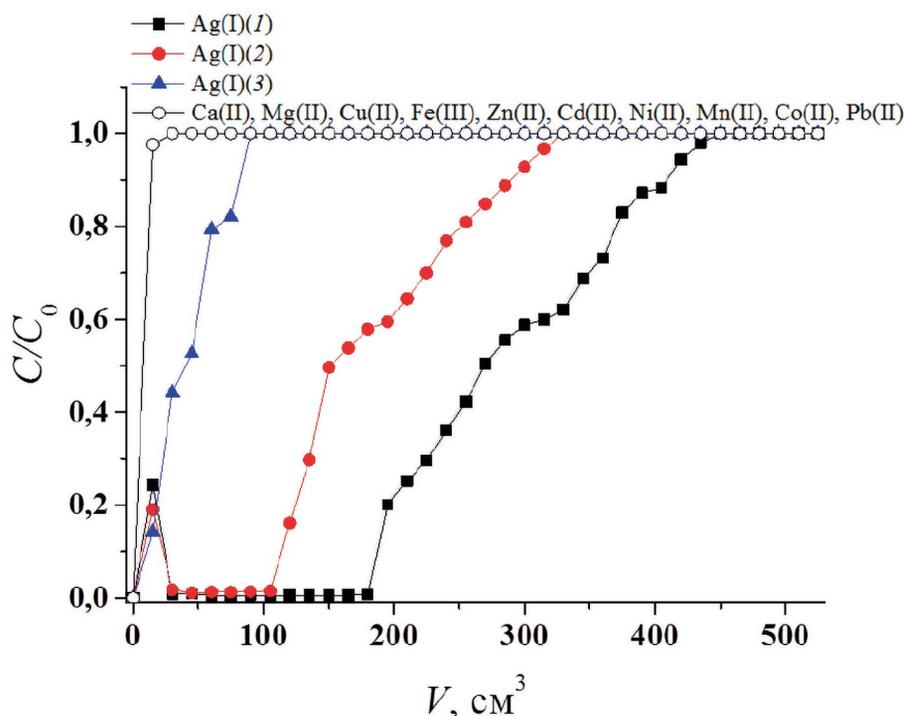


Рис. 3. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов на тиокарбамоилированном полиэтилене: $m_{\text{сорбента}} = 0.1000$ г (1), 0.0500 г (2); 0.0100 г (3); $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Me}^{z+}} = 8 \times 10^{-4}$ моль/л; $0.125 \text{ мм} > d > 0.100 \text{ мм}$, скорость пропускания модельного раствора 2 $\text{см}^3/\text{мин}$, pH 2.

Таблица 1. Значения полной динамической емкости ТП по серебру(I) и результаты обработки динамических выходных кривых сорбции серебра(I) ТП по модели Томаса

Масса сорбента, г	ПДЕ, ммоль/г	Константа скорости Томаса, л/(ммоль ч)	Коэффициент детерминации
0.01	0.354 ± 0.020	0.78 ± 0.10	0.974
0.05	0.332 ± 0.009	0.274 ± 0.026	0.964
0.10	0.365 ± 0.006	0.157 ± 0.012	0.970

ванного серебра(I) (рис. 3), но константа скорости сорбции уменьшается. Значение полной динамической емкости меняется в пределах погрешности и в среднем составляет 0.35 ммоль/г.

Емкость тиокарбамоилированного поли-3-аминопропилсилсесквиоксиана по серебру(I) составляет 0.13 ммоль/г [32]. Авторы [23] также отмечают, что при увеличении толщины сорбционного слоя прямо пропорционально увеличивается и сорбция ионов серебра, данная зависимость подтверждена и в настоящей работе.

Установлено, что сопутствующие ионы металлов в условиях эксперимента практически не извлекаются исследуемым сорбентом (рис. 3). При увеличении концентрации ионов неблагородных металлов до 8×10^{-4} моль/л степень извлечения ионов серебра не понижается, в то время как в работе [23] установлено, что с увеличением концентрации Cu(II), Ni(II) и Co(II) сорбция Ag(I) из бинарных растворов снижается на 2.5, 4.4 и 6.3% соответственно. Авторы связывают это с конкурирующими процессами за места сорбции на мембране. При этом введение в раствор Cu(II), Co(II) или Ni(II) приводит к значительному уменьшению сорбционной емкости сорбента по серебру(I) до проскока [23].

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что в зависимости от концентрации возможно варьирование массы сорбента, которая сможет с наибольшей эффективностью обеспечить практически количественную сорбцию серебра(I) и позволит избежать лишних затрат.

Для оценки регенерационных свойств сорбента проведена десорбция сорбированных ионов путем последовательного пропускания через патрон с сорбентом раствора серной кислоты и сернокислых растворов тиомочевинной различной концентрации. Наибольшая степень десорбции серебра наблюдается при использовании 1 моль/л H_2SO_4 и 0.5% тиомочевинной: 24.7 (0.01 г), 72 (0.05 г) и 77% (0.1 г). Однако при десорбции относительно небольших количеств серебра с навески 0.01 г наиболее подходящим элюентом является 1 моль/л H_2SO_4 — 47%.

Пропускание последующих растворов элюентов приводит к элюированию не более чем 5%.

Для исследования возможности многократного использования сорбента в непрерывных процессах сорбции—десорбции провели три последовательных цикла сорбции—десорбции (рис. 4). Десорбцию после каждой стадии сорбции осуществили путем последовательного пропускания элюентов: 1 моль/л H_2SO_4 (10 см³), 1 моль/л H_2SO_4 и 0.5% ТМ (20 см³); 1 моль/л H_2SO_4 и 1% ТМ (10 см³), 1 моль/л H_2SO_4 и 5% ТМ (10 см³). Установлено, что при использовании 0.1000 г сорбента высокая степень извлечения серебра(I) сохраняется при проведении второго цикла сорбции и составляет 86% (степень десорбции 76%). В третьем цикле ионы серебра извлекаются на 76%, степень десорбции 68%. При использовании 0.0500 г сорбента степень извлечения серебра(I) существенно понижается с каждым последующим циклом сорбции—десорбции. В работе [23] снижение степени извлечения Ag(I) на 4.15% происходит за восемь последовательных циклов при использовании элюента 0.3 моль/л тиомочевинной и 0.1 моль/л HNO_3 , данный элюент можно использовать повторно без видимой потери эффективности регенерации после восьми циклов путем осаждения из элюата сульфида серебра. На рис. 4а наблюдается резкое падение значения степени извлечения серебра(I) в третьем цикле, что связано с нехваткой свободных серосодержащих и/или азотсодержащих групп на поверхности сорбента.

Авторами статьи [33] исследованы различные промышленно выпускаемые сорбенты для извлечения серебра. Лучшие свойства показали C115HMR (функциональные группы карбоновой кислоты, степень извлечения >85%), Chelex100 (иминодиацетатные группы, степень извлечения 75–85%) и SB TA (функциональные группы толиловой кислоты, степень извлечения 75–85%). Исследуемый в настоящей работе сорбент показывает хорошие сорбционные свойства на протяжении двух последовательных циклов сорбции—десорбции (степень извлечения >85%, степень десорбции >75%).

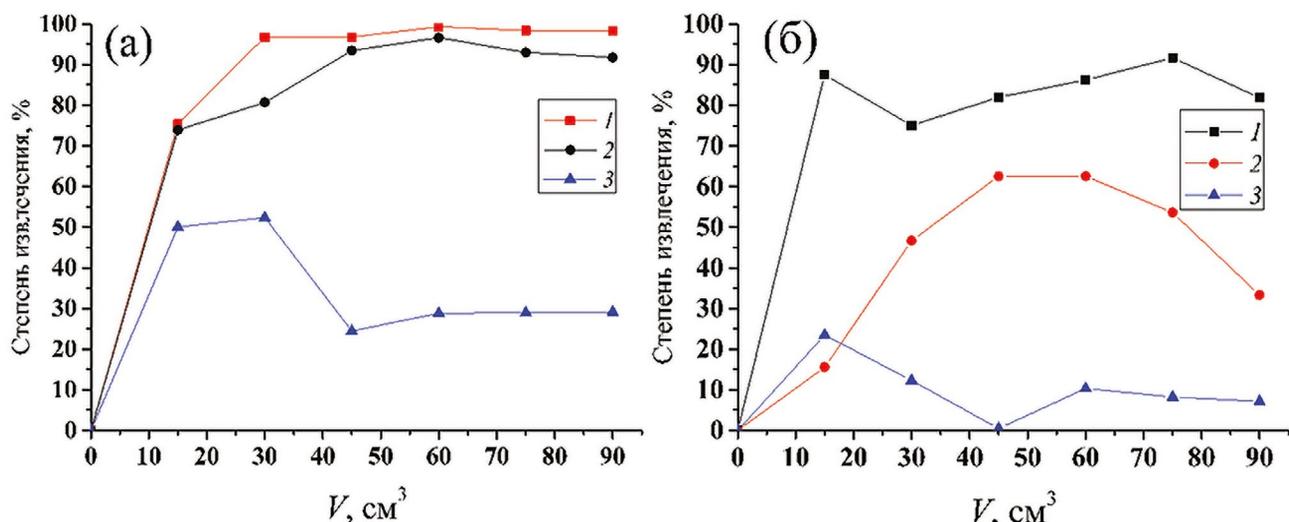


Рис. 4. Зависимость степени извлечения серебра(I) от объема пропущенного раствора, $m_{\text{сорбента}} = 0.1 \text{ г}$ (а), 0.05 г (б). 1 – первый цикл сорбции; 2 – второй цикл сорбции; 3 – третий цикл сорбции. $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Me}^{2+}} = 8 \times 10^{-4}$ моль/л; $0.125 \text{ мм} > d > 0.100 \text{ мм}$, скорость пропускания модельного раствора $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, pH 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно заключить, что тиокарбамоилированный полиэтилен позволяет осуществлять селективное и количественное извлечение ионов серебра из многокомпонентных растворов в широком диапазоне кислотности как в статическом, так и в динамическом режиме сорбции. Установлено, что количественная сорбция серебра на ТП возможна и в динамическом режиме в присутствии избыточных количеств сопутствующих ионов неблагородных металлов (скорость пропускания $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, pH 2, масса сорбента 0.1 г , $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л). Также исследуемый сорбент демонстрирует хорошие сорбционные свойства на протяжении двух последовательных циклов сорбции–десорбции (степень извлечения $>85\%$, степень десорбции $>75\%$), что свидетельствует о перспективности его применения в последовательных циклах при концентрировании ионов серебра методом твердофазной экстракции, например, для очистки производственных выбросов от серебра(I). При условии подбора состава элюентов, обеспечивающих количественную десорбцию, возможно его применение для разработки новых методик сорбционно-спектрометрического определения серебра(I).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу:

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158113>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calisi A., Lorusso C., Gallego-Urrea J.A. et al. // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 851. P. 158113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158113>
2. Sim W., Barnard R.T., Blaskovich M.A.T. et al. // *Antibiotics.* 2018. V. 7. № 4. P. 93. <https://doi.org/10.3390/antibiotics7040093>
3. Borah D., Das N., Sarmah P. et al. // *Mater. Today Commun.* 2023. V. 34. P. 105110. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105110>
4. Khatabi H., Bidoki S.M., Haji A. // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 290. P. 126548. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126548>
5. Singh C., Anand S.K., Upadhyay R. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 297. P. 127413. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127413>
6. Yu S., Yin Y., Liu J. // *Environ. Sci.: Processes Impacts.* 2013. V. 15. P. 78. <https://doi.org/10.1039/C2EM30595J>
7. Morgan T.P., Wood C.M. // *Environ Toxicol Chem.* 2004. V. 23. № 5. P. 1261. <https://doi.org/10.1897/03-181>

8. *Bilberg K., Malte H., Wang T. et al.* // *Aquat. Toxicol.* 2010. V. 96. № 2. P. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.10.019>
9. *Botelho M.T., Passos M.J.A.R.C., Trevizani T.H. et al.* // *Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 2022. V. 881. P. 503527.
<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2022.503527>
10. *Andreï J., Guérolde F., Bouquerel J. et al.* // *Aquat. Toxicol.* 2023. V. 256. P. 106421.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106421>
11. *Xiang Q.Q., Kang Y.H., Lian L.H. et al.* // *Aquat. Toxicol.* 2022. V. 252. P. 106318.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106318>
12. *Yeo M.K., Kang M.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. V. 29. № 6. P. 1179.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2008.29.6.1179>
13. *Padhye L.P., Jasemizad T., Bolan S. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 871. P. 161926.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161926>
14. *Islam M.A., Dada T.K., Parvin M.I. et al.* // *J. Water Process Engineer.* 2022. V. 48. P. 102935.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102935>
15. Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.К., Кузнецова К.Я. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 7. С. 991.
16. *Корнейков Р.И.* // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 437.
17. *Алифханова Л.М.К., Петрова Ю.С., Босенко С.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 4. С. 540.
18. *Çelik Z., Gülfen M., Aydın A.O.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 174. № 1–3. P. 556.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.087>
19. *Maleki H., Durães L., Portugal A.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 385. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017>
20. *Ladhe A.R., Frailie P., Hua D. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 326. № 2. P. 460.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.025>
21. *Herman P., Pércsi D., Fodor T. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 387. P. 122598.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122598>
22. *Melnyk I.V., Vaclavikova M., Ivanicova L. et al.* // *Appl. Surface Sci.* 2023. V. 609. P. 155253.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155253>
23. *Liu P., Wang X., Tian L., et al.* // *J. Water Process Engineer.* 2020. V. 34. P. 101184.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101184>
24. *Losev V.N., Elsufiev E.V., Buyko O.V. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 176. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
25. *Thomas H.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66. № 10. P. 1466.
26. *Родионова А.П., Землякова Е.О., Корякова О.В. и др.* // *Известия АН. Сер. Химическая.* 2019. № 6. С. 1248.
27. *Zhang L., Zhao Y., Mu C. et al.* // *Sustainable Chem. Pharm.* 2020. V. 17. P. 100287.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100287>
28. *Ghanei-Motlagh M., Fayazi M., Taher M.A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 290. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.025>
29. *Akhond M., Absalan G., Sheikhan L. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 52. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.014>
30. *Yang T., Zhanga L., Zhong L. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 175. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
31. *Safarpour M., Safikhani A., Vatanpour V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 279. P. 119678.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119678>
32. *Мельник Е.А., Сысолятина А.А., Холмогорова А.С. и др.* // *Эталоны. Стандартные образцы.* 2022. Т. 18(2). С. 57.
<https://doi.org/10.20915/2077-177-2022-18-2-57-71>
33. *Kinnunen V., Perämäki S., Matilainen R.* // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2022. V. 193. P. 106431.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106431>

DETERMINATION OF CONDITIONS FOR SELECTIVE SORPTION OF SILVER(I) ON THIOCARBAMOYLATED POLYETHYLENE

E. A. Melnik^{a, b, *}, Yu. S. Petrova^b, L. K. Neudachina^b, A.V. Pestov^{b, c}, V. A. Osipova^c

^aUNIIM – *Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Yekaterinburg, 620075 Russia*

^b*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU), Yekaterinburg, 620002 Russia*

^c*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620137 Russia*

*e-mail: ea-melnik@mail.ru

Sorption properties of thiocarbamoylated polyethylene with respect to silver(I) from multicomponent solutions have been studied. It was found that the synthesized sorbent is characterized by a high sorption capacity and selectivity with respect to silver ions. In the static sorption mode, quantitative extraction is possible from solutions

with a concentration of $\text{Ag(I)} 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ in the pH range from 1 to 7, with concomitant Ca(II) , Mg(II) , Cu(II) , Fe(III) , Zn(II) , Cd(II) , Ni(II) , Mn(II) , Co(II) , Pb(II) have no effect on the degree of extraction of silver ions. The high selectivity of sorption is maintained under dynamic conditions in the presence of excessive amounts of base metal ions at pH 2. The total dynamic sorption capacity for silver is 0.35 mmol/g (solution transmission rate $2 \text{ cm}^3/\text{min}$, pH 2, sorbent weight 0.1 g, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$). The composition of the eluents providing the highest values of the degree of desorption of silver from the surface of the sorbent has been determined. It was found that during sorption using a sorbent after the sorption-desorption stage, its silver capacity decreases slightly.

Keywords: solid-phase extraction, selective extraction, polyethylene, thiourea, silver

УДК 541.122:541.49+546.593

О ФОСФИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(I) В РАСТВОРЕ
В СВЯЗИ С ИХ БИОЛОГИЧЕСКИМ ПРИМЕНЕНИЕМ© 2024 г. И. В. Миронов^{а, *}, В. Ю. Харламова^а, Д. Б. Кальный^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Рассмотрены некоторые превращения с участием AuCl(PPh₃) в CH₃CN/H₂O-растворе и выполнено сравнение с известными данными для ауранофина. Взаимодействие с GSH ведет к образованию биядерного (GSH)[Au(PPh₃)₂] (при C_{GSH}/C_{Au} < 0.5) или мооядерного Au(GSH)(PPh₃) (C_{GSH}/C_{Au} > 0.5) комплекса, замещение PPh₃ не наблюдается. Взаимодействие с BSA ведет к замещению Cl⁻. Исследование с помощью циклической вольтамперометрии показало наличие нескольких пиков необратимого окисления AuCl(PPh₃) и комплексов с GSH.

Ключевые слова: соединения золота(I), фосфины, комплексообразование, тиолы

DOI: 10.31857/S0044457X24060129, **EDN:** XTBDHC

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы золота находят широкое применение в практике. В частности, в последние 20–30 лет их испытывают в качестве противоопухолевых препаратов, и они нередко показывают результаты лучше комплексов платины(II) [1–8]. Среди них заметную группу образуют фосфиновые комплексы золота(I) [9–15]. Следует отметить, что комплексы этого типа давно используют в медицине в терапии ревматоидного артрита. Параллельно с клиническим применением проводили исследование их химических свойств. Наиболее изученным является применяемый уже более 40 лет в терапии ревматоидного артрита ауранофин – смешанный комплекс, содержащий в качестве лигандов триэтилфосфин PEt₃ и тиолат – тетраацетильное производное тиоглюкозы (ATGS⁻). В работе [16] показано, что он также обладает выраженным противоопухолевым действием, не уступая комплексам золота(III). Поведение в растворе других фосфиновых комплексов изучено гораздо меньше.

Цель работы – изучение некоторых процессов взаимодействия трифенилфосфинхлоридного комплекса золота(I) с биологически активными тиолами в растворе, а также сопоставление полученных данных с результатами для схожих объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор H₂AuCl₄ готовили растворянием металлического золота (99.9%) в царской водке

с последующим многократным упариванием с соляной кислотой, а затем с водой. Кроме того, в работе использовали перхлорат лития (ч.), соляную кислоту (фиксанал), фосфатный буфер pH 6.86 (фиксанал), L-цистеин (H₂Cys, “Реахим”, Россия, >98%), L-глутатион восстановленный (GSH, АО “Вектон”, Россия, >98%), бычий сывороточный альбумин (BSA, Serva, США), трифенилфосфин (PPh₃, “Sigma-Aldrich”, >95%), раствор NaOH (“без CO₂”), этиловый спирт, диэтиловый эфир, ацетонитрил (AN, “Вектон”, х. ч., перегнанный), бидистиллированную воду. Концентрацию H₂AuCl₄ устанавливали по УФ-поглощению раствора (ε = 5600 М⁻¹ см⁻¹ при 314 нм, среда 0.1 М HCl).

Комплекс AuCl(PPh₃) получали по реакции: AuCl₄⁻ + 2PPh₃ + H₂O ⇌ AuCl(PPh₃) + P(O)PPh₃ + 2H⁺ + 3Cl⁻. К 2 мл водного раствора H₂AuCl₄ (0.88 ммоль) добавляли 8 мл этанола и затем при перемешивании 25 мл раствора PPh₃ (2.30 ммоль) в смеси (4/1) этанола с диэтиловым эфиром. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали несколькими порциями этилового спирта и затем диэтиловым эфиром. Сушили сутки в вакуумном шкафу. Выход комплекса в виде белого порошка составил по золоту 71%.

Данные C, H-анализа для C₁₈H₁₅AuClP (вычислено/найдено): C 43.7/44.3, H 3.0/3.0; t_{пл} = 241°C. Комплекс плохо растворяется в воде, не растворя-

ется в этаноле и ДМСО, но растворяется в ацетонитриле при $w_{AN} > 35\%$. Добавки тиомочевин или тиосульфата натрия растворимость в воде заметно не увеличивают.

Растворы глутатиона, цистеина и бычьего сывороточного альбумина готовили непосредственно перед экспериментами из сухих реактивов. Исходный фосфатный буфер (pH 6.86) доводили до pH 7.4 добавлением щелочи; pH 3.0 создавали при помощи HCl. Для лигандов (как свободных, так и в комплексах) в тексте мы используем обычные обозначения (Cys, GSH, BSA) без указания степени их протонирования и заряда.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр) в диапазоне длин волн 240–340 нм, $l = 0.2\text{--}1$ см.

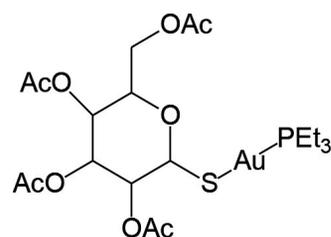
Показания циклической вольтамперометрии (ЦВА) снимали в трехэлектродной ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами, как в работе [17]. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный диск (диаметр 5.0 мм), вспомогательным – стеклоуглеродный стержень, электродом сравнения был серебряный ($Ag/0.1$ M $AgNO_3$ в AN, для контакта с раствором использовали капилляр Лuggина, заполненный рабочим раствором). Все потенциалы указаны относительно используемого электрода сравнения. Перед каждым измерением поверхность рабочего электрода полировали алмазной пастой АСМ 0.3/0, несколько раз промывали ацетоном и бидистиллированной водой, сушили на воздухе. Фоновый электролит содержал 0.10 M $LiClO_4$, AN (80%), бидистиллированную воду (20%). Его использовали для приготовления всех растворов в этих экспериментах. Скорость развертки составляла 100 и 50 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из фосфинсодержащих комплексов вида $AuX(PR_3)_2$ одним из наиболее распространенных является $AuCl(PPh_3)_2$. Он легко получается по реакции восстановления $AuCl_4^-$ под действием PPh_3 . В работах [18, 19] сообщается о высокой эффективности $AuCl(PPh_3)_2$, наряду с другими фосфиновыми комплексами золота(I), в качестве гомогенного катализатора в органическом синтезе, особенно при циклизации непредельных соединений. Низкая растворимость в воде служит препятствием для исследований его на противоопухолевую активность, однако есть несколько работ, в которых такие исследования проводились с результатом не хуже, чем для ауранофина [16, 20, 21]. Тем не менее, данных о

химических свойствах комплекса в растворах практически нет.

При попадании в организм комплексы золота(III) и золота(I) неминуемо реагируют с компонентами физиологических сред, вступая в реакции замещения лигандов и редокс-процессы и превращаясь в итоге в совсем другие формы. В известных случаях для этих форм только центральный атом золота(I) остается общим с исходным комплексом. Важной особенностью золота(I) является очень высокая устойчивость его комплексов с тиолатами, которая уступает только устойчивости комплексов с цианидом и фосфинами. Кроме того, для комплексов золота(I), в том числе высокоустойчивых, характерны высокие скорости обмена лигандами. По аналогии с медью(I), серебром(I) и ртутью(II) предполагают, что скорость лигандного обмена у них лимитируется диффузией. И хотя есть примеры, когда скорости значительно ниже [10, 22], но и в этих случаях они остаются высокими. Однако полная или частичная сохранность исходного комплекса в растворе зависит не только от скорости лигандного обмена. Если в растворе отсутствуют дополнительные лиганды, соизмеримые по силе с лигандами в составе комплекса, то при больших константах устойчивости даже очень низкая равновесная концентрация лигандов, достигнутая в результате диссоциации комплекса, будет препятствовать дальнейшему снижению его концентрации. Так, в молекуле ауранофина $Au(ATGS)(PEt_3)$



анион ацетилтиоглюкозы может легко и быстро замещаться на другие тиолаты, присутствующие в окружающем растворе, в первую очередь на остатки неокисленного цистеина в составе белков. В то же время связь золота(I) с фосфином является более прочной, и прямого замещения лиганда PR_3 на тиолаты не наблюдается, хотя он легко замещается на CN^- [23], т.е. устойчивость фосфиновых комплексов занимает промежуточное положение между тиолатными и цианидными. В работах [24–26] представлены данные, полученные методом ^{31}P и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, о константах равновесий $K_d = K_2/K_1$ диспропорционирования $2Au(CN)(PR_3) = Au(PR_3)_2^+ + Au(CN)_2^-$ для нескольких фосфинов в метаноле. Значения K_d лежат в интервале 0.11–0.49, что сопо-

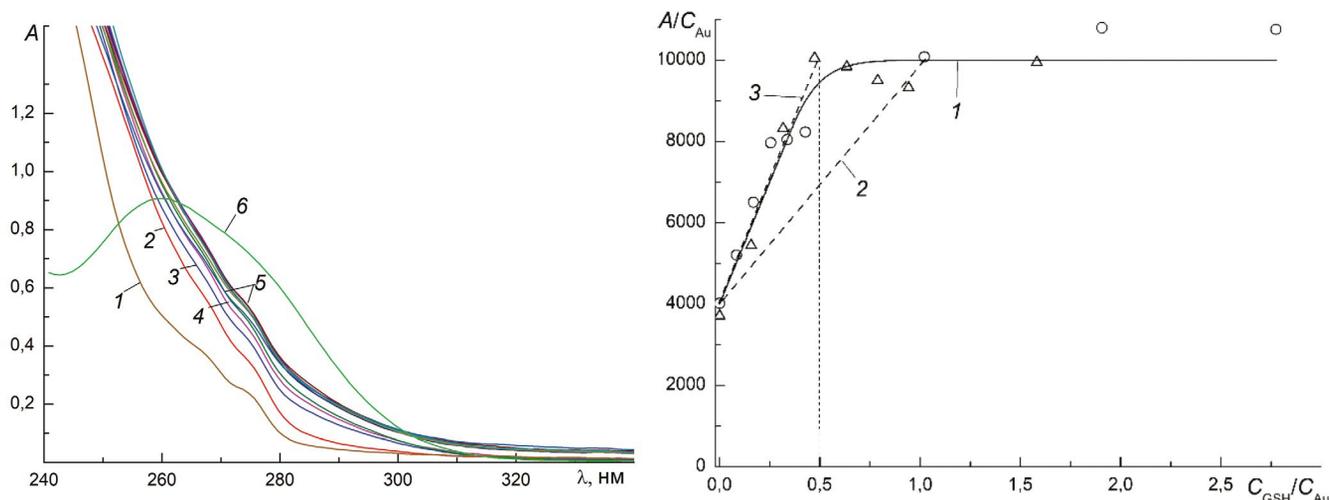
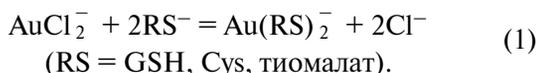


Рис. 1. Изменение УФ-спектра раствора $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ в 50%-ном АН при добавлении GSH (pH 7.4, $l = 1$ см). $C_{\text{Au}} = 1.34 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{GSH}} (10^{-5} \text{ М})$: 0 (1); 3.2 (2); 6.4 (3); 9.6 (4); 12.8–230 (5). Спектр 6 – $\text{PPh}_3 (9.11 \times 10^{-5} \text{ М})$ (а). Изменение A/IC_{Au} при $\lambda = 260$ нм. $C_{\text{Au}} (10^{-4} \text{ М})$: 1.34 (Δ), 0.52 (O). 1 – расчетная кривая, 2 – предполагаемое изменение для мономерных форм, 3 – предполагаемое изменение для биядерной формы, $l = 1$ см (б).

ставимо со статистической оценкой 0.25, несмотря на резкое различие PR_3 и CN^- как лигандов [27]. Величины K_1 и K_2 являются константами первой и второй ступени замещения PR_3 в $\text{Au}(\text{PR}_3)_2^+$ на CN^- . В небольшой степени (~2%) диспропорционирование отмечено и для ауранофина [28]. Однако прямых данных об устойчивости фосфиновых комплексов золота(I), в том числе о самих величинах K_1 и K_2 , нет.

Замещение на тиолат RS^- второго (нефосфинового) лиганда в комплексах общего вида $\text{AuX}(\text{PR}_3)$ может протекать намного легче. Так, равновесие замещения $\text{AuCl}(\text{PEt}_3) + \text{ATGS}^- = \text{Au}(\text{ATGS})(\text{PEt}_3) + \text{Cl}^-$ устанавливается быстро и имеет $\lg\beta_1 = 10.5$ [10], что согласуется с $\lg\beta_2 = 20\text{--}23$ [29–31] для двухступенчатых равновесий:



Как и для обычных тиолатов золота(I), при недостатке ATGS^- образуется биядерный комплекс: $2\text{AuCl}(\text{PEt}_3) + \text{ATGS}^- = (\text{ATGS})[\text{Au}(\text{PEt}_3)]_2 + 2\text{Cl}^-$, $\lg K_1 = 3.3$. Взаимодействие ауранофина $\text{Au}(\text{ATGS})(\text{PEt}_3)$ с сывороточным альбумином изучали в работах [11, 32]. При этом ATGS^- замещается на неокисленный остаток цистеина $\text{AlbCys}_{34}\text{S}^-$ быстрее, чем за 5 мин, и образуется комплекс вида $(\text{AlbCys}_{34}\text{S})\text{Au}(\text{PEt}_3)$.

На рис. 1 показано изменение спектра $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ в 50%-ном АН при добавлении глутатиона GSH (pH 7.4, фосфатный буфер). Поскольку константа замещения Cl^- на тиолат велика, то про-

цессы протекают количественно и при обычном образовании $\text{Au}(\text{GSH})(\text{PPh}_3)$ должен был бы реализоваться стандартный вид кривой спектрофотометрического титрования, когда A изменяется почти линейно с “изломом” при $\text{GSH}/\text{Au} = 1$. Однако вид изменения спектров более сложный. В частности, наклон зависимости A от C_{GSH} намного больше и на начальном этапе соответствует образованию биядерного комплекса $(\text{GSH})[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$, который присутствует в растворе наряду с исходным $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$, так же как при взаимодействии $\text{AuCl}(\text{PEt}_3)$ с ATGS^- (см. выше). Зависимость A/IC_{Au} от $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}$ имеет вид $\varepsilon_0 + 2(\varepsilon_{21} - \varepsilon_0) C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}$, где ε_0 и $2\varepsilon_{21} - \varepsilon_0$ – коэффициенты экстинкции $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ и $(\text{GSH})[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$ соответственно.

Образование полиядерных (полимерных) тиолатных комплексов с мостиковыми атомами S характерно для золота(I). Однако при биологическом использовании эти комплексы не имеют значения, поскольку в физиологических условиях какой-либо тиолат всегда присутствует в большом избытке по сравнению с золотом(I), что приводит к образованию мономерных бис-комплексов $\text{AuR}^{(1)}\text{R}^{(2)}$. При соотношениях $1 > C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}} > 0.5$ поглощение A изменяется мало. На этом этапе, очевидно, присутствуют оба комплекса, $(\text{GSH})[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$ и $\text{Au}(\text{GSH})(\text{PPh}_3)$, и $A/IC_{\text{Au}} = (2\varepsilon_{21} - \varepsilon_1) + (2\varepsilon_1 - \varepsilon_{21}) C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}$, где ε_1 – коэффициент экстинкции $\text{Au}(\text{GSH})(\text{PPh}_3)$. При $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}} > 1$ спектр (рис. 1а, 1б) прекращает изменяться, $A/IC_{\text{Au}} = \varepsilon_1$, и даже при большом избытке GSH замещение PPh_3 не происходит. Для $\lambda = 260$ нм

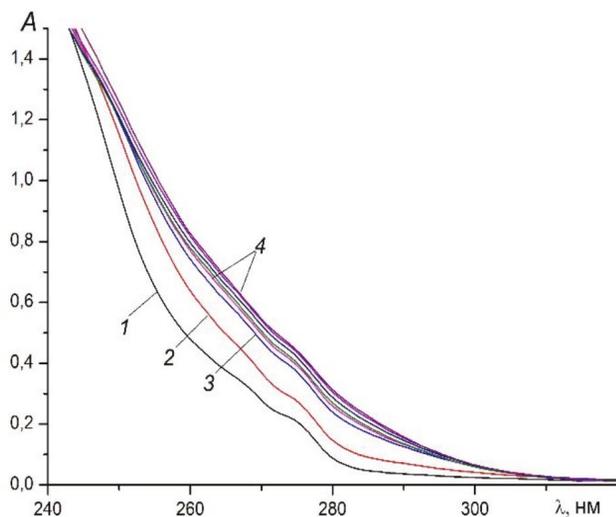


Рис. 2. Изменение УФ-спектра раствора при взаимодействии $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ с цистеином. $C_{\text{Au}} = 1.34 \times 10^{-4}$ М, C_{Cys} (10^{-4} М): 0 (1); 0.35 (2); 0.67 (3); 1.0–12 (4). рН 7.4, 50%-ный АН, $l = 1$ см.

(рис. 1) величины $\varepsilon_0 = 4.0 \times 10^3$, $\varepsilon_{21} = 1.1 \times 10^4$, $\varepsilon_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Высокие поглощения, в отличие от $\text{AuX}(\text{PEt}_3)$, обусловлены наличием трех фенильных колец в составе лиганда.

Аналогичные изменения УФ-спектров наблюдались при использовании цистеина (Cys) (рис. 2). На начальном этапе Cl^- замещается на Cys с образованием биядерного $\text{Cys}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$, а затем моноядерного $\text{Au}(\text{Cys})(\text{PPh}_3)$ комплексов. Следов белого осадка $\text{AuHCys}_{\text{ТВ}}$ не наблюдалось, т.е. замещения

фосфина на Cys не происходит, в том числе при $C_{\text{Cys}}/C_{\text{Au}} = 20$.

Практически важным является вопрос о редокс-превращениях фосфиновых комплексов. Исследования электрохимического окисления $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ на платиновом электроде в среде АН выполнены в работах [33–35] при помощи метода ЦВА. По сравнению с бис-цистеинатным $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ комплекс $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ окисляется при более высоком (на 0.35 В) потенциале, в то время как $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2^+$ – при более низком (на 0.41 В) потенциале. В ацетонитриле пик необратимого окисления $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ находится при 1.54 В (относительно НКЭ). Несмотря на очень подробные исследования, мнения авторов относительно природы процесса полностью расходятся. Одни считают, что происходит двухэлектронное окисление золото(I) \rightarrow золото(III) с последующей быстрой реакцией и образованием форм AuCl_4^- , соответствующих данному рН. Другие уверены, что окисление одноэлектронное и не затрагивает золото(I). Указаний на образование фосфиноксида $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$ нет.

На рис. 3 приведены анодные ветви первых циклов ЦВА-грамм растворов комплекса $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ в АН в присутствии 1×10^{-3} М HCl и HClO_4 . Также показаны зависимости для комплекса с добавками GSH ($C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}} = 0.4/1$ и $0.9/1$), соответствующими образованию биядерной $\text{GSH}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_2$ или моноядерной $\text{Au}(\text{GSH})(\text{PPh}_3)$ формы. Дополнительно приведены зависимости для PPh_3 и GSH. Для наглядности зависимости представлены в разностном виде: $\Delta I = I - I_{\text{фон}}$. Отметим, что, как следует из

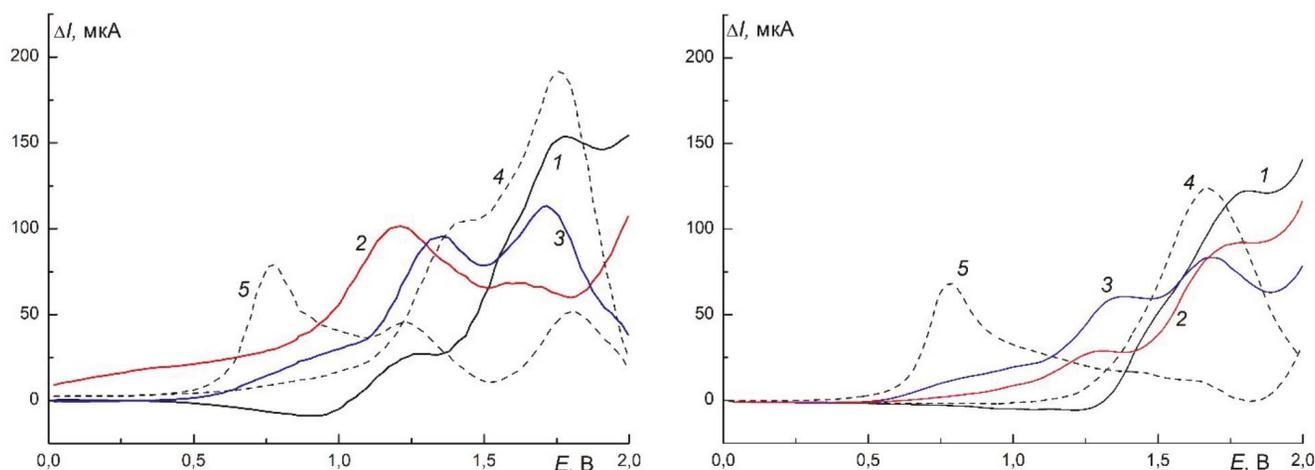


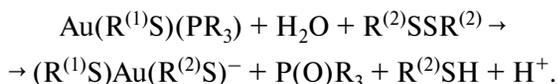
Рис. 3. ЦВА-граммы растворов, содержащих $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ ($C_{\text{Au}} = 1.0 \times 10^{-3}$ М) и GSH. $C_{\text{GSH}}/C_{\text{Au}}$: 0 (1); 0.4/1 (2); 0.9/1 (3). Зависимости (4) и (5) относятся к растворам GSH и PPh_3 ($C = 1.0 \times 10^{-3}$ М). Все растворы содержат 0.1 М LiClO_4 , АН (80%), H_2O (20%). а – 1×10^{-3} М HCl , б – 1×10^{-3} М HClO_4 . E отн. Ag^+/Ag электрода, скорость развертки 100 мВ/с.

полных циклов, обратимых процессов в этих условиях ни для одной из систем не наблюдается.

В присутствии HCl (1×10^{-3} М) обращает на себя внимание наличие пика вблизи $E = 1.25$ В практически для всех систем, который отсутствует в HClO₄ и ЦВА-грамме фона (1×10^{-3} М HCl, 80%-ный AN, 0.1 М LiClO₄). Этот факт свидетельствует, что один из процессов окисления любого из компонентов протекает с участием хлорид-иона. Положения остальных пиков в этих средах различаются мало. Зависимость для исходного комплекса AuCl(PPh₃) имеет один пик при $E = 1.80$ В, в то время как ЦВА-граммы GSH-содержащих комплексов имеют по два пика, имеющих попарно близкое расположение.

В экспериментах по окислению под действием кислорода воздуха раствор AuCl(PPh₃) в 50%-ном AN ($C_{Au} = 5 \times 10^{-5}$ М, $V = 5$ мл) помещали в закрытый сосуд со свободным объемом ~50 мл. Количество кислорода в этом объеме более чем в 200 раз превышало количество комплекса в растворе. В то же время свободного объема было совершенно недостаточно, чтобы значимо изменить объем раствора вследствие его испарения. Раствор умеренно перемешивали на магнитной мешалке на протяжении 6 ч. Концентрацию комплекса в растворе периодически проверяли спектрофотометрически. За время эксперимента никаких изменений спектра не наблюдалось. Следовательно, окисление кислородом воздуха происходит чрезвычайно медленно. Устойчивость фосфиновых комплексов к кислороду воздуха отмечена также в работе [36]. В то же время в [16] наблюдалось значительное увеличение УФ-поглощения (более чем вдвое при 260 нм) во времени как для раствора самого комплекса AuCl(PPh₃), так и для его смеси с большим избытком GSH. Причины этих изменений для лабильных комплексов золота(I) непонятны.

Для биологического применения фосфиновых комплексов важнейшее значение имеет реакция окисления фосфинового лиганда под действием дисульфидов [23, 36–38]:



Примечательно, что окисление идет в комплексе без диссоциации связи Au–P. Скорость реакции зависит от вида тиола, дисульфида, растворителя [36]. Образующийся фосфиноксид P(O)R₃ является намного более слабым лигандом, чем PR₃, и легко замещается на тиолат. В результате образуется бис-тиолатный комплекс золота(I). Аналогичные реакции проходят с участием комплекса (AlbCys₃₄S)

Au(PEt₃), образующегося при взаимодействии ауранофина с альбумином (см. выше), в составе молекулы которого есть 17 дисульфидных групп. Помимо P(O)R₃ образуется некоторое количество P(S)R₃.

Изменение УФ-поглощения растворов при взаимодействии AuCl(PPh₃) с BSA показано на рис. 4. Поскольку одному атому золота(I) требуются два лиганда, то растворы дополнительно содержали цистеин (2.0×10^{-4} М). Отметим, что в реальных системах помимо альбумина всегда присутствуют другие тиолаты (Cys, GSH, дипептиды цистеина). На рис. 4 приведены разностные спектры поглощения раствора, содержащего AuCl(PPh₃) в 1%-ном BSA ($C_{Au} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $C_{BSA} = 1.45 \times 10^{-4}$ М), и 1%-ного BSA без добавления комплекса для различных интервалов времени τ после смешения. Как следует из приведенных данных, уже для $\tau = 0$ это различие значительно отличается от спектра раствора AuCl(PPh₃), что означает образование комплекса с альбумином (AlbCys₃₄S)Au(PPh₃). Далее наблюдается более медленный рост интенсивности с появлением максимума в области 270 нм, т.е. приблизительно там же, где находится один из максимумов P(O)Ph₃ ($\epsilon \sim 1300\text{--}1500$ М⁻¹ см⁻¹). Это согласуется с известными данными об окислении фосфина дисульфидами альбумина (RSSR) с образованием бис-тиолатного комплекса (AlbCys₃₄S)Au(Cys):

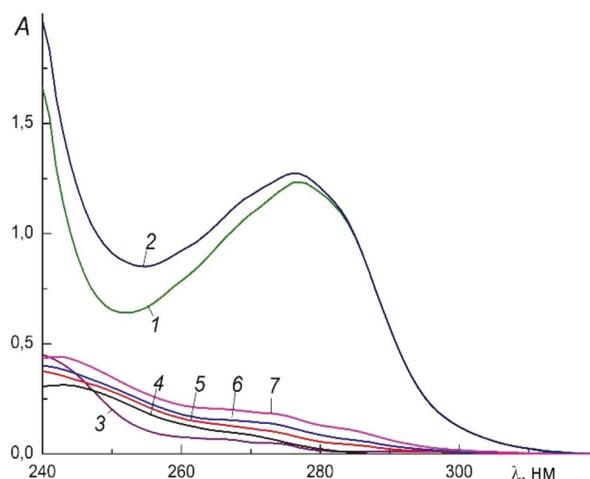
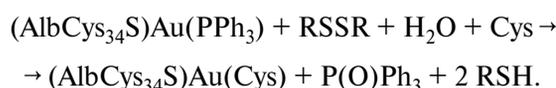


Рис. 4. Изменения УФ-спектров при взаимодействии AuCl(PPh₃) с BSA (1%) в AN (37%) в присутствии Cys (2.0×10^{-4} М). 1 – 1% BSA; 2 – 1% BSA + 1.0×10^{-4} М AuCl(PPh₃) $\tau = 0$; 3 – 1.0×10^{-4} М AuCl(PPh₃) без BSA; 4–7 – разностные спектры $A_2 - A_1$ для τ (мин) после смешения: 0 (4), 10 (5), 30 (6), 60 (7), $l = 0.2$ см.

В то же время при отсутствии дополнительного лиганда (Cys) сразу после смешения наблюдалось образование только $(\text{AlbCys}_{34}\text{S})\text{Au}(\text{PPh}_3)$, и далее спектр не изменялся. Так, в данном случае окисления фосфинового лиганда не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для фосфиновых комплексов золота(I), используемых в биологических экспериментах, в условиях, близких к физиологическим, наиболее важны два вида взаимодействий. Во-первых, это замещение нефосфинового лиганда на тиолаты, присутствующие в этом же растворе, в частности, на остаток неокисленного цистеина в составе молекулы альбумина $\text{AlbCys}_{34}\text{S}^-$. Во-вторых, это редокс-взаимодействие с дисульфидами, приводящее к окислению фосфина до фосфинооксида и его замещению на тиолат. В результате этих взаимодействий исходный комплекс за непродолжительное время полностью трансформируется в *бис*-тиолатный комплекс золота(I), в котором лигандами являются тиолаты из окружающего раствора, присутствующие в организме.

В целом, почти все исследуемые в качестве противоопухолевых препаратов и показывающие хорошие результаты комплексы золота можно разделить на три неравные группы. Самую большую группу составляют комплексы золота(III) с N-содержащими полидентатными лигандами. В работах [39, 40] на примере нескольких комплексов, имеющих низкие IC_{50} , было показано, что в физиологических условиях они быстро восстанавливаются до золота(I) тиолами, присутствующими в организме, в том числе глутатионом, цистеином и неокисленными цистеиновыми остатками в составе белков. Это ведет к образованию *бис*-тиолатных высокоустойчивых комплексов золота(I), способных к быстрому замещению на другие тиолаты из окружающей среды. В результате различные исходные комплексы золота(III) за короткое время переходят в одни и те же комплексы золота(I), лигандный состав которых определяется тиолами из окружающего раствора. Эти комплексы и обеспечивают основную часть цитотоксического действия. Следовательно, нет смысла синтезировать множество новых комплексов золота(III) и испытывать их на противоопухолевую активность. Рациональнее, используя ограниченный набор уже хорошо известных комплексов, подробнее изучить физиологическое действие тиолатных комплексов золота(I), так как несмотря на почти столетний период их практического применения в медицине механизм действия остается неясным. Един-

ственное, что не вызывает сомнения, так это очевидное положение о том, что золото(I) способно образовывать прочные связи с цистеиновыми остатками многих ферментов, изменяя характер их дальнейшего взаимодействия с белками.

Вторая группа комплексов, исследуемых в качестве противоопухолевых препаратов, включает рассматриваемые фосфиновые комплексы золота(I), из которых наиболее изучен ауранофин. Ярким примером, подтверждающим вывод о нестойкости таких комплексов, являются результаты экспериментов *in vivo* и *in vitro* с ауранофином, содержащим меченые атомы S, P, Au [41]. Оказалось, что золото намного дольше задерживается в организме по сравнению с мечеными S и P. Кроме того, после добавления препарата к крови уже через 20 мин меченые атомы оказались в разных местах: одни в плазме, другие в эритроцитах, что также свидетельствует о быстром разложении исходного комплекса и превращении его в другие формы. Таким образом, для этих комплексов золота(I) справедливы те же выводы в отношении природы их противоопухолевой активности, что и для комплексов золота(III). Следует отметить, что выводы в отношении трансформации фосфиновых комплексов были сделаны давно [41], но не были широко восприняты.

Третью, малочисленную, группу образуют комплексы золота(III) с макроциклическими лигандами. В данном случае обычный механизм восстановления золота(III) через замещение лигандов на тиолат (первая стадия процесса) практически невозможен. С другой стороны, если комплекс не способен к окислительно-восстановительным превращениям, то маловероятно, что он будет реагировать с биологическими молекулами. В литературе известны два крайних примера результатов применения таких комплексов. Первый – комплекс с цикламином (предельный циклический тетрамин), который практически не проявляет противоопухолевых свойств [42, 43]. Второй – комплексы с порфиринами, которые, наоборот, проявляют очень хорошие свойства [43, 44], хотя есть данные, что механизм физиологического действия этих комплексов совсем другой [43], отличающийся от остальных комплексов золота(III). Порфириновые комплексы фактически являются самостоятельными объектами, имеющими мало общего с другими комплексами золота(III). Вероятно, их действие связано с редокс-подвижностью порфиринового лиганда, содержащего множество сопряженных связей и способного легко восстанавливаться [45].

Дополнительным фактором противоопухолевой активности является появление при разложении исходных комплексов свободных лигандов, многие из которых сами обладают цитотоксическими свойствами. Например, в [46] показано, что активность биядерных комплексов золота(I) с бидентатными фосфиновыми лигандами вида $H_2P(CH_2)_nPH_2$ близка к активности самих лигандов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект №121031700315-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dey D., Al-Hunaiti A., Gopal V. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1222. P. 128919.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128919>
2. Корман Д.Б., Островская Л.А., Кузьмин В.А. // Вопросы онкологии. 2018. Т. 64. № 6. С. 697.
<https://doi.org/10.37469/0507-3758-2018-64-6-697-707>
3. Yeo C.I., Ooi K.K., Tiekink E.R.T. // Molecules. 2018. V. 23. P. 1410.
<https://doi.org/10.3390/molecules23061410>
4. Van der Westhuizen D., Bezuidenhout D.I., Munro O.Q. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 17413.
<https://doi.org/10.1039/d1dt02783b>
5. Radisavljević S., Petrović B. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 379.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00379>
6. Yang Z., Jiang G., Xu Z. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 423. P. 213492.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213492>
7. Lu Y., Ma X., Chang X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 5518.
<https://doi.org/10.1039/d1cs00933h>
8. Zhang J., Li Y., Fang R. et al. // Front. Pharmacol. 2022. V. 13. P. 979951.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2022.979951>
9. Shaw III C.F. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2589.
<https://doi.org/10.1021/cr980431o>
10. Bryan D.L.B., Mikuriya Y., Hempel J.C. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 4180.
<https://doi.org/10.1021/ic00272a009>
11. Roberts J.R., Xiao J., Schliesman B. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 424.
<https://doi.org/10.1021/ic9414280>
12. Keter F.K., Guzei I.A., Nell M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 2058.
<https://doi.org/10.1021/ic4025926>
13. Kim J.H., Reeder E., Parkin S., Awuah S.G. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 12335.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48584-5>
14. Landini I., Lapucci A., Pratesi A. et al. // Oncotarget 2017. V. 8. P. 96062.
<https://doi.org/10.18632/oncotarget.21708>
15. Walz D.T., DiMartino M.J., Griswold D.E. et al. // Am. J. Med. 1983. V. 75. P. 90.
[https://doi.org/10.1016/0002-9343\(83\)90481-3](https://doi.org/10.1016/0002-9343(83)90481-3)
16. Chrysouli M.P., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2018. V. 179. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.11.004>
17. Кращенко Т.Г., Введенский А.В., Бобринская Е.В., Кулешова Н.Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 16. № 1. С. 42.
18. Obradors C., Echavarren A.M. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 16.
<https://doi.org/10.1039/c3cc45518a>
19. Mézailles N., Ricard L., Gagosz F. // Org. Lett. 2005. V. 7. P. 4133.
<https://doi.org/10.1021/ol0515917>
20. Křikavová R., Hošek J., Vančo J. et al. // PLoS One. 2014. 9(9): e107373.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107373>
21. Caruso F., Rossi M., Tanski J. et al. // J. Med. Chem. 2003. V. 46. P. 1737.
<https://doi.org/10.1021/jm0204690>
22. Dickson P.N., Wehrli A., Geier G. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2921.
<https://doi.org/10.1021/ic00290a006>
23. Shaw III C.F., Isab A.A., Hoeschele J.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2254.
<https://doi.org/10.1021/ja00085a003>
24. Hormann-Arendt A.L., Shaw III C.F. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 4683.
<https://doi.org/10.1021/ic00348a019>
25. Hormann-Arendt A.L., Shaw III C.F., Bennett D.W., Reiff W.M. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3953.
<https://doi.org/10.1021/ic00242a025>
26. Ahmad S. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.10.015>
27. Белеванцев В.И., Пещевецкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 254 с.
28. Albert A., Brauckmann C., Blaske F. et al. // Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. P. 975.
<https://doi.org/10.1039/C2JA30109A>
29. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 583.
<https://doi.org/10.1007/s10953-020-00994-0>
30. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 1008.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17070157>
31. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // J. Solution Chem. 2018. V. 47. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0735-y>

32. *Coffer M.T., Shaw III C.F., Eidsness M.K. et al.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 333.
<https://doi.org/10.1021/ic00223a020>
33. *Rakhimov R.D., Butin K.P., Grandberg K.I.* // J. Organomet. Chem. 1994. V. 464. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)87282-1](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)87282-1)
34. *Anderson J.E., Sawtelle S.M., McAndrews C.E.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 2627.
<https://doi.org/10.1021/ic00339a020>
35. *Mohamed A.A., Bruce A.E., Bruce M.R.* // The chemistry of organic derivatives of gold and silver / Eds. Patai S., Rappoport Z. John Wiley & Sons, 1999. P. 313.
36. *Garusinghe G.S.P., Bessey S.M., Aghamoosa M. et al.* // Inorganics. 2015. V. 3. P. 40.
<https://doi.org/10.3390/inorganics3010040>
37. *Garusinghe G.S.P., Bessey S.M., Bruce A.E., Bruce M.R.M.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 11261.
<https://doi.org/10.1039/c6dt01400c>
38. *Coffer M.T., Shaw III C.F., Hormann A.L. et al.* // J. Inorg. Biochem. 1987. V. 30. P. 177.
[https://doi.org/10.1016/0162-0134\(87\)80062-4](https://doi.org/10.1016/0162-0134(87)80062-4)
39. *Mironov I.V., Kharlamova V.Yu.* // ChemistrySelect. 2023. V. 8. P. e202301337.
<https://doi.org/10.1002/slct.202301337>
40. *Миронов И.В., Харламова В.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1495.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600639>
41. *Pacheco E.A., Tiekink E.R.T., Whitehouse M.W.* Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences. Ch. 6: Gold Compounds and Their Applications in Medicine. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. P. 304.
<https://doi.org/10.1002/9783527626724.ch6>
42. *Kimura E., Kurogi Y., Koike T. et al.* // J. Coord. Chem. 1993. V. 28. P. 33.
<https://doi.org/10.1080/00958979308035142>
43. *Gabbiani C., Casini A., Messori L.* // Gold Bull. 2007. V. 40. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/BF03215296>
44. *Che C.-M., Sun R.W.-Y., Yu W.-Y. et al.* // Chem. Commun. 2003. P. 1718.
<https://doi.org/10.1039/b303294a>
45. *Jamin M.E., Ivamoto R.T.* // Inorganica Chim. Acta. 1978. V. 27. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87273-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87273-4)
46. *Berners-Price S.J., Sadler P.J.* // Phosphines and metal phosphine complexes: relationship of chemistry to anticancer and other biological activity in structure and bonding. 1988. V. 70. P. 27.
https://doi.org/10.1007/3-540-50130-4_2

ON PHOSPHINE-CONTAINING GOLD(I) COMPLEXES IN SOLUTIONS IN CONNECTION WITH THEIR BIOLOGICAL APPLICATIONS

I. V. Mironov^{a, *}, V. Yu. Kharlamova^a, D. B. Kal'nyi^a

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
 Novosibirsk, 630090 Russia*

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

Some transformations involving AuCl(PPh₃) in CH₃CN/H₂O solution are considered and a comparison is made with known data for auranofin. Interaction with GSH leads to the formation of a binuclear (GSH)[Au(PPh₃)₂]₂ (at C_{GSH}/C_{Au} < 0.5) or mononuclear Au(GSH)(PPh₃) (C_{GSH}/C_{Au} > 0.5) complex; PPh₃ substitution is not observed. Interaction with BSA leads to Cl⁻ substitution. A cyclic voltammetry study showed the presence of several peaks of irreversible oxidation of AuCl(PPh₃) and complexes with GSH.

Keywords: gold(I) compounds, phosphines, complexation, thiols

УДК 66.081.6

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ТРИПТОФАНА И БИПИРИДИЛЭТИЛЕНА, КОНСОЛИДИРОВАННАЯ НА ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЕ

© 2023 г. О. Ю. Пономарева^{a, b, *}, Н. А. Дрожжин^{a, b}, И. И. Виноградов^{a, b}, Т. Н. Вершинина^{a, b}, В. А. Алтынов^a, И. Зуба^c, А. Н. Нечаев^{a, b}, А. Павлюкойч^c

^a Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, 141980 Россия

^b Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская 19, Дубна, 141982 Россия

^c Институт ядерной химии и технологий, Дородна 16, Варшава, 03-195 Польша

*e-mail: ouyivanshina@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

Разработан подход к модифицированию трековой мембраны металл-органической каркасной структурой на основе никеля, L-триптофана и 1,2-бис(4-пиридил)этилена. Исследовано влияние заряда поверхности ТМ на процесс самосборки Ni-МОКС. Установлено, что микроструктура Ni-МОКС не зависит от способа модифицирования ТМ. Самосборка Ni-МОКС на ТМ, модифицированной нановолокнами из хитозана, является наиболее перспективным подходом к созданию композита ТМ и Ni-МОКС, поскольку не снижает эксплуатационные качества мембраны. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии показано, что состав и структура Ni-МОКС в свободном состоянии (в виде порошка) и в составе консолидированного материала идентичны. Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии порошков Ni-МОКС после контакта с растворами солей Cd, Cu, Cs и изучение кинетики сорбции ионов Cd, Li, Ag, Zn, Mg и Li показали, что Ni-МОКС может являться потенциальным сорбентом ионов металлов.

Ключевые слова: трековая мембрана, металл-органические каркасные структуры, нановолокно, хитозан

DOI: 10.31857/S0044457X24060132, **EDN:** XSWBHY

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) — это кристаллические соединения, состоящие из ионов или кластеров металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами с образованием одно-, двух- или трехмерных структур, которые могут быть пористыми. Благодаря высокой пористости эти соединения являются перспективными адсорбентами [1, 2]. Их используют для хранения водорода [3], селективной адсорбции газов (CO₂, CH₄) [4], очистки воды от тяжелых металлов [5], в качестве стационарной фазы в газовой хроматографии [6]. Отдельный интерес представляют биологически активные и гомохиральные МОКС [7, 8].

В последнее время большое внимание уделяется нанесению (или консолидации) МОКС на различные носители [9]. Закрепление частиц МОКС на носителе избавляет от необходимости работы с по-

рошками. Композиты на основе неорганических носителей в основном исследуются в газовых системах [10, 11]. Предпринимаются попытки нанесения МОКС и на полимерные носители, в том числе на трековые мембраны (ТМ), широко используемые в жидкостной фильтрации [12–19]. Трековые мембраны способны эффективно задерживать коллоидные частицы размером >250 нм, но молекулы и ионы проникают сквозь поры [13]. Модифицирование ТМ металл-органическими каркасными структурами может привести к созданию материалов для эффективной очистки жидкостей от микрочастиц и ионов. Консолидация МОКС на ТМ является нетривиальной задачей, поскольку необходимо прочное закрепление МОКС на носителе с одновременным сохранением свойств МОКС и ТМ.

В настоящей работе исследовали МОКС на основе никеля, L-триптофана (L-**trp**) и 1,2-ди(4-пиридил)этилена (**bpe**) — {[Ni(L-**trp**)(**bpe**)(H₂O)] · H₂O · NO₃}_n

(Ni-МОКС), впервые синтезированную в работе [20]. В [20] были исследованы адсорбционные характеристики данного соединения по отношению к ионам Ru^{3+} , которые попадают в природные воды в результате деятельности предприятий атомной промышленности [21]. В качестве носителя для МОКС была выбрана трековая мембрана. Она характеризуется однородностью распределения пор по размерам, хорошей производительностью, высокой селективностью, химической стойкостью и высокой прочностью [12, 13].

Таким образом, целью работы является разработка подхода к модифицированию поверхности ТМ Ni-МОКС. Для реализации поставленной цели необходимо исследовать влияние заряда поверхности носителя на самосборку Ni-МОКС, состав и структуру Ni-МОКС в виде порошка и в составе консолидированного материала, а также массовые и эксплуатационные характеристики полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для Ni-МОКС использовали полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) ТМ толщиной 23 мкм с диаметром пор 0.3 мкм и плотностью пор $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, изготовленную из ПЭТФ-пленки Hostaphan RNK производства “Mitsubishi polyesterfilm”.

В работе использовали следующие коммерчески доступные реактивы: азотную кислоту 65%, полиэтиленмин (ПЭИ, Mw = 60000 г/моль), фосфатно-солевой буфер, хитозан (Mw = 200000 г/моль), полиэтиленоксид (ПЭО, Mw = 300000 г/моль), уксусную кислоту 99.8%, глутаровый альдегид 25% (ГА), хлорид калия (KCl, ч. д. а.), L-триптофан (ч. д. а.), 1,2-бис(4-пиридил)этилен (бипиридилэтилен, 97%), нитрат никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, х. ч.), метанол (ч. д. а.), хлорид кадмия ($CdCl_2$, х. ч.), сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х. ч.), хлорид цезия ($CsCl$, о. с. ч.), деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм · см.

Модифицирование ТМ. Для исследования влияния заряда поверхности ТМ на самосборку Ni-МОКС образцы ТМ подвергали обработке по следующим методикам.

Кислотный гидролиз по методике, описанной в [22], применяли как способ увеличения отрицательного заряда поверхности. Трековые мембраны помещали в 35%-ный раствор азотной кислоты, нагретый до 120°C. По истечении 30 мин образцы

промывали в деионизированной воде в течение 5 мин (далее – ТМ/ HNO_3).

С целью создания положительного заряда на поверхности ТМ образцы обрабатывали в растворе ПЭИ [23]. Трековые мембраны, предварительно промытые в течение минуты в ацетоне и деионизированной воде, выдерживали в 0.1%-ном водном растворе ПЭИ при встряхивании с частотой 80 мин^{-1} в течение 2 ч. Далее мембраны промывали деионизированной водой в течение минуты, после чего проводили сшивку ПЭИ 1%-ным раствором ГА в фосфатно-солевом буфере при 40°C (рН 7.8). По истечении 1 ч мембраны промывали в фосфатно-солевом буфере и в деионизированной воде в течение минуты (далее – ТМ/ПЭИ).

Оценку влияния поверхности носителя на самосборку Ni-МОКС проводили путем синтеза Ni-МОКС на ТМ с нановолокнами из хитозана. Нановолокна получали методом электроформования на установке Nanon 01-A по методике, описанной в работе [12]. Формовочный раствор с концентрацией 4% хитозана и ПЭО, взятых в соотношении 90/10 по массе, в 90%-ной уксусной кислоте подвергали электроформованию при напряжении 28 кВ и скорости подачи 1 мл/ч на поверхность ТМ со слоем титана толщиной $80 \pm 4 \text{ нм}$, полученным методом магнетронного напыления. Сшивку нановолоконного слоя проводили в парах ГА. В вакуумный сушильный шкаф помещали мембраны и 10 мл 25%-ного водного раствора ГА. Сшивку проводили при 37°C и давлении 0.003 мбар в течение 24 ч (далее – ТМ + Хитозан). Толщина слоя и средний диаметр нановолокон, определенные на основе анализа микрофотографий образцов, составили 50 мкм и 170 нм соответственно.

Синтез МОКС. Ni-МОКС синтезировали по методике, описанной в [20]. L-триптофан (95.5 мг) и бипиридилэтилен (85 мг) растворяли в смеси 19 мл метанола и 1.5 мл воды, после чего добавляли раствор $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (136 мг) в 6.5 мл воды. Полученный раствор (рН 4.5) выдерживали при температуре 50°C в течение 24 ч в герметичном ПЭТФ-сосуде. Осадок отделяли от раствора методом фильтрации, промывали деионизированной водой и высушивали в течение 24 ч при температуре 50°C.

Синтез МОКС на поверхности носителя. Для синтеза на поверхности носителя образцы исходной ТМ или мембраны, подвергшейся модифицированию, диаметром 45 мм помещали в раствор, приготовленный описанным выше способом. Синтезы проводили при той же температуре в течение 1, 2, 4, 8,

24 и 48 ч. Полученные образцы промывали и высушивали аналогично методике, описанной выше.

Анализ образцов. ζ -Потенциал поверхности образцов ТМ измеряли с помощью электрокинетической проточной ячейки с хлорсеребряными электродами. В качестве равновесного проводящего раствора использовали 0.01 М раствор хлорида калия со значениями рН 3, 5, 7 и 9. Для уменьшения значения рН использовали соляную кислоту, для увеличения – гидроксид калия. Давление равновесного раствора составляло от 0.02 до 0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа. Значение ζ -потенциала мембран рассчитывали по уравнению Гельмгольца–Смолуховского [24].

Количество Ni-МОКС, синтезированной на носителе, находили гравиметрически по увеличению массы образца.

Морфологический анализ поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi S-3400N с термоэмиссией в режиме вторичных электронов при напряжении 12 кВ. Полученные изображения обрабатывали в программной оболочке GatanDigitalMicrograph.

Элементный анализ порошка Ni-МОКС был выполнен на автоматическом CHN-анализаторе VarioMacroCube (Elementar). Элементный состав поверхности анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ThermoFisher Scientific K-Alpha с использованием полусферического анализатора. Возбуждение фотоэлектронов проводили рентгеновским излучением алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C1s (285.0 эВ). Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом 0.5 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage.

Функциональные группы на поверхности образцов исследовали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье ThermoFisher Scientific Nicolet 6700 с использованием приставки Smart iTR. Измерения были выполнены с разрешением 2.0 см^{-1} , количество сканирований составляло не менее 48.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на порошковом дифрактометре PANalyticalEmpyrean (CuK_{α} -излучение) с использованием высокоэффективного позиционно-чувствительного детектора Pixel3D при напряжении рентгеновской трубки 40 кВ и токе 40 мА. Съемку проводили в диапазоне

углов 2θ от 5° до 50° с шагом $\Delta\theta = 0.026^{\circ}$. Уточнение параметров кристаллической решетки Ni-МОКС проводили с использованием программы MAUD [25].

Измерение удельной производительности по воде проводили в тупиковом режиме фильтрации. При давлении 0.02–0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа измеряли время истечения деионизированной воды через образцы (рабочий диаметр 40 мм). Фильтрацию проводили с модифицированной стороны мембраны.

Для качественного анализа сорбции Ni-МОКС ионов тяжелых металлов 50 мг порошка Ni-МОКС помещали в пробирки и заполняли 10 мл водного раствора $CdCl_2$, $CuSO_4$ или $CsCl$ с концентрацией ионов металлов 1200 мг/л. После встряхивания в течение 24 ч с частотой 100 мин^{-1} при комнатной температуре Ni-МОКС отделяли методом фильтрования. Высушенный в течение 24 ч при температуре 50°C порошок анализировали методом РФЭС.

Для изучения кинетики сорбции ионов тяжелых металлов 50 мг порошка Ni-МОКС помещали в пробирки и заполняли 10 мл водного раствора $CdCl_2$, $AgNO_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ или $LiCl$ с концентрацией ионов металлов 100 мг/л. После встряхивания в течение 5, 15, 30, 60, 120, 180 и 240 мин с частотой 100 мин^{-1} при комнатной температуре Ni-МОКС отделяли методом фильтрования. Концентрацию ионов металлов определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Exres 6000. Для кадмия, серебра, цинка, магния и лития выбраны аналитические линии с длинами волн: 228.802, 338.289, 213.856, 279.079 и 610.362 нм соответственно.

Коэффициент адсорбции K_d вычисляли по формуле:

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% . \quad (1)$$

Величину адсорбции q вычисляли согласно уравнению:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} , \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация (мг/л), C_t – концентрация после сорбции (мг/л), V – объем раствора (л), m – масса сорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью работы являлась разработка подхода к созданию композита Ni-МОКС и ТМ. Для реализации поставленной цели необходимо исследовать

влияние заряда поверхности носителя на процесс самосборки Ni-МОКС. В качестве методов изменения заряда поверхности ТМ выбраны гидролиз в азотной кислоте, обработка в ПЭИ и напыление нановолокон из хитозана методом электроформования.

Предполагается, что обработка ПЭТФ ТМ азотной кислотой приводит к увеличению количества карбоксильных групп на поверхности ТМ и увеличению отрицательного заряда поверхности [22]. Обработку мембран в ПЭИ проводили с целью замены карбоксильных групп ТМ на аминогруппы ПЭИ и изменения заряда поверхности ТМ на положительный [23]. Напыление нановолокон из хитозана проводили для изменения морфологии и создания аминогрупп на поверхности ТМ.

Для подтверждения данных предположений были проведены электрокинетические измерения мембран. На рис. 1 представлен график зависимости ζ -потенциала исходной и модифицированных мембран от величины рН. При рН 5 заряд поверхности ТМ/ HNO_3 увеличился почти в два раза по сравнению с исходной ТМ. ζ -Потенциал поверхности исходной мембраны при рН 5 составлял -27.9 мВ. Методом кислотного гидролиза значение увеличено до -59.6 мВ. При этом значительных изменений в положении изоэлектрической точки не отмечается. ζ -Потенциал ТМ/ПЭИ сместился в положительную область и составил 13.2 мВ при рН 5. Изоэлектрическую точку ТМ/ПЭИ достоверно определить не удалось, так как кривая в диапазоне рН 3–9 полностью расположена в положительной области. По характеру кривой можно предположить, что изоэлектрическая точка значительно смещается в основную область. Полученные результаты можно считать подтверждением того, что на поверхности ТМ/ПЭИ находятся аминогруппы, изменяющие ζ -потенциал поверхности мембраны. Модифицирование ТМ нановолокнами из хитозана также смещает положение изоэлектрической точки относительно исходной ТМ до рI 3.9, что объясняется наличием аминогрупп в хитозане. Полученные значительные различия в

положении изоэлектрической точки и величине ζ -потенциалов ТМ/ПЭИ и ТМ + Хитозан объясняются тем, что на поверхности ТМ/ПЭИ находится большее количество свободных аминогрупп, так как нановолокна из хитозана сшивались в парах ГА. Во время сшивки альдегидные группы ГА взаимодействуют с аминогруппами хитозана [12]. Это приводит к уменьшению количества свободных аминогрупп. Также влияние оказывают кислые гидроксильные и карбоксильные группы, содержащиеся в хитозане. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что представленные методики позволяют изменять заряд поверхности ТМ.

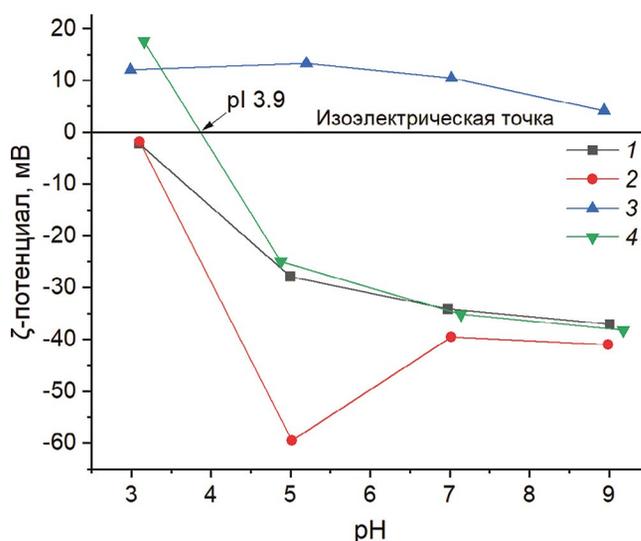


Рис. 1. ζ -Потенциал мембран в зависимости от рН электролита: 1 – ТМ; 2 – ТМ/ HNO_3 ; 3 – ТМ/ПЭИ; 4 – ТМ + Хитозан.

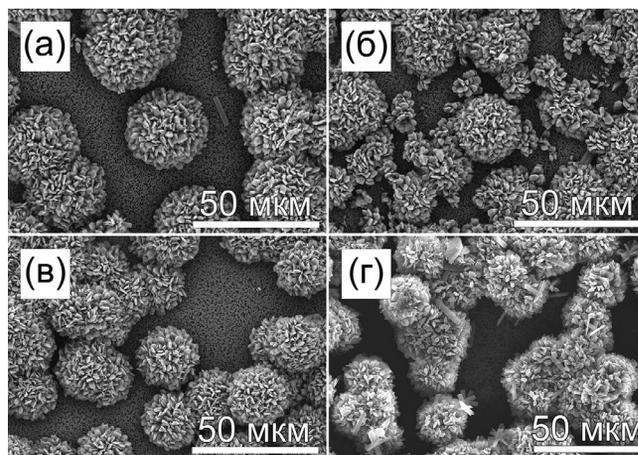


Рис. 2. Микрофотографии поверхности композитов, синтезированных в течение 24 ч: а – ТМ + Ni-МОКС; б – ТМ/ HNO_3 + Ni-МОКС; в – ТМ/ПЭИ + Ni-МОКС; г – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС.

Таблица 1. Массовые характеристики композитов ТМ и Ni-МОКС

Образец	Удельная масса Ni-МОКС, мг/см ²
ТМ + Ni-МОКС	2.0 ± 0.2
ТМ/ HNO_3 + Ni-МОКС	2.1 ± 0.3
ТМ/ПЭИ + Ni-МОКС	2.2 ± 0.3
ТМ + Хитозан + Ni-МОКС	2.2 ± 0.3

Следующим этапом являлся синтез Ni-МОКС на описанных выше носителях. Из анализа микрофотографий (рис. 2) можно сделать вывод, что на поверхности всех носителей происходит самосборка сферических конгломератов Ni-МОКС, средний диаметр которых составляет 20–25 мкм для разных образцов. Таким образом, модифицирование поверхности ТМ не оказывает значительного влияния на морфологию Ni-МОКС. Происходит объемное осаждение соединения, после чего частицы Ni-МОКС объединяются в конгломераты на поверхности носителя.

Существенных отличий в массовом составе модифицированных мембран (табл. 1) также не наблюдалось.

Исследование удельной производительности мембран по чистой воде проводили с целью оценки влияния модифицирования на эксплуатационные характеристики мембран. Результаты представлены на рис. 3.

Удельная производительность исходной ТМ составляет 0.75 ± 0.03 л/ч · см² при давлении 0.06 МПа. После самосборки Ni-МОКС на поверхности ТМ удельная производительность уменьшается на ~35% (при 0.06 МПа) на всех мембранах, за исключением ТМ + Хитозан, удельная производительность которой составляет 0.73 ± 0.02 л/ч · см² (при 0.06 МПа), что соответствует показателям исходной ТМ. Таким образом, самосборка Ni-МОКС на нановолокнах из хитозана является наиболее перспективным подходом к созданию композита Ni-МОКС и ТМ, так как не снижает производительность мембраны.

Сохранение удельной производительности ТМ при включении в композит нановолокон из хитозана может быть объяснено самосборкой Ni-МОКС на поверхности нановолоконной сетки (рис. 4а). Главный компонент нановолокон, хитозан, образуя хелатные связи, обеспечивает эффективную сорбцию переходных металлов, включая никель [26]. Адсорбированные ионы никеля выступают в качестве активных центров в процессе самосборки Ni-МОКС.

Частицы Ni-МОКС оказываются зафиксированными между нановолокнами (рис. 4б) и не перекрывают поры мембраны. На поверхности носителя ТМ + Хитозан сферические конгломераты Ni-МОКС отчетливо проявляются после 2 ч синтеза (рис. 5а). С увеличением времени синтеза увеличивается средний диаметр конгломератов (~15 мкм для 2 ч и ~25 мкм для 24 ч), которые в дальнейшем объединяются между собой (рис. 5б). Синтез в течение 48 ч приводит к отслаиванию Ni-МОКС от носителя

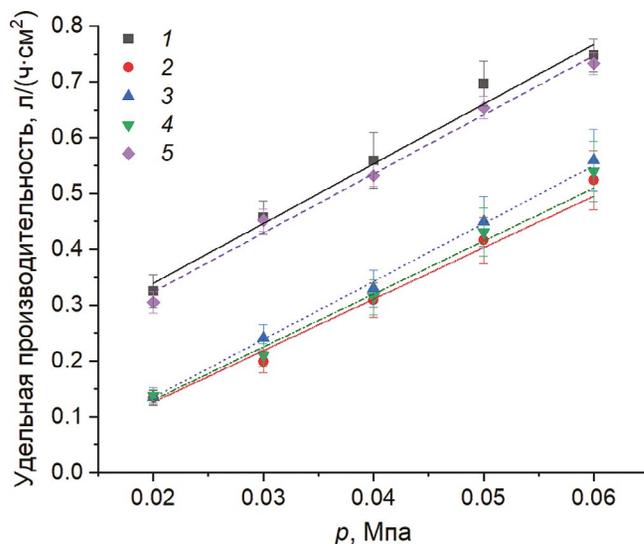


Рис. 3. Усредненная удельная производительность по воде исследуемых мембран: 1 – ТМ; 2 – ТМ + Ni-МОКС; 3 – ТМ/HNO₃ + Ni-МОКС; 4 – ТМ/ПЭИ + Ni-МОКС; 5 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС.

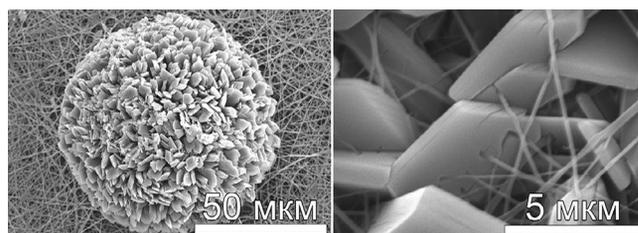


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образца ТМ + Хитозан + Ni-МОКС с разным увеличением, время синтеза 24 ч.

(рис. 5в). При меньшем времени синтеза данный эффект не наблюдается.

Зависимость удельной массы Ni-МОКС в образцах ТМ + Хитозан + Ni-МОКС от времени синтеза представлена на рис. 6. Максимум наблюдается при 24 ч синтеза, после следует снижение (~50%) удельной массы Ni-МОКС. Это может быть связано с отслаиванием соединения от поверхности носителя, что согласуется с данными РЭМ (рис. 5в). Таким образом, установлено, что оптимальным временем синтеза Ni-МОКС на носителе ТМ + Хитозан является 24 ч.

На основании удельной производительности по воде и массовых характеристик модифицированных мембран можно утверждать, что наиболее перспективным подходом консолидации Ni-МОКС на поверхности ТМ является использование промежуточного нановолоконного слоя из хитозана. Оптимальным временем синтеза Ni-МОКС является

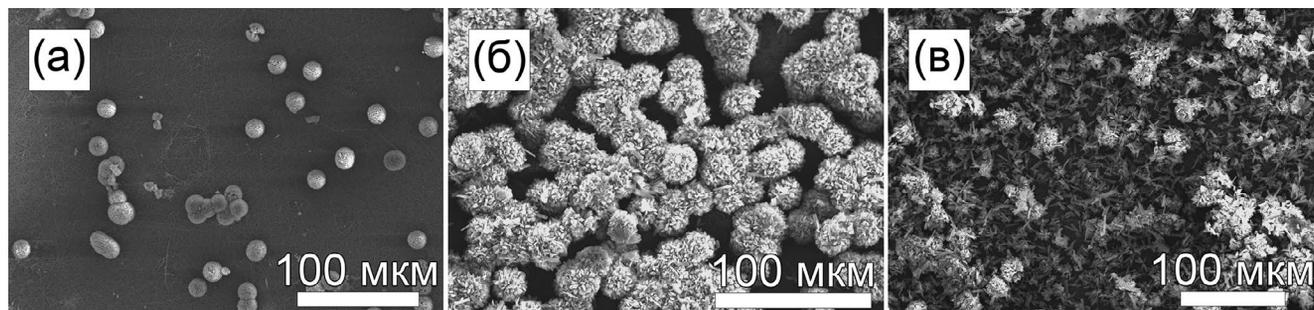


Рис. 5. Микрофотографии поверхности композитов ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтезированных в течение 2 (а), 24 (б) и 48 (в) ч.

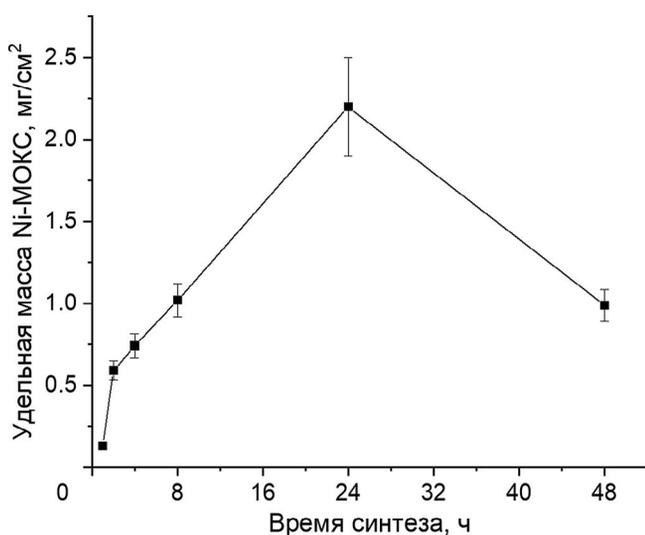


Рис. 6. График зависимости удельной массы Ni-МОКС в композите ТМ + Хитозан + Ni-МОКС от продолжительности синтеза.

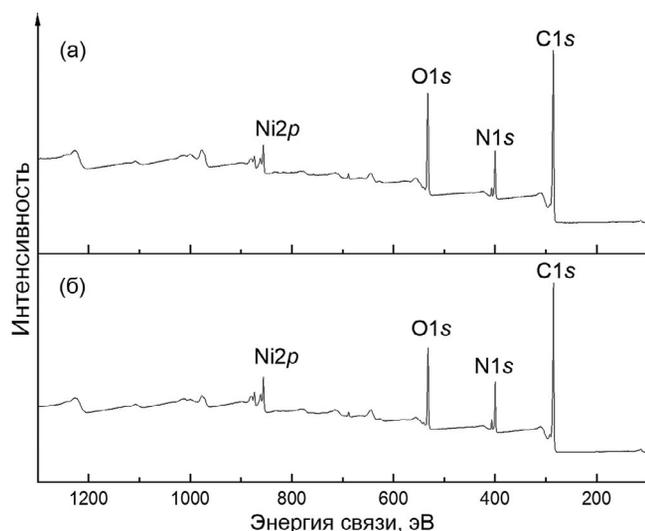


Рис. 7. Спектры РФЭС: а – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС; б – порошок Ni-МОКС.

24 ч, так как при этом времени масса Ni-МОКС на поверхности ТМ + Хитозан максимальна. Поэтому сравнительный анализ кристаллической структуры, элементного состава и функциональных групп был выполнен для Ni-МОКС в виде порошка и Ni-МОКС, синтезированной в течение 24 ч, на поверхности ТМ + Хитозан.

С целью подтверждения ожидаемой стехиометрии порошка Ni-МОКС был проведен анализ легких элементов на СНН-анализаторе. Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными значениями:

Найдено, мас. %: С 50.81, Н 4.73, N 12.86;

Вычислено для $\text{NiC}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_7$, мас. %: С 50.95, Н 4.62, N 12.92.

По результатам РФЭС, качественный элементный состав Ni-МОКС и композитов ТМ + Хитозан + Ni-МОКС одинаков. В спектрах присутствуют пики углерода C1s, азота N1s, кислорода O1s и никеля Ni2p (рис. 7).

Количественный состав несколько отличается из-за наличия слоя нановолокон из хитозана, который вносит вклад в конечное соотношение элементов.

ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье применяли для анализа функциональных групп Ni-МОКС в виде порошка и в составе композита. Полученные спектры представлены на рис. 8.

В спектрах присутствуют пики 1599 см^{-1} (валентное колебание C–C и деформационные колебания C–N и C–H), 1248 см^{-1} (валентные колебания C–C и C–N, деформационное колебание C–H), 986 см^{-1} (колебание C–C пиридинового кольца) и 820 см^{-1} (скелетные колебания C–C и C–H), принадлежащие 1,2-бис(4-пиридил)этилену [27]. Расщепление пиков на 3034 и 2904 см^{-1} (валентное колебание C–H-связи) вызвано наличием бензольного кольца в L-триптофане. Пики 1686 см^{-1} (валентное колебание COO^-) и 1585 см^{-1} (асимметричное колебание $-\text{NH}_3^+$)

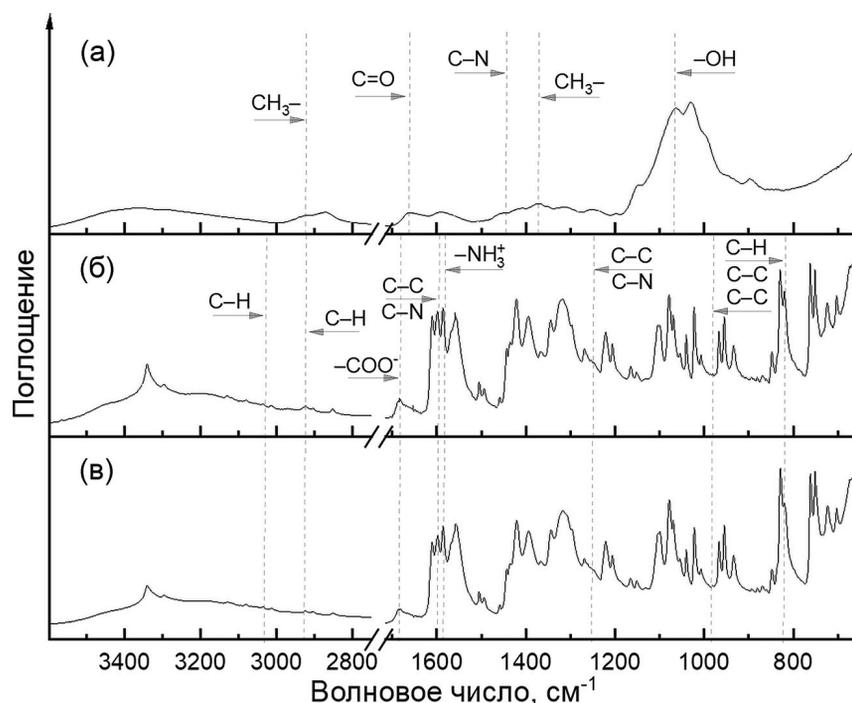


Рис. 8. ИК-Фурье-спектры: а – ТМ + Хитозан; б – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС; в – порошок Ni-МОКС.

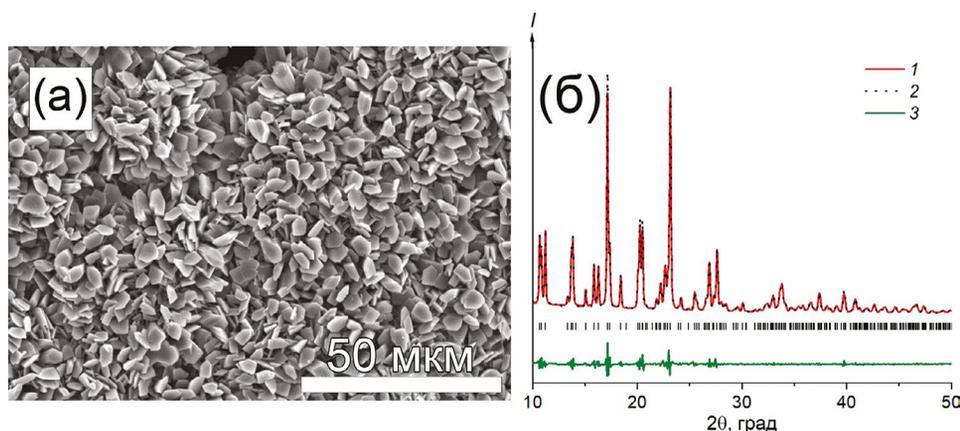


Рис. 9. а – Микрофотография порошка Ni-МОКС; б – рентгенограмма Ni-МОКС после уточнения методом Ритвельда. $R_{wp} = 3.73$, $\chi^2 = 4.1$: 1 – экспериментальная; 2 – расчетная; 3 – разностная.

также были отнесены к L-триптофану [28]. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что функциональные группы на поверхности Ni-МОКС в свободном состоянии и в составе композита аналогичны.

Впервые соединение $\{[\text{Ni}(\text{L-trp})(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3\}_n$ (Ni-МОКС) синтезировано и описано в работе [20]. Как видно из рис. 9а, частицы Ni-МОКС в порошке идентичны частицам, формирующим конгломераты на поверхности носителей (например, рис. 4). Согласно [20], элементарная асимметричная

единица Ni-МОКС состоит из центрального иона Ni^{2+} , связанного с лигандами (L-триптофаном и бипиридилэтиленом), молекулой координационной воды, а также “гостевыми” молекулой воды и нитрат-ионом для баланса заряда.

В настоящей работе проведено уточнение параметров кристаллической решетки данной каркасной структуры. Для обработки рентгенограмм порошка Ni-МОКС (рис. 9б) за основу брали данные, полученные для аналогичного соединения цинка [29]. Согласно результатам уточнения, соединение

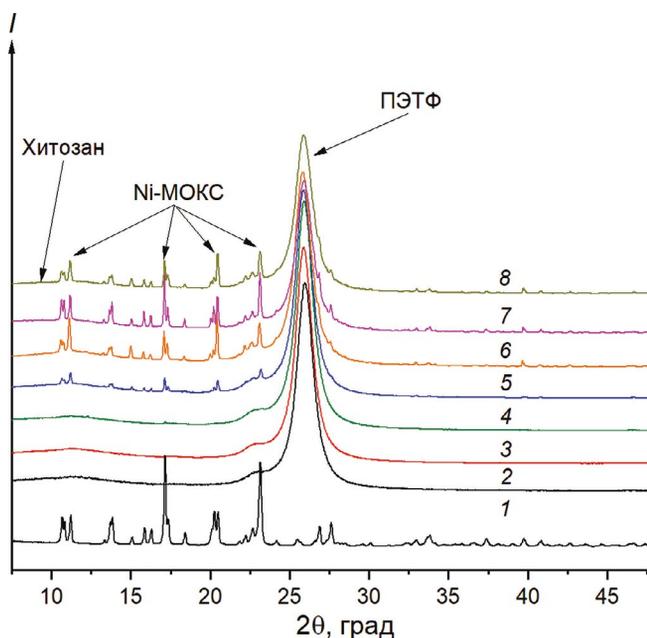


Рис. 10. Рентгенограммы образцов: 1 – порошок Ni-МОКС; 2 – ТМ + Хитозан; 3 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 1 ч; 4 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 2 ч; 5 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 4 ч; 6 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 8 ч; 7 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 24 ч; 8 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 48 ч.

$\text{NiC}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.4966(6) \text{ \AA}$, $b = 10.3307(9) \text{ \AA}$, $c = 13.619(1) \text{ \AA}$, $\beta = 103.243(6)^\circ$. Число формульных единиц в ячейке равно 2.

Для подтверждения того, что кристаллическая структура Ni-МОКС на носителе и в виде порошка аналогична, был проведен РСА. На рентгенограммах на рис. 10 в области до 15° можно наблюдать аморфное гало, характерное для нановолокон из хитозана, сшитого глутаровым альдегидом [30]. Широкий пик с центром $\sim 26^\circ$ был расшифрован как пик ПЭТФ [31]. Остальные пики соответствуют Ni-МОКС. Интенсивность пиков растет с увеличением времени синтеза, что подтверждает увеличение количества Ni-МОКС на поверхности мембраны. На рентгенограмме, полученной с образца, синтезированного в течение 48 ч, интенсивность рефлексов от Ni-МОКС снижается, что согласуется с результатами РЭМ и графиком зависимости массы Ni-МОКС от продолжительности синтеза. Методом РСА показано, что кристаллическая структура Ni-МОКС в виде порошка и в составе композита идентична.

В работе проведен качественный анализ сорбции ионов тяжелых металлов с целью определения по-

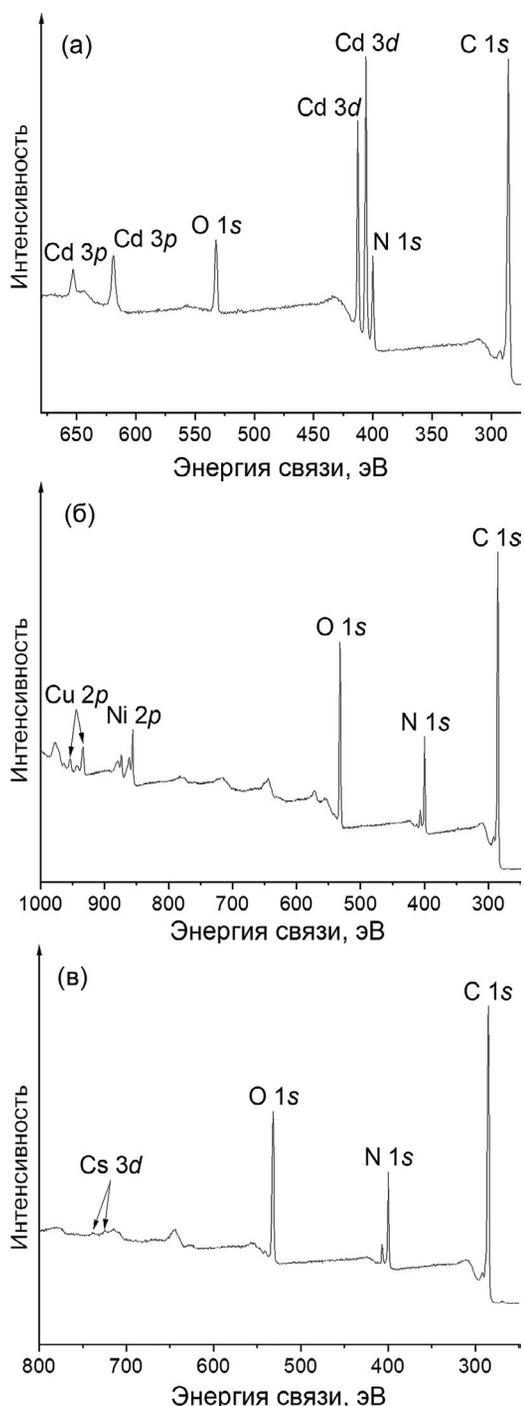


Рис. 11. Спектры РФЭС Ni-МОКС после контакта с ионами кадмия (а), меди (б), цезия (в).

тенциальной возможности использования Ni-МОКС в качестве селективного сорбента ионов тяжелых металлов. Анализ спектров РФЭС порошков Ni-МОКС после контакта с растворами солей Cd, Cu и Cs (рис. 11) показал, что интенсивность пиков металлов убывает в ряду $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Cs}$.

Таблица 2. Коэффициенты и величины адсорбции ионов металлов на Ni-МОКС (время контакта 120 мин)

Ион	Коэффициент адсорбции, %	Величина адсорбции, мг/г
Cd ²⁺	71 ± 4	17.7 ± 0.9
Ag ⁺	36 ± 4	8.2 ± 0.6
Zn ²⁺	33 ± 3	7.0 ± 0.6
Mg ²⁺	7.5 ± 1.8	1.6 ± 0.4
Li ⁺	2.4 ± 1.1	0.5 ± 0.2

Результаты исследования кинетики адсорбции ионов Li⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺ представлены на рис. 12. Максимальный коэффициент адсорбции достигался через 120 мин. Дальнейшее увеличение времени адсорбции не приводило к существенным изменениям. Установлено, что коэффициент и величина адсорбции, численные значения которых представлены в табл. 2, убывают в ряду Cd²⁺ > Ag⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ > Li⁺.

Согласно принципу “жестких” и “мягких” кислот и оснований (принцип Пирсона), ионы сорбируемых металлов относятся к “мягким” (Cd²⁺, Ag⁺), переходным (Zn²⁺, Cu²⁺) и “жестким” (Mg²⁺, Li⁺, Cs⁺) кислотам соответственно [32]. Из анализа спектров РФЭС следует, что наиболее интенсивные пики металла отмечены на порошке после контакта с ионами кадмия. Далее интенсивность пиков металлов убывает. Анализ кинетики адсорбции ионов металлов показал, что наибольшие коэффициент и величина адсорбции также отмечены на Ni-МОКС + Cd²⁺. Далее значения величин убывают. Полученные результаты согласуются с принципом Пирсона, который может применяться для оценки селектив-

ности сорбции ионов металлов [33]. Таким образом, Ni-МОКС может являться потенциальным сорбентом ионов металлов, относящихся к “мягким” кислотам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана возможность консолидации Ni-МОКС на поверхности ТМ путем самосборки конгломератов. Исследована морфология Ni-МОКС на ТМ, модифицированной разными способами. Для изменения заряда поверхности ТМ использовали кислотный гидролиз и обработку в растворе ПЭИ. Эксперименты по оценке ζ-потенциала показали, что кислотный гидролиз увеличивает отрицательный заряд носителя, а обработка в ПЭИ создает положительный заряд. Модифицирование ТМ нановолокнами из хитозана со средним диаметром 170 нм изменяло как морфологию поверхности, так и заряд. Анализ микрофотографий поверхностей мембран, полученных путем синтеза Ni-МОКС на вышеописанных носителях, показал, что на поверхностях всех носителей происходит самосборка сферических конгломератов Ni-МОКС, средний диаметр которых приблизительно одинаков для образцов на основе исходной и модифицированных ТМ и составляет ~25 мкм. Исследование массовых характеристик мембран показало, что наибольшая удельная масса Ni-МОКС (2.2 ± 0.3 мг/см²) достигается на ТМ/ПЭИ и ТМ + Хитозан и незначительно превышает удельную массу МОКС на других носителях. Таким образом, изменение заряда поверхности носителя не оказывало значительного влияния на процесс самосборки Ni-МОКС.

Удельная производительность по воде образцов, полученных синтезом Ni-МОКС на ТМ/HNO₃ и ТМ/ПЭИ, снизилась на 35% при давлении 0.06 МПа. Образцы, полученные синтезом Ni-МОКС на поверхности ТМ + Хитозан, сохраняли показатели производительности по воде относительно исходной ТМ. Таким образом, самосборка Ni-МОКС на ТМ с нановолокнами из хитозана на поверхности – наиболее перспективный подход, так как обеспечи-

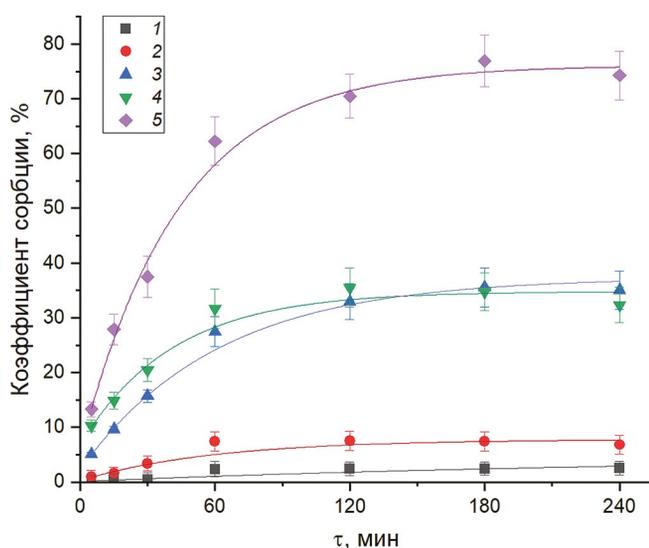


Рис. 12. Кинетика адсорбции ионов металлов: 1 – Ni-МОКС + Li⁺, 2 – Ni-МОКС + Mg²⁺, 3 – Ni-МОКС + Zn²⁺, 4 – Ni-МОКС + Ag⁺, 5 – Ni-МОКС + Cd²⁺.

вает самую высокую массу Ni-МОКС при сохранении показателей удельной производительности мембраны по воде относительно исходной ТМ.

Исследование кинетики роста Ni-МОКС на ТМ + Хитозан показало, что в процессе синтеза увеличивается средний диаметр сфер (~15 мкм для 2 ч и ~25 мкм для 24 ч), в дальнейшем они объединяются между собой. Увеличение времени синтеза до 48 ч негативно сказывается на формировании ансамблей конгломератов Ni-МОКС. Максимальная удельная масса Ni-МОКС отмечена на образце ТМ + Хитозан + Ni-МОКС при 24 ч синтеза.

Методом РСА показано, что кристаллическая структура Ni-МОКС на ТМ + Хитозан и в виде порошка аналогична. Анализ спектров поглощения в ИК-диапазоне с преобразованием Фурье показал, что функциональные группы на поверхности образцов ТМ + Хитозан + Ni-МОКС аналогичны функциональным группам порошка Ni-МОКС. По результатам РФЭС, качественный элементный состав композита аналогичен составу Ni-МОКС в виде порошка. Таким образом, проведенный сравнительный анализ структуры Ni-МОКС в свободном состоянии и в составе композита показал, что синтез Ni-МОКС на ТМ + Хитозан не изменяет исходную структуру Ni-МОКС.

Анализ спектров РФЭС порошков Ni-МОКС после контакта с растворами солей Cd, Cu и Cs показал, что интенсивность пиков металлов убывает в ряду Cd > Cu > Cs. Анализ кинетики адсорбции ионов металлов показал, что коэффициенты и величины адсорбции убывают в ряду Cd²⁺ > Ag⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ > Li⁺. Используя принцип Пирсона, можно выдвинуть предположение, что Ni-МОКС может являться потенциальным сорбентом ионов металлов, относящихся к “мягким” кислотам. Таким образом, консолидация никелевой металл-органической каркасной структуры на трековой мембране открывает возможности создания композитов, способных сорбировать ионы тяжелых металлов, а также задерживать коллоидные частицы с адсорбированными ионами тяжелых металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднику Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН А.Г. Буяновской за проведение элементного СНН-анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проблемно-тематического плана ОИЯИ №07-5-1131-2-2024/2028 “Нанокompозитные и функциональные трековые мембраны”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСНОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rocio-Bautista P., Gonzalez-Hernandez P., Pino V. et al. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2017. V. 90. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.002>
2. Князева М.К., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1271. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19120067>
3. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1294. <https://doi.org/10.1039/b802256a>
4. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1477. <https://doi.org/10.1039/b802426j>
5. Manousi M., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 4605. <https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
6. Safaei M., Foroughi M.M., Ebrahimpoor N. et al. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 401. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>
7. Kang H.X., Fu Y.Q., Xin L.Y. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 12. P. 2365. <https://doi.org/10.1134/S1070336322012021X>
8. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 11. С. 1061.
9. Zhu H., Liu D. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 21004. <https://doi.org/10.1039/C9TA05383B>
10. Xu X., Hartanto Yu., Zheng J. et al. // Membranes. 2022. V. 12. P. 1205. <https://doi.org/10.3390/membranes12121205>
11. Hyuk Taek Kwon, Hae-Kwon Jeong // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. 29. P. 10763. <https://doi.org/10.1021/ja403849c>
12. Виноградов И.И., Петрик Л., Серпионов Г.В. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 447.
13. Виноградов И.И., Андреев Е.В., Юшин Н.С. и др. // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. № 4. С. 479. <https://doi.org/10.31857/S0040357123040176>
14. Efome J.E., Rana D., Matsuura T. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 455. <https://doi.org/10.1039/c7ta10428f>
15. Wahiduzzaman, Allmond K., Stone J. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. Art. 6. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1798-6>

16. *Ly L., Han X., Mu M. et al.* // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 622. P. 119049.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119049>
17. *Arbulu R.C., Jiang Y.-B., Peterson E.J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 5813.
<https://doi.org/10.1002/anie.201802694>
18. *Yu B., Ye G., Chen J. et al.* // *Environ. Pollut.* 2019. V. 253. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.114>
19. *Caddeo F., Vogt R., Weil D. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 25378
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b04449>
20. *Ivanshina O.Yu., Zuba I., Sumnikov S.V. et al.* // *AIP Conf. Proc.* 2021. V. 2377. P. 020001.
<https://doi.org/10.1063/5.0063607>
21. *Zuba I., Zuba M., Piotrowski M. et al.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2020. V. 162. P. 109176.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109176>
22. *Deleu W.P.R., Stassen I., Jonckheere D. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 24. P. 9519.
<https://doi.org/10.1039/C6TA02381A>
23. *Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Kukushkin V.I. et al.* // *Colloid J.* 2017. V. 79. № 5. P. 637.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17050088>
24. *Березкин В.В., Васильев А.Б., Цыганова Т.В. и др.* // *Мембраны.* 2008. Т. 4. № 40. С. 3
25. *Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.* // *IUCr: Newsletter of the CPD.* 1999. V. 21. P. 14.
26. *Cardenas Bates I.I., Loranger É., Chabot B.* // *SN Appl. Sci.* 2020. V. 2. P. 1540.
<https://doi.org/10.1007/s42452-020-03342-5>
27. *Zhuang Zh., Cheng J., Jia H. et al.* // *Vib. Spectrosc.* 2007. V. 43. № 2. P. 306.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.03.009>
28. *Ivanova B.B.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2006. V. 64. P. 931.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.022>
29. *Mendiratta Sh., Usman M., Luo T.-T. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 1572.
<https://doi.org/10.1021/cg401472k>
30. *Li B., ShanShan Ch.-L., ZhouZhou Q. et al.* // *Mar. Drugs.* 2013. V. 11. № 5. P. 1534.
<https://doi.org/10.3390/md11051534>
31. *Prasad S.G., De A., De U.* // *Int. J. Spectrosc.* 2011. V. 2011. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2011/810936>
32. *Pearson R.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. № 22. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
33. *Peng Ya., Huang H., Zhang Yu. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 187.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02600-2>

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМИНЫ

- трековая мембрана – track-etched membrane
- металл-органическая каркасная структура – metal-organic framework
- заряд поверхности – surface charge
- нановолокна из хитозана – chitosan nanofibers
- растровая электронная микроскопия – scanning electron microscopy
- рентгеноструктурный анализ – powder x-ray diffraction
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – x-ray photoelectron spectroscopy
- ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье – Fourier transform infrared spectroscopy
- консолидированный материал – consolidated material
- мостиковые лиганды – bridging ligands
- однородное распределение пор по размерам – uniform pore size distribution
- удельная производительность – specific production capacity
- сшивка – cross-linking
- электроформование – electrospinning
- формовочный раствор – electrospinning solution
- ζ-потенциал – zeta-potential
- электрокинетическая проточная ячейка – electrokinetic filtration unit
- равновесный проводящий раствор – equilibrium conducting solution
- тупиковая фильтрация – dead-end filtration
- изоэлектрическая точка – isoelectric point
- хелатная связь – chelate bond
- валентное колебание – stretching vibration
- деформационное колебание – deformation vibration
- пиридиновое кольцо – pyridine ring
- скелетное колебание – skeletal vibration
- бензольное кольцо – benzene ring
- асимметричное колебание – asymmetric vibration
- асимметричная единица – asymmetric unit
- формульная единица – formula unit

METAL-ORGANIC FRAMEWORK BASED ON NICKEL, L-TRYPTOPHAN AND 1,2-*bis*(4-PYRIDYL)ETHYLENE, CONSOLIDATED ON A TRACK-ETCHED MEMBRANE

O. Yu. Ponomareva^{a, b, *}, N. A. Drozhzhin^{a, b}, I. I. Vinogradov^{a, b}, T. N. Vershinina^{a, b},
V. A. Altynov^a, I. Zuba^c, A. N. Nechaev^{a, b}, A. Pawlukoјc^c

^aJoint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St, Dubna, 141980 Russia

^bDubna State University, 19 Universitetskaya St, Dubna, 141982 Russia

^cInstitute of Nuclear Chemistry and Technology, Dorodna 16, Warsaw, 03-195 Poland

*e-mail: oyuivanshina@mail.ru

An approach to the functionalization of track-etched membranes (TM) by metal-organic framework consisting of nickel, L-tryptophan, and 1,2-*bis*(4-pyridyl)ethylene (Ni-MOF) was developed. The effect of TM surface charge on the Ni-MOF self-assembly was studied. It was established that the microstructure of Ni-MOF does not depend on the method of TM modification. It was shown that the Ni-MOF self-assembly on TM modified with chitosan nanofibers is the most promising approach to the creation of a composite of TM and Ni-MOF, because the performance of the membrane do not reduce. Using scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and IR spectroscopy it was shown that the composition and structure of free Ni-MOF (in powder form) and Ni-MOF in the consolidated material are identical. X-ray photoelectron spectra of Ni-MOF powders after its contact with solutions of Cd, Cu, Cs salts and adsorption kinetics study of Cd, Li, Ag, Zn, Mg, Li ions showed that Ni-MOF can be a potential sorbent of metal ions.

Keywords: track-etched membrane, metal-organic framework, nanofiber, chitosan

УДК 620.3

ФОТОАКТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СИНТЕЗОМ, ДЛЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. Е. П. Аверочкин^{a, *}, А. С. Степарук^b, Е. В. Текшина^c, Д. А. Крупанова^{a, d}, В. В. Емец^e, Л. С. Волкова^a, Р. М. Рязанов^a, Е. А. Лебедев^a, С. А. Козюхин^{c, f}

^aНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, пл. Шокина, 1, Москва, 124498 Россия

^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620137 Россия

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

^dМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

^eИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^fТомский государственный университет, химический факультет, ул. Аркадия Иванова, 49, Томск, 634050 Россия

*e-mail: aep1997@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 06.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Рассмотрено применение наностержней оксида цинка ZnO различной высоты, полученных гидротермальным синтезом, в качестве функциональных слоев для сенсibilизированных красителем солнечных элементов. Структура, морфология и оптические свойства слоев наностержней были исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, оптической спектроскопии. Изготовлены фотоаноды с использованием красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола IS 4 и IS 9. Механизм адсорбции красителей и структур ZnO был изучен методом ИК-спектроскопии. С помощью фотоэлектрохимических измерений была исследована эффективность работы фотоанодов. Показана зависимость эффективности сенсibilизированных красителем солнечных элементов от длины наностержней. Максимальный результат преобразования света был получен для фотоанода со средней высотой наностержней 2.5 мкм и адсорбированным красителем IS 4.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, оксид цинка ZnO, наностержни, сенсibilизированные красителями солнечные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X24060149, **EDN:** XSSKMS

ВВЕДЕНИЕ

ZnO является объектом многочисленных исследований, активно используется в различных научных и технических областях. Данное обстоятельство обусловлено уникальным сочетанием таких физико-химических свойств, как ширина запрещенной зоны (3.37 эВ), большая энергия связи экситонов (60 мэВ) и высокая подвижность электронов ($200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), хорошая химическая и термическая стабильность, высокая удельная поверхность, доступность в больших количествах, низкая стоимость и безвредность для окружающей среды [1–5]. Кроме того, с развитием нанотехнологий дополнительно возрос интерес к ZnO, поскольку на его основе можно создавать новые наноматериалы, которые позволяют снизить

массу, объем, энергопотребление, повысить быстродействие и фотокаталитическую активность в различных применениях [6–8]. Такие материалы обладают большим потенциалом для множества практических приложений, например, в оптоэлектронных устройствах (светодиодах, лазерах), диодах, фотоприемниках, наногенераторах, транзисторах, сенсорах, катализаторах, активных соединениях в солнцезащитных средствах и др. [9–11]. Одной из областей применения ZnO является использование его в качестве функционального слоя при создании различных фотовольтаических устройств [1, 12].

В области фотовольтаики сейчас активно развиваются исследования по созданию сенсibilизированных красителем солнечных элементов (СКСЭ).

Эти устройства являются альтернативой традиционным солнечным элементам на основе кремния. В отличие от классических солнечных элементов на основе $p-n$ -перехода, где полупроводнику отведена двойная роль: поглощение света, а также разделение и транспорт носителей заряда, в СКСЭ реализуется принцип разделения этих функций. Падающий свет поглощается молекулой органического красителя, нанесенного на поверхность неорганического нанокристаллического широкозонного полупроводникового слоя, как правило, на основе диоксида титана TiO_2 . Возбужденный электрон инжектируется в зону проводимости TiO_2 , покинув молекулу красителя, которая переходит в окисленное состояние. Инжектированные электроны проходят через пористую нанокристаллическую структуру в прозрачный проводящий оксидный слой стеклянной подложки (фотоанод) и через внешнюю нагрузку поступают на противоэлектрод. С противоэлектрода (фотокатода) электроны переходят к электролиту, который содержит ионы трийодида и восстанавливает их до ионов йода. Цикл замыкается восстановлением окисленного красителя ионами йода электролита [1]. Преимуществом СКСЭ является простота процесса изготовления и стоимость изделия, а также широкая возможность модификации функциональных слоев с целью улучшения рабочих параметров [13, 14].

Эффективность преобразования энергии в СКСЭ зависит от поглощения света, транспорта и инжекции фотогенерированных носителей, а также сбора и скорости рекомбинации заряда. Эти параметры напрямую связаны с морфологией и структурой материалов, из которых изготовлен фотоанод [15]. Наночастицы TiO_2 , как было отмечено выше, широко используются в качестве материала для изготовления фотоанодов СКСЭ, тем не менее эффективность большинства подобных устройств ограничена низкой подвижностью электронов внутри полупроводникового слоя, которая составляет порядка $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16].

ZnO – потенциально подходящая замена TiO_2 в качестве материала фотоанода. Наночастицы ZnO имеют большую площадь поверхности для адсорбции красителя, что способствует эффективному сбору света и, следовательно, высокой эффективности фотопреобразования. Считается, что одномерные наноструктуры оксида цинка, такие как наностержни, наноремни и др., повышают эффективность фотопреобразования в СКСБ на основе ZnO , так как одномерные наноструктуры обеспе-

чивают прямой и беспрепятственный перенос электронов [17–22].

Существует несколько способов получения наноструктурированного оксида цинка: метод термического разложения, основанный на использовании органических соединений цинка, золь-гель синтез и метод гидротермального синтеза, который позволяет получать нанокристаллы различных форм и размеров [23–24]. Метод гидротермального синтеза обладает значительными преимуществами по сравнению с другими, поскольку позволяет контролировать морфологию и размер синтезируемых частиц, а также получать слабоагломерированные наноразмерные частицы, а сам процесс протекает в относительно мягких условиях при температуре $<350^\circ\text{C}$ [25–27].

Таким образом, целью настоящей работы является получение полупроводниковой структуры ZnO в виде наностержней различной длины гидротермальным синтезом, изготовление фотоанодов на их основе и изучение фотовольтаических свойств с красителями на основе тиено[3,2-*b*]индола со структурой донор- π -линкер-акцептор (**D- π -A**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процедура очистки стеклянных подложек и нанесение затравочного слоя ZnO . Стеклянные подложки со слоем оксида олова, легированного фтором ФТО (Sigma-Aldrich) размером 2.0×2.0 см, предварительно очищали выдерживанием в смеси H_2O_2 (марка А, Русхим) и H_2SO_4 (ос. ч., Русхим) (1 : 1 по объему) в течение 20 мин, затем стеклянные подложки промывали в горячей и холодной деионизированной воде и сушили в парах изопропилового спирта (х. ч.). После этого на поверхность ФТО, за исключением квадрата 6×6 мм, был нанесен химически стойкий лак. Затем методом магнетронного распыления наносили затравочный слой ZnO толщиной 200 нм. Перед нанесением была дополнительно проведена ионная зачистка поверхности образцов в течение 4 мин. Режим напыления: мощность – 500 Вт, продолжительность – 20 мин, рабочий газ – аргон. Была использована мишень ZnO . После напыления слой лака был убран с помощью пинцета.

Гидротермальный синтез наностержней ZnO . Навески $0.74 \text{ г Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., Русхим) и 3.98 г NaOH (ч. д. а., Русхим) растворяли в 250 мл деионизированной воды при комнатной температуре в течение 10 мин при постоянном перемешивании. Затем приготовленный раствор был термостатирован при температуре 80°C в течение 10 мин. Под-

ложки с нанесенным затравочным слоем ZnO погружали в стакан проводящей стороной вниз на 30 и 120 мин. Приготовленный раствор постоянно перемешивали со скоростью 900 об/мин, при этом уровень pH раствора в начале каждого процесса был равен 13. Синтез проводили при атмосферном давлении. Полученные образцы с наностержнями ZnO промывали в деионизированной воде и сушили потоком сжатого воздуха при комнатной температуре.

Адсорбция красителей на поверхность наностержней ZnO. Адсорбцию ранее синтезированных красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола со структурой D-π-A [28], содержащих в качестве донорной части фрагмент тиено[3,2-*b*]индола и фрагмент 2-цианоакриловой кислоты IS 4 или 5-(метилен)барбитуровой кислоты IS 9 в качестве акцепторно-якорной части, на поверхность наностержней ZnO осуществляли из раствора в хлороформе с концентрацией 5×10^{-4} М выдерживанием фотоанода (активная площадь 0.36 см^2) в течение 24 ч. Структурные формулы красителей представлены на рис. 1.

Приборы и методы для физико-химического анализа. Для исследования морфологии поверхности использовали растровые электронные микроскопы Jeol JSM 6010 PLUS/LA (ускоряющее напряжение 0.5–20 кВ) и Helios G4CX (FEI), позволяющие получать изображения с разрешением $>0.8 \text{ нм}$ и работать с кристаллами и пластинами до 200 мм. С помощью программы Image J были измерены средняя высота полученных стержней и их средний диаметр. Фазовый анализ образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов 10° – 70° с шагом $0.02 \times 2\theta$ и выдержкой не менее 0.4 с/шаг. Индексирование дифрактограмм проводили с помощью базы данных ICDD PDF2 (2012). Оптические свойства были исследованы с помощью спектрометра Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Agilent Technologies) в диапазоне длин волн от 350 до 800 нм. ИК-спектры исследуемых материалов были зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer), оснащенный приставкой диффузного отражения (DRA), в интервале 4000 – 1000 см^{-1} .

Фотоэлектрохимические свойства фотоанодов. Для данных измерений использовали трехэлектродную ячейку PECC-2 (Zahner Elektrik). Рабочим электродом служил фотоанод с адсорбированным красителем, а вспомогательным электродом – платиновая проволока с поверхностью 5 см^2 . В качестве электрода сравнения использовали серебряную прово-

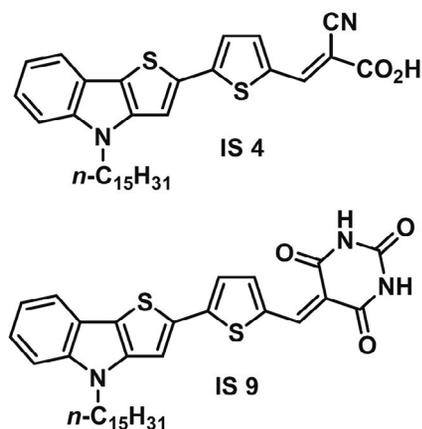


Рис. 1. Структурные формулы красителей IS 4 и IS 9.

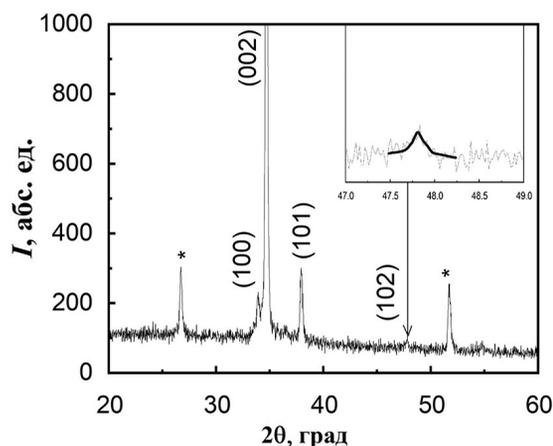


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма массивов наностержней ZnO на стеклянной подложке со слоем FTO. Звездочкой обозначены рефлексы, соответствующие проводящему слою FTO.

локу. Относительно этого электрода сравнения приведены все потенциалы на рисунках. В качестве электролита использовали смесь (0.5 М LiI + 0.05 М I₂) в ацетонитриле. Вольтамперометрические измерения проводили на потенциостате IPC Pro MF. Рабочий электрод освещали симулятором солнечного спектра AM 1.5 (Newport) мощностью 100 мВт/см^2 . Мощность освещения контролировали с помощью аппарата Nova (Ophir-Spiricon Inc.). Измерения квантовой эффективности фотоанодов проводили на приборе SIMPS-QE/IPCE (ZAHNER). Рабочий электрод освещали перестраиваемым источником света TLS03.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура наностержней ZnO была охарактеризована с помощью РФА. На рис. 2 показана дифрактограмма массивов наностержней

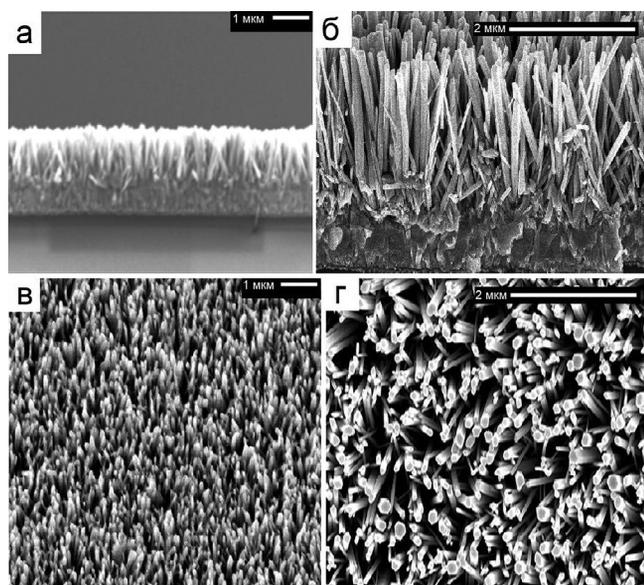


Рис. 3. СЭМ-изображения наностержней ZnO, ориентированных на стеклянной проводящей подложке, с различным временем роста: а, в – 30 мин; б, г – 120 мин.

ZnO на стеклянной подложке FTO. Два дифракционных рефлекса при $2\theta = 26.7^\circ$, 51.7° соответствуют проводящему слою FTO [29, 30]. Оставшиеся рефлексы относятся к однофазному оксиду цинка гексагональной структуры вюрцита в соответствии с JCPDS (36-1451). Рефлексы при $2\theta = 33.9^\circ$, 34.6° , 37.9° и 47.8° относятся к плоскостям (100), (002), (101) и (102) соответственно [31–34]. Наиболее интенсивный рефлекс наблюдается при $2\theta = 34.7^\circ$, что соответствует плоскости (002) и демонстрирует ориентацию наностержней вдоль оси c . Следует отметить, что интенсивность дифракционного максимума при $2\theta = 47.8^\circ$ крайне мала, что свидетельствует о медленном росте структуры в направлении (102).

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология одномерных наностержней ZnO с различным временем роста. Установлено, что выращенные массивы наностержней преимущественно ориентированы перпендикулярно относительно поверхности подложки, имеют высокую плотность по площади и равномерно распределены на проводящей стеклянной подложке. На рис. 3 показаны наностержни ZnO, время роста которых составило 30 и 120 мин. Массив с меньшим временем роста имеет среднюю высоту 1.3 мкм (рис. 3а) и средний диаметр 100 нм (рис. 3в). При увеличении времени роста до 120 мин происходит увеличение средней высоты наностержней до 2.5 мкм (рис. 3б), но при этом их средний диаметр не меняется. Наностержни имеют шестиугольную форму на верхней грани в направлении (100), что хорошо видно на рис. 3г. Полученные снимки согласуются с литературными данными [35, 36].

Таким образом, данные РФА и СЭМ подтвердили образование кристаллической гексагональной структуры ZnO в виде наностержней.

Спектры оптического поглощения представлены на рис. 4а. Оптическую ширину запрещенной зоны образцов оценивали с помощью уравнения Тауца в предположении, что это прямозонный полупроводник [37]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка (6.626×10^{-34} м² кг/с), ν – частота фотона, а E_g – энергия оптической запрещенной зоны. Значение E_g было оценено графическим способом (рис. 4б). Ширина запрещенной зоны составила 3.24 и 3.22 эВ для наностержней, полученных в течение 30 и 120 мин соответственно, что согласуется с результатами, полученными в работах [1, 38, 39].

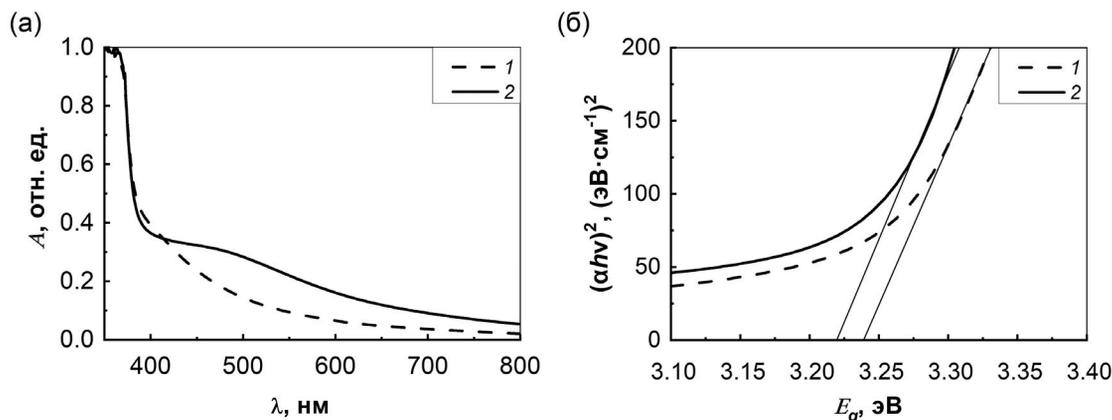


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения (а) и расчет ширины запрещенной зоны (б) наностержней ZnO, полученных в течение 30 (1) и 120 мин (2).

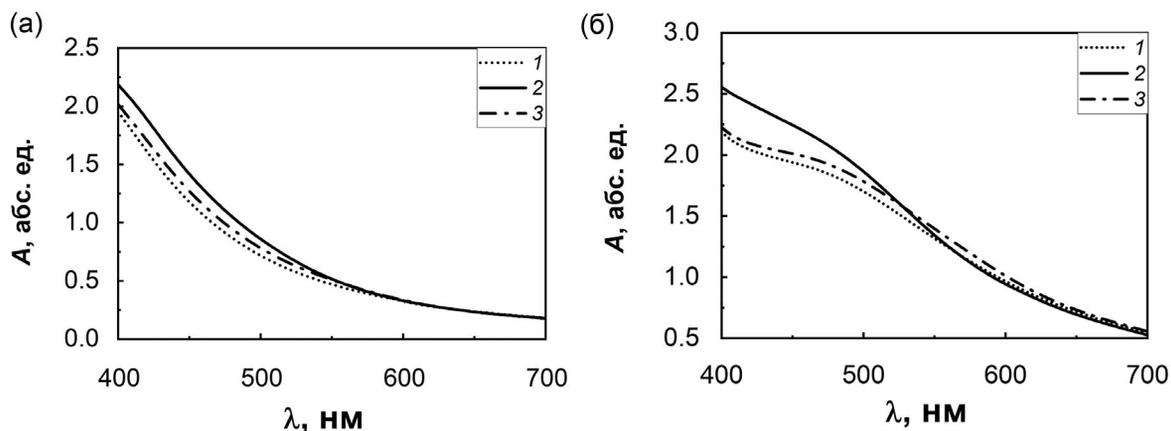


Рис. 5. Спектры поглощения наностержней ZnO, полученных в течение 30 (а) и 120 мин (б) без красителей и с красителями IS 4, IS 9, адсорбированными на поверхности ZnO: 1 – ZnO; 2 – IS 4 на ZnO; 3 – IS 9 на ZnO.

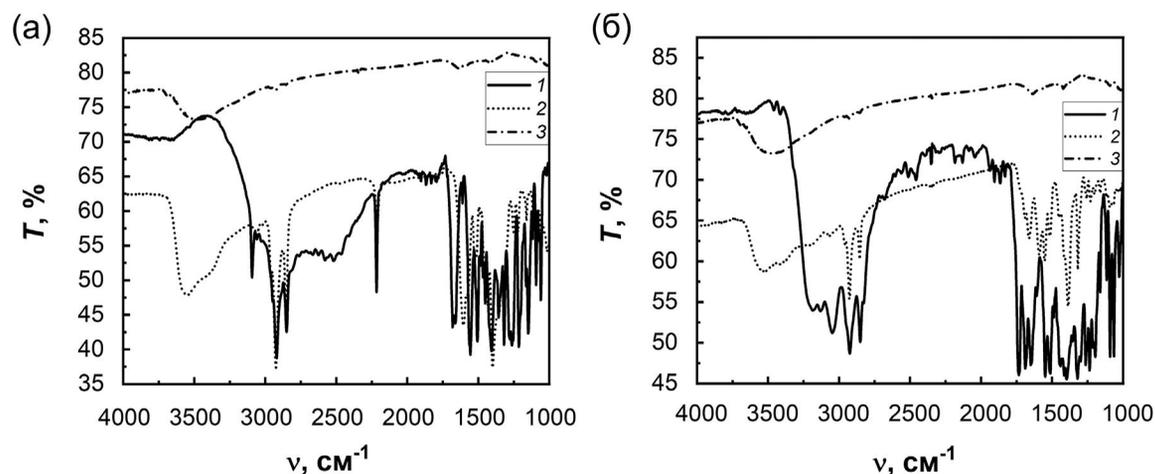


Рис. 6. ИК-спектры пропускания красителей IS 4 (а) и IS 9 (б), адсорбированных на поверхности ZnO: 1 – краситель; 2 – краситель на ZnO; 3 – ZnO.

Красители на поверхности наностержней ZnO оказывают влияние на оптические характеристики фотоанодов. Спектры поглощения наноструктур с красителями IS 4 и IS 9 представлены на рис. 5. Наибольший вклад в увеличение поглощения видимого света вносит краситель IS 4 по сравнению с красителем IS 9. При этом добавление красителей IS 4 и IS 9 не приводит к изменению поглощения после 550 нм.

Механизм взаимодействия и адсорбции якорных групп красителей на поверхности ZnO оказывает прямое влияние на перенос электронов и характеристики получаемых СКСЭ [40]. Для изучения механизма адсорбции органических красителей на поверхности ZnO были записаны ИК-спектры красителей IS 4, IS 9 до и после адсорбции (рис. 6). Полоса при 2214 см⁻¹, соответствующая колебаниям ν(C≡N), не изменилась после адсорбции красителя

IS 4 на поверхности ZnO. Полосы колебания ν(OH) при 3095 см⁻¹ и ν(C=O) при 1680 см⁻¹ в красителе IS 4 исчезли или сместились после адсорбции красителя на поверхности ZnO. Следовательно, адсорбция красителя IS 4 на поверхности ZnO происходит через карбоксильную группу и носит характер химической адсорбции. В случае красителя IS 9, содержащего фрагмент 5-метиленабарбитуровой кислоты в качестве якорной группы, в области 1735–1650 см⁻¹ ИК-спектра присутствуют три полосы колебаний, относящиеся к ν(C=O). После адсорбции красителя они сдвигаются в сторону низких частот 1692–1591 см⁻¹. Это смещение можно отнести к лактам-лактимной таутомерии [41] во фрагменте 5-метиленабарбитуровой кислоты, за счет чего происходит связывание с поверхностью ZnO. Однако было замечено, что при погружении фотоанода с

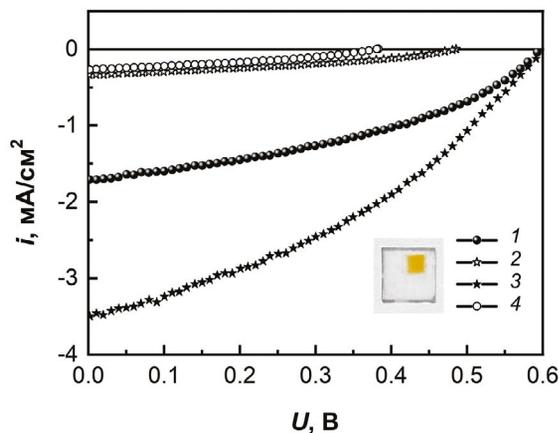


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики образцов фотоанодов 1–4 с красителями IS 4 и IS 9. На вставке представлено изображение фотоанода с адсорбированным красителем.

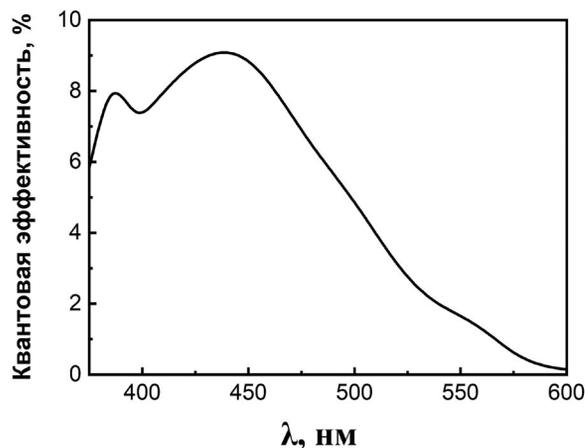


Рис. 8. Квантовая эффективность образца 3.

Таблица 1. Характеристики фотоанодов

№	Время роста, мин	Средняя высота наностержней, мкм	Краситель	$I_{кз}$, mA/cm^2	U_{xx} , В	FF	КПД, %
1	30	1.3	IS 4	1.71	0.59	0.38	0.41
2			IS 9	0.33	0.49	0.03	<0.01
3	120	2.5	IS 4	3.51	0.59	0.37	0.77
4			IS 9	0.27	0.38	0.02	<0.01

адсорбированным красителем IS 9 в электрохимическую ячейку, содержащую электролит на основе 0.5 M LiI и 0.05 M I_2 в ацетонитриле, происходит частичное растворение красителя IS 9 с поверхности фотоанода. Это свидетельствует о том, что удержание красителя IS 9 на поверхности ZnO происходит не только за счет химических взаимодействий вследствие лактам-лактимной таутомерии, но и за счет физической адсорбции, которая является обратимым процессом. В результате это приводит к уменьшению количества красителя IS 9 на поверхности ZnO, что, как будет показано ниже, влияет на фотоэлектрохимические характеристики. Для красителя IS 4 подобного эффекта не наблюдалось. В работе [28] были получены аналогичные результаты для фотоанодов на основе TiO_2 с адсорбированными красителями IS 4 и IS 9, но в отличие от ZnO на поверхности TiO_2 связывание красителя IS 9 происходило только за счет физической адсорбции. Оптическое поглощение в растворе красителей в случае IS 9 (максимум поглощения 556 нм и молярный коэффициент экстинкции $58900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) пре-

восходит IS 4 (максимум поглощения 506 нм и молярный коэффициент экстинкции $45000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [28]. Учитывая различие оптических свойств красителей, перспективным способом улучшения их свойств может стать дальнейшая модификация структуры акцепторной части 5-(метилен)барбитуровой кислоты путем добавления функциональных заместителей с хорошей “якорной” функцией, например, карбоксильной группы $-\text{COOH}$.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для полученных фотоанодов с красителями IS 4 и IS 9 были измерены для образцов 1–4. Их описание приведено в табл. 1.

ВАХ для всех четырех образцов представлены на рис. 7. Было установлено, что фотоэлектрохимические свойства фотоанодов на основе наностержней ZnO с адсорбированным красителем IS 9 проявляют низкие значения плотности тока короткого замыкания $I_{кз}$ (0.33 и 0.27 mA/cm^2), напряжения холостого хода U_{xx} (0.49 и 0.38 В) и не зависят от времени гидротермального синтеза наностержней ZnO.

Напротив, в случае использования красителя IS 4 наблюдается зависимость фотоэлектрохимических параметров от высоты наностержней ZnO. Так, плотность тока короткого замыкания $I_{кз}$ возрастает от 1.71 до 3.51 мА/см² при увеличении времени синтеза от 30 до 120 мин. Стоит отметить, что фотоанод на основе наностержней ZnO с длиной 2.5 мкм показал лучшую эффективность преобразования энергии (КПД, 0.77%) среди всех образцов, что, вероятно, связано с количеством адсорбированного красителя на поверхности наностержней ZnO.

Для фотоанода с наностержнями ZnO длиной 2.5 мкм и адсорбированным красителем IS 4 был измерен спектр квантовой эффективности, который представлен на рис. 8. Основной спектральный диапазон охватывает область 350–600 нм с максимальным значением ~9% при длине волны 450 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью гидротермального синтеза получены структурированные слои в виде наностержней оксида цинка. Показано, что при увеличении времени гидротермального синтеза от 30 до 120 мин происходит увеличение средней высоты наностержней от 1.3 до 2.5 мкм, но при этом средний диаметр практически не изменяется.

Ширина запрещенной зоны для наностержней ZnO с разным временем роста составила ~3.2 эВ.

Были изготовлены фотоаноды на основе стержней ZnO разной высоты, на которые были адсорбированы ранее синтезированные красители D-π-A, содержащие в качестве донорной части фрагмент тиено[3,2-*b*]индола и фрагмент 2-цианоакриловой кислоты IS 4 или 5-(метилен)барбитуровой кислоты IS 9 в качестве акцепторно-якорной части.

Установлено, что фрагмент 2-цианоакриловой кислоты красителя IS 4 обеспечивает более надежное связывание с поверхностью наностержней ZnO. Показана зависимость эффективности устройств от высоты наностержней. Среди исследованных образцов максимальный результат преобразования света с эффективностью 0.77% ($I_{кз} = 3.51$ мА/см², $U_{хх} = 0.59$ В) и квантовой эффективностью ~9% при длине волны 450 нм был получен для фотоанода, обладающего средней высотой наностержней ZnO 2.5 мкм и адсорбированным красителем IS 4.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования МСТ и ЭКБ МИЭТ, ФМИ ИОНХ РАН и САОС ИОС УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-00291).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar V., Gupta R., Bansal A. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. P. 6212. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01012>
2. Kim K.H., Utashiro K., Abe Y., Kawamura M. // Materials. 2014. V. 7(4). P. 2522. <https://doi.org/10.3390/ma7042522>
3. Kumar R., Umar A., Kumar G. et al. // Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 4743. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0668-z>
4. Shah M.A. // Mod. Phys. Lett. B. 2008. V. 22. № 26. P. 2617. <https://doi.org/10.1142/S0217984908017126>
5. Samanta P.K., Bandyopadhyay A.K. // Appl. Nanosci. 2012. V. 2. P. 111. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0038-8>
6. Li X., Li R., Feng X. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1386. <https://doi.org/10.1134/s0036023623601307>
7. Bouarroudj T., Aoudjit L., Nessaibia I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 1074. <https://doi.org/10.1134/S0036024423050278>
8. Duangnet L., Phuruangrat A., Thongtem T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 721. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050114>
9. Djurisic A.B., Chen X., Leung, Y.H. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 6526. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>
10. Guell F., Galdamez-Martinez A., Martinez-Alanis P.R. et al. // Mater. Adv. 2023. V. 4. P. 3685. <https://doi.org/10.1039/D3MA00227F>
11. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2099. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
12. Ulyankina A.A., Tsarenko A.D., Molodtsova T.A. et al. // Russ. J. Electrochem. 2023. V. 59. P. 1032. <https://doi.org/10.1134/S1023193523120145>
13. Grätzel M. // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2006. V. 14. № 5. P. 429. <https://doi.org/10.1002/pip.712>
14. Grifoni F., Bonomo M., Naim W. et al. // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101598>
15. Ahmad W., Mehmood U., Al-Ahmed A. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 222. P. 473. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.200>

16. *Tiwana P., Docampo P., Johnston M.B. et al.* // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 5158.
<https://doi.org/10.1021/nn201243y>
17. *Sufyan M., Mehmood U., Qayyum Gill Y. et al.* // Mater. Lett. 2021. V. 297. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130017>
18. *Qu, J., Lai C.* // J. Nanomater. 2013 V. 2013. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2013/762730>
19. *Law M., Greene L.E., Johnson J.C. et al.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 455.
<https://doi.org/10.1038/nmat1387>
20. *Marimuthu T., Anandhan N.* // AIP Conf. Proc. 2015. V. 1728. P. 020621-1.
<https://doi.org/10.1063/1.4946672>
21. *Yodyingyong S., Zhang Q., Park K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 7. P. 073115-1.
<https://doi.org/10.1063/1.3327339>
22. *Brown P., Takechi K., Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 12. P. 4776.
<https://doi.org/10.1021/jp7107472>
23. *Bharat T.C., Shubham, Mondal S. et al.* // Mater. Today: Proc. 2019. V. 11. P. 767.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.041>
24. *Lin C.C., Li Y.Y.* // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. P. 334.
25. *Gan Y.X., Jayatissa A.H., Yu Z. et al.* // J. Nanomater. 2020. V. 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
26. *Edalati K., Shakiba A., Vahdati-Khaki J., Zebarjad S.M.* // Mater. Res. Bull. 2016. V. 74. P. 374.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.001>
27. *Mohajerani M.S., Lak A., Simchi A.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. № 1–2. P. 616.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.054>
28. *Steparuk A.S., Irgashev R.A., Zhilina E.F. et al.* // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 6307.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-07805-w>
29. *Iyengar P., Das C., Balasubramaniam K.R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 10. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5875>
30. *Chowdhury M.S., Rahman K.S., Selvanathan V. et al.* // RSC Advances. 2021. V. 11. № 24. P. 14534.
<https://doi.org/10.1039/D1RA00338K>
31. *Yang F., Ma S., Zhang X. et al.* // Superlattices Microstruct. 2012. V. 52. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.05.004>
32. *Jeon E.H., Yang S., Kim Y. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-1063-4>
33. *Khan A., Hussain M., Nur O. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 34. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/345102>
34. *Maikap A., Mukherjee K., Mondal B., Mandal N.* // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 64611.
<https://doi.org/10.1039/C6RA09598D>
35. *Laha P., Nazarkin M., Volkova A.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 101904.
<https://doi.org/10.1063/1.4913909>
36. *Li J.Y., Chen X.L., Li H. et al.* // J. Cryst. Growth. 2001 V. 233. P. 5.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01509-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01509-3)
37. *Tauc J., Scott T.A.* // Phys. Today. 1967. V. 20. № 10. P. 105.
<https://doi.org/10.1063/1.3033945>
38. *Musa I., Qamhie N., Mahmoud S.T.* // Res. in Phys. 2017. V. 7. P. 3552.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.035>
39. *Idiawati R., Mufti N., Taufiq A. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 202. P. 012050.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012050>
40. *Zhang L., Cole J.M.* // ACS Appl. Mater. and Interfaces. 2015. V. 7. P. 3427.
<https://doi.org/10.1021/am507334m>
41. *Bojarski J.T., Mokrosz J.L., Barton H.J. et al.* // Adv. Heterocycl. Chem. 1985. V. 38. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(08\)60921-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60921-6)

PHOTOACTIVE LAYERS BASED ON ZnO NANORODS OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

**E. P. Averochkin^{a,*}, A. S. Steparuk^b, E. V. Tekshina^c, D. A. Krupanova^{a,d}, V. V. Emets^e,
L. S. Volkova^a, R. M. Ryazanov^a, E. A. Lebedev^a, S. A. Kozyukhin^{c,f}**

^aNational Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498 Russia

^bPostovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620137 Russia

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^dMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141701 Russia

^eFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^fTomsk State University, Faculty of Chemistry, 49, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: aep1997@rambler.ru

The application of zinc oxide ZnO nanorods of different heights obtained by hydrothermal synthesis as functional layers for dye-sensitized solar cells has been considered. The structure, morphology, and optical properties of the nanorod layers were investigated by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and optical spectroscopy. Photoanodes were fabricated using thieno[3,2-*b*]indole-based dyes IS 4 and IS 9. The adsorption mechanism of the dyes and ZnO structures was studied by IR spectroscopy. The efficiency of photoanodes was investigated using photoelectrochemical measurements. The dependence of the efficiency of the dye sensitized solar cells on the length of the nanorods was shown. The maximum light conversion result was obtained for a photoanode with an average nanorod height of 2.5 μm and dye adsorbed IS 4.

Keywords: hydrothermal synthesis, zinc oxide ZnO, nanorods, dye-sensitized solar cells

УДК 539.21,621.382

СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

© 2024 г. С. Е. Максимов^{а, *}, К. О. Янушкевич^а, Д. И. Тишкевич^б, В. Е. Борисенко^а

^аБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск, 220013 Беларусь

^бЦентр по материаловедению НАН Беларуси, ул. П. Бровки 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: maksimov914@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

Синтезированы и исследованы композиты из наночастиц (20–100 нм) диоксида титана (TiO_2), оксида цинка (ZnO) или графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) в полиметилметакрилате. В качестве исходных материалов использовали нанодисперсные порошки этих полупроводников, которые в весовом соотношении от 1 : 5 до 1 : 20 смешивали с механически измельченным РММА. Полученную смесь растворяли в ацетоне и наносили на поверхность воды. Ее затвердевание и последующая сушка на воздухе обеспечивали создание пористых дискообразных пластинок толщиной 50–200 мкм из синтезированных композитов. Они механически прочны при доле наполнителя, не превышающей 1 : 20. Сканирующей электронной микроскопией, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и рентгеновской дифрактометрией установлено, что в созданных композитах наночастицы полупроводников квазиравномерно распределены в полимерной матрице. Их кристаллическая структура, размер и состав не претерпевают заметных изменений по сравнению с исходными порошками. Фотокаталитическая активность синтезированных композитов, оцененная по обесцвечиванию водного раствора тестового красителя (метиленового синего) под действием ультрафиолетового излучения, убывает в ряду TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ZnO .

Ключевые слова: наночастицы, TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полиметилметакрилат, композит, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X24060153, **EDN:** XSRFRV

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые оксиды металлов, такие как диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO) и другие, а также графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), благодаря своим фотокаталитическим свойствам сегодня активно опробуются для очистки воды от органических загрязнений [1–4] и от бактерий [4, 5], генерации водорода [6, 7], синтеза углеводов из углекислого газа [8, 9], а также в возобновляемых источниках энергии [10]. Их использование в виде микро- и нанодисперсных порошков показывает высокую каталитическую активность, связанную с более развитой по сравнению с объемными образцами эффективной поверхностью. Однако технологически сложные процедуры последующего удаления наночастиц из продуктов фотокатализа ограничивают их практическое применение. В связи с этим актуальной является иммобилизация наночастиц этих катализаторов на твердых подложках, желательна с пористой структурой. Одним из вариантов такой иммобилизации является закрепление

микро- и наночастиц из каталитических материалов на поверхности и в объеме химически инертных полимерных матриц. Перспективность таких матриц уже показана на примере метилметакрилата [11–13], полиэтилена [14, 15], полиэтилентерефталата [16–18]. Однако вопрос о возможности формирования на их основе пористых фотокатализаторов со встроенными частицами неорганических материалов остается открытым.

Целью нашей работы, результаты которой представлены ниже, является создание пористых дисков микронной толщины из полиметилметакрилата (РММА) со встроенными в него наночастицами TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и исследование их структурных и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов осуществляли с использованием исходных химических соединений с содержанием основного компонента не менее 99%. TiO_2 (P90, Evonik) и ZnO брали в уже готовом виде, а

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ получали методом пиролитического разложения меламин при 525°C в течение 30 мин по отработанной ранее методике [19–21]. Порошки коммерческого ZnO и синтезированного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ дополнительно механически измельчали в агатовой ступке. Порошок ПММА готовили механическим измельчением коммерческих пластин этого материала.

Порошки исследуемых полупроводников смешивали с порошком ПММА в весовых пропорциях от 1 (полупроводник) : 20 (ПММА) до 1 : 5. В полученную смесь добавляли ацетон до полного растворения полимера. Эту жидкую композицию наносили на поверхность дистиллированной воды, находящейся при комнатной температуре. Через 3 мин, достаточные для затвердевания нанесенного материала, образовавшиеся дискообразные пластинки композита снимали с поверхности воды и высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного испарения растворителя, контролируемого периодическим взвешиванием с точностью 0.1 мг.

Пористость синтезированных материалов оценивали гравиметрически как

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot S \cdot d} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 – расчетная масса диска из беспористого материала, m_2 – экспериментально определенная масса диска; ρ – объемная плотность композита, учитывающая соотношение концентраций компонентов в образце; S – площадь диска; d – средняя толщина диска.

Морфологию поверхности и элементный состав композитов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM, Carl Zeiss EVO 10) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX, Oxford Instruments) соответственно. Кристаллическую структуру синтезированных композитов определяли рентгенодифракционным анализом (XRD, Advin Powdix 600/300), используя для зондирования излучение CuK_α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). По характеристикам зарегистрированных дифракционных пиков идентифицировали присутствующие в материале кристаллические фазы, по формуле Дебая–Шеррера оценивали размеры кристаллитов, а из условия Брэгга–Вульфа рассчитывали межплоскостные расстояния в зарегистрированных кристаллических фазах [22, 23].

Мониторинг полупроводниковых свойств исходных компонентов и синтезированных композитов осуществляли по спектрам фотOLUMИнесценции экспериментальных образцов при комнатной тем-

пературе. Источником возбуждающего излучения служила ксеноновая лампа мощностью 450 Вт, из спектра излучения которой фильтрами вырезали излучение с длиной волны 345 нм. Спектры люминесценции регистрировали CCD-камерой Proscan HS101 в диапазоне длин волн 365–820 нм.

Фотокаталитическую активность экспериментальных образцов определяли по деградации органического красителя (метиленовый синий) при комнатной температуре в его водном растворе под действием излучения УФ-светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ нм}$, 3 Вт). Для этого в стеклянную кювету размером $18.5 \times 20 \times 32 \text{ мм}$ наливали 6 мл раствора красителя с концентрацией 10^{-6} моль/л и помещали в него фрагмент исследуемого образца размером $15 \times 15 \text{ мм}$, вырезанный из пластинки синтезированного композита. Раствор в кювете постоянно перемешивали с использованием магнитной мешалки. Источник УФ-излучения размещали над поверхностью погруженного в раствор образца на расстоянии 10 мм.

Разложение красителя контролировали по увеличению интенсивности прошедшего через него лазерного излучения с длиной волны 658 нм, которая находится в области максимума полосы поглощения используемого красителя (660 нм). Интенсивность прошедшего излучения контролировали фотодиодом BPW-34 (Vishay). Измерения проводили через равные временные интервалы. На время измерений источник УФ-излучения выключали. По полученным данным, используя формулу Бугера–Ламберта–Бера [24], рассчитывали концентрацию красителя в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы синтезированных материалов независимо от присутствия или отсутствия в исходной композиции частиц полупроводников имеют форму дисков диаметром порядка 3 см и толщиной 50–200 мкм с сильно развитой рыхлой поверхностью (рис. 1). Образцы с примесью полупроводника обладают достаточной для последующего использования механической прочностью, лишь когда его весовая доля не превышает 1 : 20. При больших концентрациях образцы становятся хрупкими и рассыпаются. На поверхности дисков даже невооруженным глазом видны поры размером до 100 мкм. Оцененная гравиметрически интегральная пористость синтезированных материалов составляет 62–66%.

SEM-исследование морфологии экспериментальных образцов подтвердило их губчатую структуру с хаотично расположенными порами. Ее типичный вид показан на рис. 2, на котором результат



Рис. 1. Внешний вид экспериментального образца, сформированного из порошка PMMA без частиц полупроводника.

для композита с ZnO приведен в качестве характерного для всех исследованных полупроводников. Установлено, что морфология синтезированных материалов практически не зависит от того, добавлялись ли в исходный PMMA частицы полупроводника или нет. В обоих случаях образуется губкообразная матрица, на поверхности полостей которой располагаются квазисферические глобулы размером 0.5–2 мкм.

Отличительной особенностью морфологии композитных образцов является присутствие на поверхности пор наряду с глобулами более мелких (100 нм и менее) частиц с типичными для кристаллов гранями. Ввиду отсутствия кристаллической структуры у полимеризованного PMMA целесообразно заключить, что это закрепленные на поверхности наночастицы введенного полупровод-

ника. Не следует исключать и локализацию полупроводниковых частиц в объеме скелета полимерной матрицы. Подтверждением может служить отмеченное экспериментально повышение хрупкости композитных образцов по мере повышения концентрации частиц полупроводников в смеси исходных компонентов.

EDX-анализ композитов, результаты которого приведены на рис. 3, показал, что элементы, образующие введенные полупроводники, распределены в них квазиравномерно. В синтезированных композитах атомарные соотношения Ti : O, Zn : O и C : N (табл. 1) остались практически неизменными по сравнению с составом исходных смесей. Присутствие Pd и Au обусловлено пленками этих металлов, нанесенных на экспериментальные образцы для исключения накопления заряда в процессе EDX-анализа.

Во всех композитах сохранились и кристаллическая решетка, и средний размер кристаллитов исходных полупроводников. В табл. 2 приведены данные XRD-анализа исходных порошков исследуемых полупроводников с идентификацией кристаллических фаз, соответствующих определенным дифракционным пикам, а на рис. 4 представлены дифрактограммы синтезированных композитов. В диапазоне углов 10° – 40° на всех дифрактограммах ярко выражены две широкие полосы, относящиеся к PMMA, которые по интенсивности перекрывают рефлексы от кристаллитов g - C_3N_4 в направлениях [100] и [002].

Ввиду малой концентрации добавленных полупроводников, а также маскирования со стороны PMMA в синтезированных композитах надежно зарегистрированы дифракционные пики от кристаллитов в направлениях [101] TiO_2 (анатаз), а также

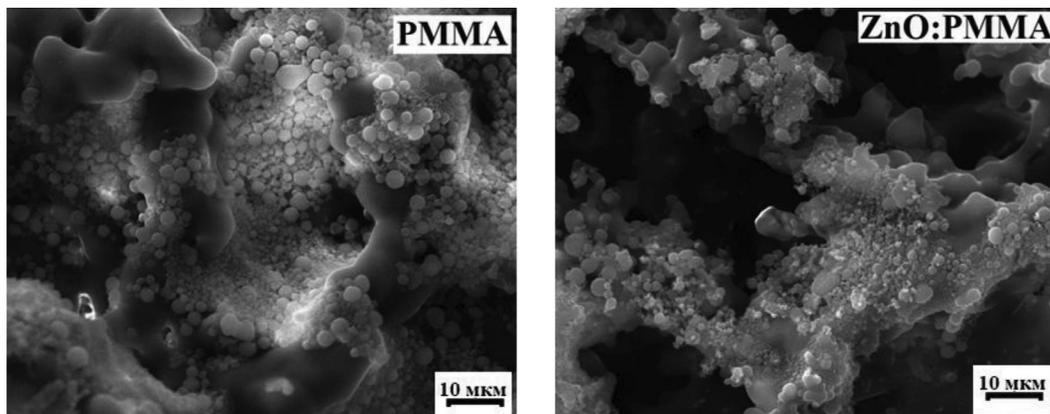


Рис. 2. Вид поверхности экспериментальных образцов, синтезированных из беспримесного PMMA и из смеси ZnO : PMMA.

Таблица 1. Элементный состав композитов после синтеза

Элемент	Тип линии	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	TiO_2	ZnO 5 мас. %	PMMA
		5 мас. %	5 мас. %	Атомарная доля, %	
C	К-серия	79.18	71.39	78.33	75.28
N	К-серия	1.99	—	—	—
O	К-серия	16.43	22.90	15.86	22.61
Ti	К-серия	—	3.83	—	—
Zn	К-серия	—	—	3.67	—
Pd	L-серия	0.48	0.35	0.41	0.41
Au	M-серия	1.92	1.52	1.73	1.69
Всего		100	99.99	100	99.99

Таблица 2. Положение дифракционных пиков (угол 2θ) на дифрактограммах исходных порошков TiO_2 , ZnO, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и их соответствие определенным кристаллическим фазам

Угол 2θ , град	Кристаллографическое направление, материал	Межплоскостное расстояние, Å
12.84	[100] $g\text{-C}_3\text{N}_4$	6.889
27.52	[100] $g\text{-C}_3\text{N}_4$	3.239
25.31	[101] TiO_2 (анатаз)	3.516
27.53	[110] TiO_2 (рутил)	3.237
36.2	[101] TiO_2 (рутил)	2.479
37.91	[004] TiO_2 (анатаз)	2.371
41.36	[111] TiO_2 (рутил)	2.181
48.16	[200] TiO_2 (анатаз)	1.888
54.25	[105] TiO_2 (анатаз)	1.69
55.29	[211] TiO_2 (анатаз)	1.66
62.91	[204] TiO_2 (анатаз)	1.476
69.03	[116] TiO_2 (анатаз)	1.359
70.32	[220] TiO_2 (анатаз)	1.338
75.26	[115] TiO_2 (анатаз)	1.262
31.96	[100] ZnO	2.798
34.62	[002] ZnO	2.589
36.45	[101] ZnO	2.463
47.75	[102] ZnO	1.903
56.82	[110] ZnO	1.619
63.09	[103] ZnO	1.472
66.61	[200] ZnO	1.403
68.19	[112] ZnO	1.374
69.33	[201] ZnO	1.354
72.81	[004] ZnO	1.298
77.21	[202] ZnO	1.235

[100], [002], [101], [102], [110], [103], [200] и [112] ZnO. Рассчитанные по экспериментальным данным межплоскостные расстояния в кристаллитах, находящихся в композитах (табл. 2), практически не отличаются от типичных для использованных материалов величин. Это может быть свидетельством отсутствия

искажения решеток в кристаллических полупроводниковых включениях.

Рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера средний размер кристаллитов составил 13 нм для ZnO, 6 нм для TiO_2 и 5 нм для $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Эти величины меньше размеров частиц, обнаруженных SEM-анализом, что может быть следствием поликристалли-

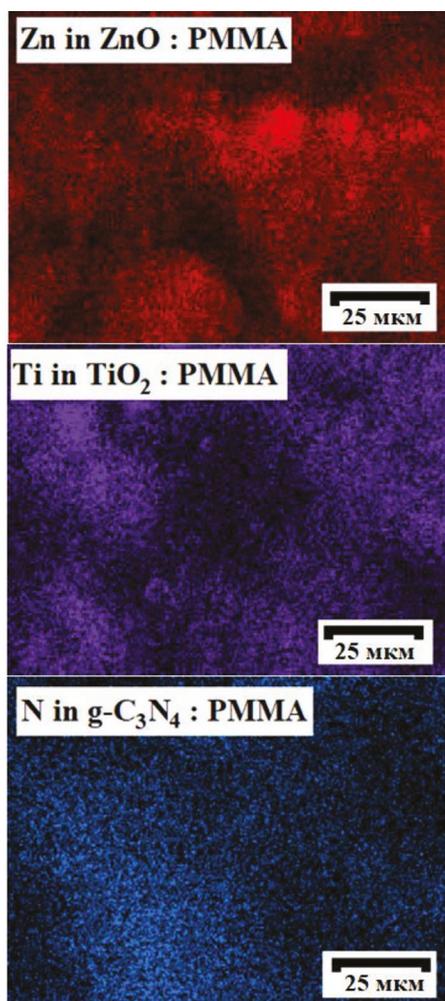


Рис. 3. Распределение атомов из добавленных в матрицу PMMA полупроводников.

ческой структуры наблюдаемых таким образом более крупных частиц.

Мониторинг полупроводниковых свойств TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ проводили с использованием фотолюминесцентных измерений. В них положение максимумов интенсивности фотолюминесценции (429,5 нм для TiO_2 , 382,2 нм и 523,7 нм для ZnO и 464,5 нм для $g\text{-C}_3\text{N}_4$) и характер спектральных зависимостей интенсивности фотолюминесценции остаются такими же, как и в исходных материалах.

Фотокаталитическую активность синтезированных композитов иллюстрируют экспериментальные данные, представленные на рис. 5. Исходная концентрация красителя в водном растворе принята за 100%. Очевидно, что собственные фотокаталитические свойства у PMMA отсутствуют. Это позволяет интерпретировать наблюдаемое уменьшение концентрации красителя с увеличением продолжительности УФ-облучения, использованного для иницирования фотокатализа, как результат деструктурирующего воздействия на его молекулы подвижных носителей заряда, генерируемых в наночастицах TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Полное обесцвечивание раствора тестового красителя достигнуто за 17, 10 и 6,5 ч с использованием композитов, содержащих ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 соответственно.

Контрольный фотолюминесцентный анализ очищенной от красителя воды в пределах своей чувствительности не обнаружил признаков присутствия в ней частиц полупроводников, отделившихся от исследуемых композитных фотокатализаторов. Это позволяет предположить хорошую смачиваемость

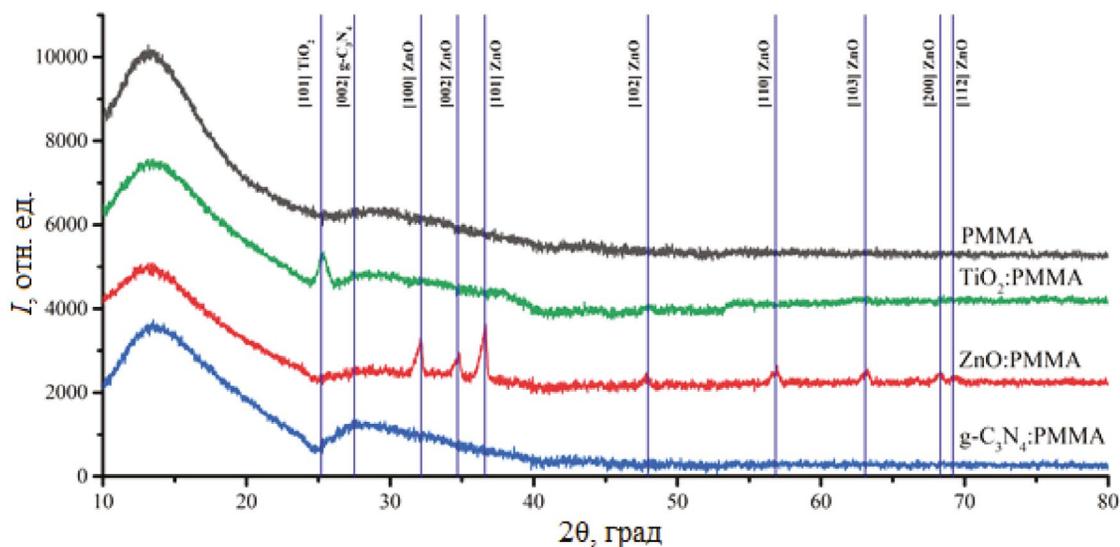


Рис. 4. Дифрактограммы исходного PMMA и композитов TiO_2 : PMMA, ZnO : PMMA, $g\text{-C}_3\text{N}_4$: PMMA, синтезированных при весовых соотношения компонентов 1 : 20.

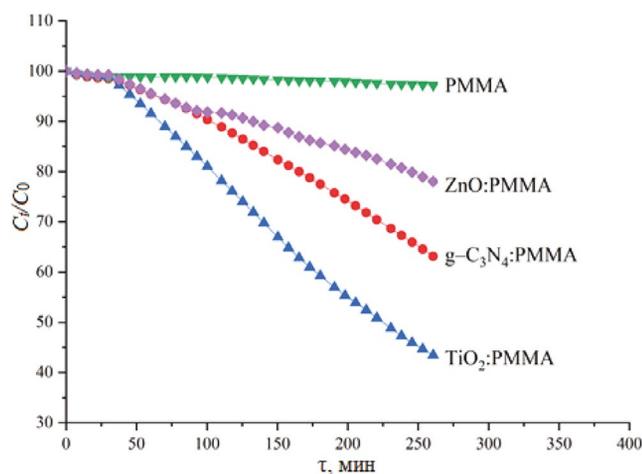


Рис. 5. Относительное изменение концентрации тестового красителя — метиленового синего в его водном растворе, подвергнутом УФ-облучению в присутствии композитных катализаторов TiO_2 :PMMA, ZnO :PMMA, $g\text{-C}_3\text{N}_4$:PMMA, синтезированных при весовых соотношения компонентов 1 : 20.

использованных полупроводниковых наночастиц раствором PMMA в ацетоне. Не следует исключать и участие в фотокатализе носителей заряда, генерируемых в наночастицах, локализованных внутри материала пористой матрицы. Их выход на поверхность при малой толщине отделяющегося от нее слоя PMMA вполне вероятен по механизму туннелирования [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы исследованных полупроводников — TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, добавленные в растворенный в ацетоне PMMA, при последующей полимеризации позволяют создавать твердые композитные материалы, имеющие пористую губкообразную морфологию с перспективными фотокаталитическими свойствами. В них сохраняются кристаллическая структура, размер частиц и фотокаталитическая активность исходных полупроводников.

Главное достоинство синтезированных материалов состоит в том, что в нем фотокаталитически активные частицы иммобилизованы на поверхности пор и в объеме PMMA. Благодаря этому нет необходимости в технологически сложном процессе их удаления из очищенной от органики воды или воздуха. Последующие исследования деталей механизмов фотокатализа с использованием полупроводниковых наночастиц, включенных в полимерную матрицу, позволит оптимизировать состав и технологию формирования таких композитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленные исследования проводили в рамках задания “Синтезировать и исследовать свойства органических гетероструктур “полупроводник в диэлектрической матрице” для фотоники и биокатализа” государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция-2025”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aleksandra B.D., Yanling He, Alan M.C.Ng // *APL Mater.* 2020. V. 8. № 3. P. 030903. <https://doi.org/10.1063/1.5140497>
2. Uribe-Lopez M.C., Hidalgo-Lopez M.C., Lopez-Gonzalez R. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2021. V. 404. P. 112866. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>
3. Muhammad Azam Qamar, Mohsin Javed, Sammia Shahid et al. // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 1. P. e12685. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12685>
4. Xingxing Yang, Yongli Ye, Jiadi Sun et al. // *Small.* 2022. V. 18. № 9. P. 2105089. <https://doi.org/10.1002/smll.202105089>
5. Suprabha Yadav, Anuj Mittal, Shankar Sharma et al. // *Semiconductor Sci. Technol.* 2020. V. 34. № 5. P. 055008. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab7776>
6. David James Martin, Kaipei Qiu, Dr. Stephen Andrew Shevlin et al. // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2014. V. 53. № 35. P. 9240. <https://doi.org/10.1002/anie.201403375>
7. Xueze Chu, Satish C.I, Jae-Hun Yang, Xinwei Guan et al. // *Small.* 2023. V. 19. № 41. P. 2302875. <https://doi.org/10.1002/smll.202302875>
8. Козлов Д.А., Артамонов К.А., Ревенко А.О. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 5. С. 653. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050105>
9. Yasuo I. // *Coordination Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.018>
10. Yinghui Wang, Lizhen Liu, Tianyi Ma et al. // *Adv. Functional Mater.* 2021. V. 31. № 34. P. 2102540. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102540>
11. Manviri Rani, Uma Shanker // *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineer. Aspects.* 2018. V. 559. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.040>
12. Sathya S., Sriyutha Murthy P., Gayathri Devi V. et al. // *Mater. Sci. Engineer. C.* 2019. V. 100. P. 886. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.053>
13. Siyu Wang, Xiaohui Dai, Fei Li et al. // *J. Porous Mater.* 2019. V. 2. P. 465. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00828-5>

14. Barabaszová K.Č., Holešová S., Hundáková M. et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 12. P. 2811.
<https://doi.org/10.3390/polym12122811>
15. Chia-Hung Chao, Chien-Te Hsieh, Wen-Jie Ke et al. // *J. Power Sources*. 2021. V. 482. № 15. P. 228896.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228896>
16. Dandan Qin, Wangyang Lu, Xiyi Wang et al. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2016. V. 8. № 39. P. 25962.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b07680>
17. Aysan Joodi, Somaiyeh Allahyari, Nader Rahemi et al. // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 11328.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.162>
18. Masuda Y. // *Scientific Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 13499.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70525-w>
19. Денисов Н.М., Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. № 3. С. 49.
<https://doi.org/10.1134/S1063785019020068>
20. Chubenko E.B., Baglov A.V., Fedotova Yu.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 2. P. 136.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521020059>
21. Baglov A.V., Chubenko E.B., Hnitsko A.A. et al. // *Carbon Systems*. 2020. V. 54. № 2. P. 228.
<https://doi.org/10.1134/S1063782620020049>
22. Theivasanthi T., Alagar M. // *Chemical Physics*. 2013. arXiv:1307.1091.
23. Satyanaratana T., Srinivasa R.K., Nagarjuna G. // *Research Article*. 2012. V. 2012. P. 372505.
<https://doi.org/10.5402/2012/372505>
24. Wayne R.P. *Principles and Applications of Photochemistry*. London: Oxford University Press, 1988. P. 268.
25. Сидорова Т.Н., Данилюк А.Л., Борисенко В.Е. // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2017. Т. 61. № 6. С. 42.

STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF COMPOSITES OF SEMICONDUCTING NANOPARTICLES IN POLYMETHYLMETHACRYLATE

S. E. Maksimov^{a, *}, K. O. Yanushkevich^a, D. I. Tishkevich^b, V. E. Borisenko^a

^aBelarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
 P. Browka 6, Minsk, 220013 of Belarus

^bSSPA Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,
 P. Browka 19, Minsk, 220072 Belarus

*e-mail: maksimov914@gmail.com

We fabricated and studied composites made of titania (TiO₂), zinc oxide (ZnO) or graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanoparticles (20–100 nm) in polymethylmethacrylate (PMMA). Nanodispersed powders of these semiconductors were mixed with mechanically grinded PMMA at a weight ratio ranging from 1 : 5 to 1 : 20. The mixture was dissolved in acetone and deposited on to the surface of water. Upon solidification and drying in air porous discs as thick as 50–200 μm were formed. They were found to have a mechanical durability at the semiconductor to PMMA ratio above 1 : 20. Scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, x-ray diffractometry of the samples demonstrated that semiconducting nanoparticles are quasiuniformly distributed in the polymer matrix. Their crystal structure, the particle size and the composition do not change in comparison to those before synthesis of the composites. Photocatalytic activity of the synthesized composites estimated by decolorization of water solution of the test dye (methylene blue) under UV irradiation was found to be reduced in the sequence TiO₂, g-C₃N₄, ZnO.

Keywords: nanoparticles, TiO₂, ZnO, g-C₃N₄, polymethylmethacrylate, composite, photocatalysis

УДК 54.057+543.42

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CsVX₃ (V = Pb, Mn; X = Br, Cl)

© 2024 г. В. А. Гущина^{a, b}, А. Г. Сон^{a, b, *}, А. А. Егорова^b, А. А. Архипенко^b,
М. А. Теплоногова^b, Н. Н. Ефимов^b, С. А. Козюхин^b

^aМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

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

*e-mail: sonsacha@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Предложена модифицированная методика получения перовскитных наночастиц с частичной заменой свинца на марганец. Представлены данные о структуре, форме и размере полученных наночастиц, а также приведены результаты ЭПР-спектроскопии, указывающие на наличие парамагнитных центров. Это позволило сформулировать предположение о механизме вхождения в структуру перовскита ионов Mn со степенью окисления +2. Показано влияние частичной замены свинца на марганец на оптические свойства перовскитных частиц, в частности, на появление новых люминесцентных полос в области 600 нм.

Ключевые слова: коллоидный синтез, наночастицы, перовскит, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24060162, **EDN:** XSQSOK

ВВЕДЕНИЕ

За прошедшие годы активное развитие технологий биовизуализации открыло возможность раннего предупреждения различных заболеваний и диагностики с помощью флуоресцентной томографии, магнитно-резонансной томографии, рентгеновской компьютерной томографии, эмиссионного компьютерного томографа, а также фототермического имиджинга [1]. Такой метод, как флуоресцентная томография, может быть использован для обнаружения очагов патологических процессов (метастаз) на ранней стадии развития, для отслеживания биометок, для разработки лекарственных препаратов и оптимизации лечения благодаря высокой чувствительности обнаружения, количественному определению, многоцветности изображения, а также простоте его использования. Основным компонентом в методе флуоресцентной томографии является флуоресцентный зонд. Современные флуоресцентные зонды обычно изготавливаются из таких материалов, как флуоресцентные красители [2–3], флуоресцентные белки [4–6], биолюминесцентные молекулы [7–8], а также плазмонные наночастицы [9]. Однако низкая

светопоглощающая способность и плохая фотостабильность таких материалов ограничивают функциональность биовизуализации, в частности, высокую чувствительность зонда и получение изображений с высоким разрешением. Одним из перспективных материалов, рассматриваемых для применения в различных биологических приложениях, являются полупроводниковые наночастицы, в частности, со структурой перовскита состава CsPbX₃ (X = Br, I, Cl), которые обладают превосходными физическими и оптическими свойствами, такими как высокая подвижность носителей, яркая флуоресценция в видимой области спектра и т.д. [10]. Полностью неорганические перовскиты CsPbX₃ (X = Br, I, Cl) являются перспективными материалами для оптоэлектронных устройств, так как обладают лучшей стабильностью в сравнении с гибридными органо-неорганическими перовскитами.

Применение органо-неорганических материалов со структурой перовскита AVX₃ (A – органический катион, V – катион свинца, X – галоген) на основе галогенидов свинца в качестве функциональных материалов в фотовольтаических устройствах, таких

как перовскитные солнечные элементы, светодиоды и фотодетекторы, привлекает пристальное внимание исследователей в силу их уникальных оптических и электронных свойств, таких как высокий коэффициент поглощения, низкая энергия связи экситонов, возможность настройки ширины запрещенной зоны, высокая подвижность носителей зарядов, а также высокая устойчивость к дефектам [11–14]. Исследования показывают, что эффективность солнечных элементов на основе перовскитов сопоставима с эффективностью устройств на основе неорганических полупроводников и характеризуется беспрецедентным ростом данного значения. За последнее десятилетие эффективность преобразования энергии устройств на основе материалов со структурой перовскита возросла от 3.8 до 25.7% [15]. Ввиду стабильности функциональных свойств перспективными являются полностью неорганические перовскиты, у которых органический катион метиламмония замещается на неорганический, например Cs^+ [16].

Введение легирующих примесей или допантов позволяет управлять физико-химическими и функциональными свойствами полупроводников. В литературе приведены сведения о частичной замене иона Pb^{2+} на ионы Cd^{2+} или Zn^{2+} , результатом которой является изменение оптических свойств перовскита, в частности, наблюдается гипсохромное смещение эмиссионного максимума в спектрах фотолюминесценции в сравнении со спектром для состава CsPbBr_3 [17]. Потенциальными кандидатами на замену свинца являются изовалентные с ним элементы 14-ой группы, например, Ge и Sn, имеющие схожие оптоэлектронные свойства. В частности, катион Sn^{2+} является перспективным, поскольку имеет не только аналогичное электронное строение, но и близкий ионный радиус (Pb^{2+} – 119 пм, Sn^{2+} – 110 пм) [18].

Введение марганца в структуру перовскита позволяет изменять оптоэлектронные и магнитные свойства материала, а также повышает стабильность перовскита [19]. Впервые легирование наночастиц перовскита состава CsPbCl_3 марганцем методом горячего впрыска было продемонстрировано в 2019 г., когда было обнаружено, что переходы электронов на *d*-орбитали марганца вносят существенный вклад в люминесцентные свойства перовскитных наночастиц [20]. Как известно, устойчивость структуры перовскита можно оценить с помощью фактора толерантности Гольдшмидта:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

где r_A, r_B, r_X – ионные радиусы элементов А, В и X соответственно. Фактор толерантности *t* идеальной кубической структуры перовскита равен 1, в реальности данный параметр соответствует диапазону $0.89 \leq t \leq 1$, а для искаженной решетки значения колеблются в пределах $0.75 < t < 0.89$. Существенным параметром, определяющим возможность образования структуры перовскита, также является октаэдрический фактор μ , который указывает на возможность формирования октаэдра из галогенид-ионов вокруг катионов В:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (2)$$

где r_B – радиус катиона металла В, r_X – радиус галогенид-ионов X. Согласно литературным данным [21], устойчивый октаэдр образуется при значении параметра $\mu > 0.41$. Значение μ для октаэдра $[\text{MnBr}_6]^{4-}$ составляет 0.5, тогда как для $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ – 0.7, из чего можно сделать вывод, что свинцово-бромидный октаэдр является более устойчивым. Легирование марганцем наночастиц CsPbBr_3 методом горячего впрыска является синтетически сложной задачей, как и получение однофазного соединения. В литературе описаны разные подходы к решению данной задачи, например получение бромидно-свинцовых перовскитных нанокристаллов с марганцем возможно при формировании лигандного комплекса $\text{L}_2[\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{Br}_4$ перед впрыском цезия [22]. В рамках теоретического исследования легирования марганцем перовскита CsPbBr_3 было установлено, что частичное замещение катиона свинца на марганец приводит к уменьшению запрещенной зоны материала, а также увеличивает эффективную массу носителей заряда [23].

Целью работы являлось получение перовскитных наночастиц (НЧ) состава CsBX_3 ($\text{B} = \text{Pb}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с использованием модифицированной методики горячего впрыска, подбор оптимального количества стабилизаторов для получения стабильных коллоидных растворов перовскитных НЧ [24]; изучение формы, размера и кристаллической структуры полученных НЧ, а также их оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Операции по синтезу и выделению наночастиц CsPbBr_3 , $\text{CsPbCl}_2\text{Br}_{3-z}$, CsPbCl_3 , $\text{CsPb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Cl}_z\text{Br}_{3-z}$ и $\text{CsPb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Cl}_3$ осуществляли по модифицированной методике горячего впрыска при различных температурах в атмосфере аргона с использованием абсолютных растворителей. Исходные реак-

тивы Cs_2CO_3 , PbBr_2 (99.999%, “SigmaAldrich”), PbCl_2 (99.999%, “SigmaAldrich”), MnCl_2 (99.999%, “SigmaAldrich”), олеиновая кислота (97.4%, Русхим), олеиламин (98%, Sigma-Aldrich), минеральное масло и толуол (х. ч., “Химмед”) использовали без дополнительной очистки. Диспергирование проводили в гексане с помощью ультразвуковой ванны мощностью 10 Вт в течение 10 мин. Очистку суспензий проводили с помощью центрифуги при 8000 об/мин.

Получение олеата цезия. Навеску Cs_2CO_3 массой 0.814 г (2.5 ммоль), 40 мл минерального масла и 2.5 мл олеиновой кислоты помещали в колбу. Полученную смесь грели при температуре 150°C в атмосфере аргона до полного протекания реакции карбоната цезия с олеиновой кислотой при активном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1000 об/мин с образованием коричневого прозрачного раствора.

Синтез наночастиц состава CsPbBr_3 . Навеску PbBr_2 массой 0.069 г (0.188 ммоль), 10 мл минерального масла, 1 мл олеиновой кислоты и 1 мл олеиламина помещали в колбу с тремя горлышками. Полученную смесь нагревали до $t = 180^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 40 мин при активном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1000 об/мин. После полного растворения бромида свинца(II) быстро вводили 0.4 мл олеата цезия. В течение 5 с после впрыска реакционную смесь резко охлаждали на ледяной бане.

Синтез наночастиц состава CsPbCl_3 . Навески PbBr_2 и PbCl_2 массами 0.0363 г (0.1 ммоль) и 0.0278 г (0.1 ммоль) соответственно, 15 мл минерального масла, 1 мл олеиновой кислоты и 1 мл олеиламина помещали в колбу с тремя горлышками. Полученную смесь нагревали до $t = 120^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона до полного растворения солей в течение 40 мин при активном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1000 об/мин. После полного растворения бромида свинца(II) и хлорида свинца(II) быстро вводили 0.4 мл олеата цезия. В течение 5 с после впрыска реакционную смесь резко охлаждали на ледяной бане.

Синтез наночастиц состава CsPbCl_3 . Навеску PbCl_2 массой 0.2781 г (1 ммоль), 20 мл минерального масла, 1 мл олеиновой кислоты и 1 мл олеиламина помещали в колбу с тремя горлышками. Полученную смесь нагревали до $t = 120^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона в течение 1.5 ч при активном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1000 об/мин. После полного растворения хлорида свинца(II) быстро вводили 1.1 мл олеата цезия. В течение 5 с после

впрыска реакционную смесь резко охлаждали на ледяной бане.

Синтез наночастиц состава $\text{CsPb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{3-z}\text{Br}_z$. Навески PbBr_2 , PbCl_2 и MnCl_2 массами 0.1835 г (0.5 ммоль), 0.1391 г (0.5 ммоль) и 0.2517 г (2 ммоль) соответственно, 20 мл минерального масла, 3 мл олеиновой кислоты и 3 мл олеиламина помещали в колбу с тремя горлышками. Полученную смесь нагревали до $t = 90^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона до полного растворения MnCl_2 при активном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1000 об/мин, после увеличивали температуру до 120°C и грели до полного растворения солей свинца. После полного растворения бромида свинца(II), хлорида свинца(II) и хлорида марганца(II) быстро вводили 3 мл олеата цезия. В течение 5 с после впрыска реакционную смесь резко охлаждали на ледяной бане.

Синтез наночастиц состава $\text{CsPb}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Cl}_3$. Навески PbCl_2 и MnCl_2 массами 0.2781 г (1 ммоль) и 0.2517 г (2 ммоль) соответственно, 20 мл минерального масла, 3 мл олеиновой кислоты и 3 мл олеиламина помещали в колбу с тремя горлышками. Полученную смесь нагревали до $t = 90^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона при активном перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 1000 об/мин, после увеличивали температуру до 120°C и нагревали в течение 15 мин, затем повышали температуру до 130°C . В процессе нагревания реакционной смеси добавляли 1 мл OLA для повышения растворимости неорганических солей в минеральном масле. После полного растворения хлорида свинца(II) и хлорида марганца(II) быстро вводили 3 мл олеата цезия. В течение 5 с после впрыска реакционную смесь резко охлаждали на ледяной бане.

Выделение и очистка наночастиц. Замену высококипящего растворителя в коллоидном растворе осуществляли с помощью центрифугирования полученной суспензии. После охлаждения на ледяной бане коллоидные растворы центрифугировали при 8000 об/мин в течение 5 мин при комнатной температуре ($t = 25^\circ\text{C}$). Полученный супернатант сливали, а осадок диспергировали в течение 10 мин в 30 мл *n*-гексана с использованием ультразвуковой ванны мощностью 10 Вт. Далее суспензию центрифугировали при 8000 об/мин в течение 5 мин при комнатной температуре ($t = 25^\circ\text{C}$) с целью получения более узкой дисперсии НЧ в коллоидном растворе.

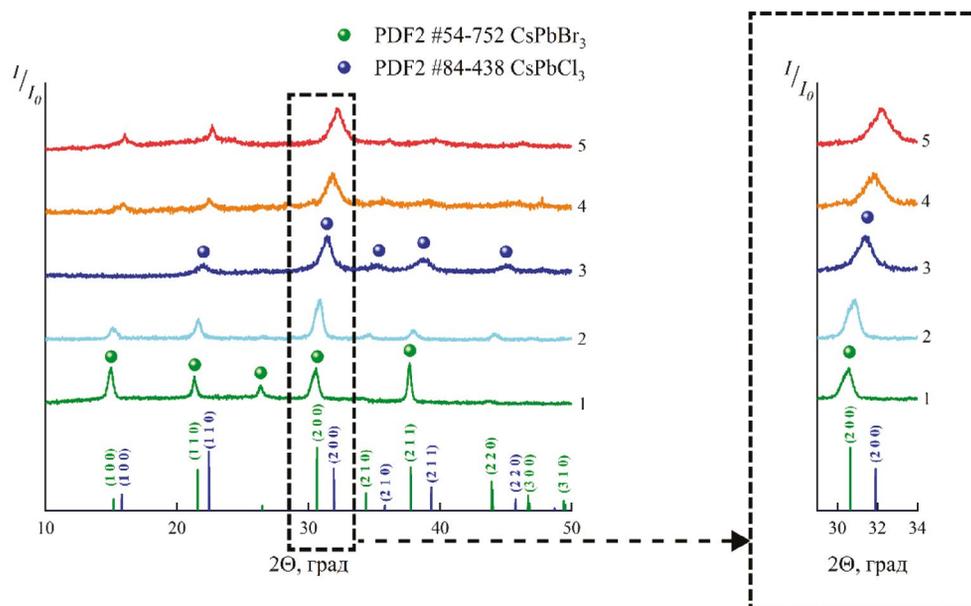
Микрофотографии наночастиц были получены с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Amber GMH, изображения – с помощью детектора R-STEM при ускоряющем напряжении 30 кВ. Получение микрофотографий осу-

Таблица 1. Условия элементного анализа коллоидных растворов перовскитных НЧ методом РФС

Элемент	Тип линии	Длина волны, мÅ	Кристалл-анализатор	Экспозиция, с	Напряжение трубки, кВ	Ток трубки, мА
Cs	L_{α}	2893.40	C002	1	10	3.0
Pb	L_{α}	1176.04	LiF200	1	10	0.5
Mn	K_{α}	2103.17	LiF200	1	20	3.5
Cl	K_{α}	4728.87	C002	1	30	3.5
Br	K_{α}	1041.14	LiF200	1	10	0.5

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек для образцов НЧ составов $CsBX_3$ ($B = Pb, Mn; X = Cl, Br$)

Образец	Пр. гр.	a , Å	Угол β , град
$CsPbBr_3$	$Pm\bar{3}m$	5.8013(47)	90
$CsPbCl_{3-z}Br_z$	$Pm\bar{3}m$	5.7966(25)	90
$CsPbCl_3$	$Pm\bar{3}m$	5.6856(47)	90
$CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z$	$Pm\bar{3}m$	5.6857(75)	90
$CsPb_{1-y}Mn_yCl_3$	$Pm\bar{3}m$	5.586(14)	90

**Рис. 1.** Дифрактограммы перовскитных наночастиц: 1 – $CsPbBr_3$; 2 – $CsPbCl_{3-z}Br_z$; 3 – $CsPbCl_3$; 4 – $CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z$; 5 – $CsPb_{1-y}Mn_yCl_3$.

шестивали в режимах светлого и темного поля при увеличениях $\times 200\,000$ – $900\,000$. Образец для исследований готовили путем растворения золь перовскитных НЧ в толуоле в соотношении 1 : 10, после чего наносили на медную сетку формвар/углерод/Cu (Ted Pella Inc., 3.05 мм, 400 ячеек).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр и детектор Lупхеуе) в диапазоне углов 2θ 10° – 60° с шагом 0.02°

и временем накопления не менее 0.4 с/шаг. Для идентификации синтезированных соединений использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и кристаллографическую базу данных ICDD PDF2 (2012).

Элементный анализ коллоидных растворов перовскитных наночастиц выполняли с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) с использованием рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра Спектроскан

Макс-GVM (ООО “НПО СПЕКТРОН”), условия анализа указаны в табл. 1. Соотношение основных компонентов устанавливали с помощью метода фундаментальных параметров (МФП), заложенного в программном обеспечении “Спектр-Квант”. В основу данного способа положен алгоритм, предусматривающий итерационный расчет влияния состава анализируемого материала на интенсивность аналитических линий рентгеновской флуоресценции. В методе фундаментальных параметров влияние элементов друг на друга рассчитывается теоретически.

Электронные спектры поглощения коллоидных растворов регистрировали с помощью двухлучевого спектрометра “Cary 5000 UV-Vis-NIR” (разрешение 0.05 нм) в интервале длин волн 200–600 нм. Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью однолучевого люминесцентного спектрометра “Perkin Elmer LS-55” (разрешение 0.5 нм) в интервале длин волн 350–700 нм с размерами спектральных щелей 5 нм. Все операции по исследованию оптических свойств синтезированных коллоидных растворов проводили при комнатной температуре с использованием стандартной кварцевой кюветы и однопозиционного держателя кювет для жидких образцов.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали с использованием спектрометра ЭПР “Elexsys E680X” фирмы BRUKER

в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы наночастиц со структурой перовскита составов CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Cl, Br). Образцы наночастиц составов CsPbBr₃ (рис. 1, кривая 1) и CsPbCl₃ (рис. 1, кривая 3) характеризуются наличием элементарных ячеек кубической сингонии с пр. гр. *Pm* $\bar{3}$ *m*. Данные РФА сопоставимы с кристаллографической базой данных ICDD PDF2. Дифрактограмма образца CsPbCl_{3-z}Br_z (рис. 1, кривая 2) отличается наличием сдвига основных рефлексов в сторону больших углов $2\theta = 0.33^\circ$ относительно рефлексов, характерных для наночастиц состава CsPbBr₃, что указывает на включение Cl-аниона в структуру перовскита [25]. Сдвиг основных рефлексов характерен также для образцов наночастиц составов CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ (рис. 1, кривая 4) и CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z (рис. 1, кривая 5). Сдвиг рефлексов в сторону больших углов для CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ составляет $2\theta = 0.84^\circ$, для CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z – $2\theta = 0.43^\circ$ относительно рефлексов наночастиц CsPbCl₃. Аналогичные сдвиги основных рефлексов на дифракционной картине наблюдались при легировании марганцем составов CsPbX₃ (X = Cl, Br), когда было показано, что сдвиг основных рефлексов образцов при введении марганца соответствует уменьшению параметров эле-

Таблица 3. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, полученные с помощью МФП

Образец	Элемент	Содержание, мас. %
CsPbBr ₃	Cs	23.85 ± 2.10
	Pb	41.78 ± 3.28
	Br	34.37 ± 2.57
CsPbCl _{3-z} Br _z	Cs	23.91 ± 2.85
	Pb	37.17 ± 3.29
	Cl	3.67 ± 0.47
	Br	35.25 ± 3.08
CsPbCl ₃	Cs	29.76 ± 2.71
	Pb	60.09 ± 4.06
	Cl	10.15 ± 0.89
CsPb _{1-y} Mn _y Cl _{3-z} Br _z	Mn	29.41 ± 2.67
	Cs	9.55 ± 1.05
	Pb	40.95 ± 3.61
	Cl	11.52 ± 1.13
CsPb _{1-y} Mn _y Cl ₃	Br	2.23 ± 0.32
	Mn	33.10 ± 2.08
	Cs	10.17 ± 1.25
	Pb	47.29 ± 3.50
	Cl	15.77 ± 1.77

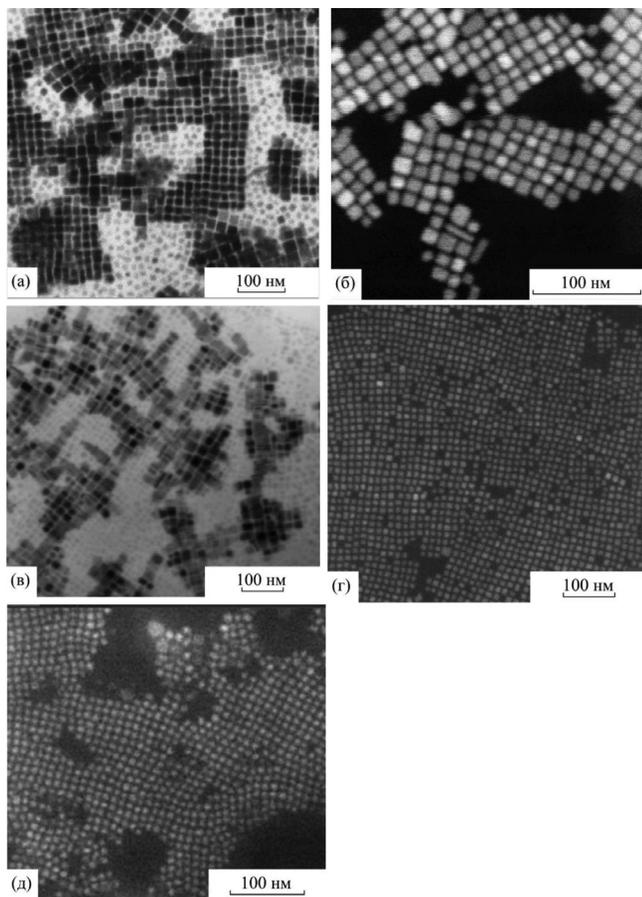


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц различных составов: CsPbBr₃ (а); CsPbCl_{3-z}Br_z (б); CsPbCl₃ (в); CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z (г); CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ (д).

ментарной ячейки [26–28]. Уточненные параметры элементарных ячеек приведены в табл. 2. На основании данных РФА была проведена оценка размеров перовскитных наночастиц. Расчет был основан на зависимости среднего размера областей когерентного рассеяния от угла дифракции и выполнялся с использованием уравнения Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где d – средний размер областей когерентного рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения, K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции. Средний размер кристаллитов состава CsPbBr₃ оценивается в 27.6 ± 5.2 нм, для CsPbCl_{3-z}Br_z – 33.4 ± 8.9 нм, для CsPbCl₃ – 14.5 ± 1.3 нм, для CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ – 17.1 ± 2.4 нм, для CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z – 20.7 ± 3.9 нм.

Для коллоидных растворов наночастиц составов CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Cl, Br) был проведен эле-

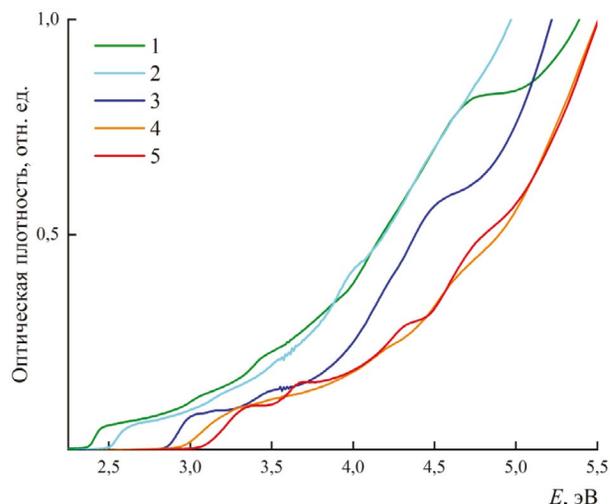


Рис. 3. Электронные спектры поглощения наночастиц составов: 1 – CsPbBr₃; 2 – CsPbCl_{3-z}Br_z; 3 – CsPbCl₃; 4 – CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z; 5 – CsPb_{1-y}Mn_yCl₃.

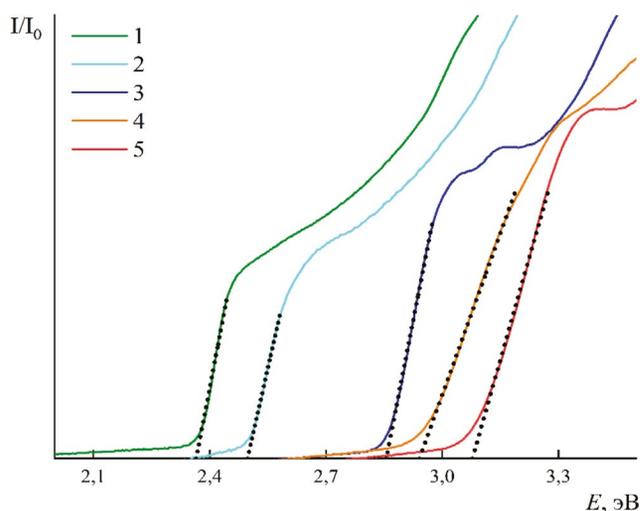


Рис. 4. Электронные спектры поглощения вблизи области краевого поглощения наночастиц: 1 – CsPbBr₃; 2 – CsPbCl_{3-z}Br_z; 3 – CsPbCl₃; 4 – CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z; 5 – CsPb_{1-y}Mn_yCl₃.

ментарный анализ методом РФС, с помощью которого было получено массовое соотношение химических элементов в составе коллоидных растворов (табл. 3). На основании полученных данных рассчитано атомное соотношение элементов CsB_yX_z (B = Pb, Mn; X = Cl, Br), табл. 4.

На рис. 2 представлены микрофотографии наночастиц CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Br, Cl), полученные в режиме ПРЭМ. Для состава CsPbBr₃ (рис. 2а) характерна кубическая форма, размеры наночастиц варьируют в пределах от 10 до 30 нм. Частицы состава CsPbCl₃ (рис. 2в) представляют собой кубы,

Таблица 4. Результаты элементного анализа наночастиц CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Cl, Br)

Образец	Теоретическое атомное соотношение химических элементов	Экспериментальное атомное соотношение химических элементов
CsPbBr ₃	CsPbBr ₃	CsPb _{1,2} Br _{2,5}
CsPbCl _{3-z} Br _z	CsPbCl _{1,5} Br _{1,5}	Cs _{1,1} PbCl _{0,59} Br _{2,59}
CsPbCl ₃	CsPbCl ₃	CsPb _{1,3} Cl _{1,3}
CsPb _{1-y} Mn _y Cl _{3-z} Br _z	CsPb _{0,3} Mn _{0,7} Cl _{2,5} Br _{0,5}	CsPb _{1,2} Mn _{0,7} Cl _{2,5} Br _{2,2}
CsPb _{1-y} Mn _y Cl ₃	CsPb _{0,3} Mn _{0,7} Cl ₃	CsPb _{0,8} Mn _{0,7} Cl _{2,58}

размеры которых 15–20 нм, кроме того, наблюдается формирование частиц с формой параллелепипеда и размерами 6–20 нм. В процессе синтеза наночастиц со смешанным анионным составом, Cl и Br (рис. 2б), образуются кубы большего размера 30–60 нм, вместе с тем наблюдается формирование параллелепипедов размерами 10–40 нм. При частичной замене свинца на марганец наблюдается изменение размера частиц. Так, НЧ состава CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ (рис. 2г) формируются в виде кубов с размерами 10–20 нм, при этом при формировании частиц смешанного анионного и катионного состава CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z (рис. 2д) наблюдается образование частиц с формой куба с размерами 10–20 нм, а также единичных крупных НЧ, размеры которых варьируют в пределах от 50 до 60 нм. Отметим, что полученные результаты коррелируют с оценкой размеров кристаллитов кубической формы, рассчитанной по данным РФА.

Наночастицы со структурой перовскита обладают яркой люминесценцией в видимой части спектрального диапазона. Для изучения оптических характеристик перовскитных частиц мы использовали методы электронной спектроскопии и флуоресцентного анализа. На рис. 3. представлены зависимости оптической плотности коллоидных растворов от энергии кванта света. Известно, что экспериментальные исследования оптических спектров в области краевого поглощения дают информацию об энергетическом спектре электронов вблизи краев зоны проводимости и запрещенной зоны. На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Cl, Br) в области, близкой к краю поглощения. Так, для CsPbBr₃ значение края поглощения составило 2.37 эВ, для CsPbCl_{3-z}Br_z – 2.49 эВ, для CsPbCl₃ – 2.86 эВ, для CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z – 2.94 эВ, для CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ – 3.08 эВ. Согласно литературным данным, полученные значения близки к значениям ширины запрещенной зоны перовскитов, которые варьируют в диапазонах от 2.38 до 2.46 эВ для нанокристаллов состава CsPbBr₃ и от 3.06 до

3.25 эВ для состава CsPbCl₃ в зависимости от размера получаемых частиц [27, 29]. Кроме того, наблюдается смещение края спектра поглощения в сторону значений меньших энергий с увеличением значений параметров кристаллической ячейки перовскитных наночастиц (табл. 1). Это позволяет сделать вывод о том, что, изменяя размеры элементарной ячейки наночастицы с помощью тонкой синтетической настройки, можно менять оптическую ширину запрещенной зоны перовскитных структур, что является важным требованием при функционализации данных материалов.

На рис. 5 представлены нормированные спектры флуоресценции коллоидных растворов CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Cl, Br). Видно, что на спектрах для всех составов коллоидных растворов присутствует узкая эмиссионная полоса в интервале длин волн от 420 до 520 нм с шириной спектральной линии ~20 нм, положение центра которой меняется в зависимости от химического состава наночастиц (табл. 5). В спектрах флуоресценции НЧ составов

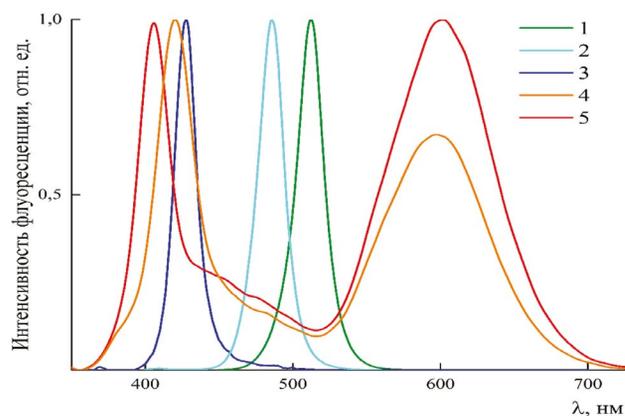
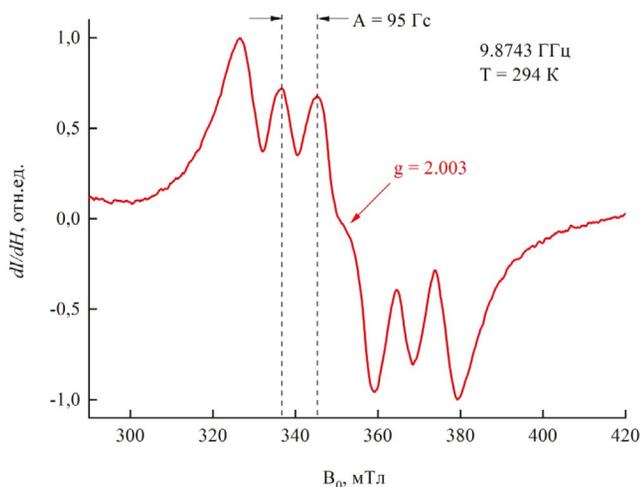


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции наночастиц: 1 – CsPbBr₃ (λ_{возб} = 365 нм); 2 – CsPbCl_{3-z}Br_z (λ_{возб} = 365 нм); 3 – CsPbCl₃ (λ_{возб} = 365 нм); 4 – CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z (λ_{возб} = 227 нм); 5 – CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ (λ_{возб} = 241 нм).

Таблица 5. Характеристики ФЛ-спектров наночастиц CsPbBr₃, CsPbCl_{3-z}Br_z, CsPbCl₃, CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z, CsPb_{1-y}Mn_yCl₃

Состав	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	Ширина спектральной линии (FWHM), нм
CsPbBr ₃	511.7 ± 0.1	20.4 ± 0.2
CsPbCl _{3-z} Br _z	485.3 ± 0.1	19.2 ± 0.1
CsPbCl ₃	427.4 ± 0.1	16.1 ± 0.1
CsPb _{1-y} Mn _y Cl _{3-z} Br _z	408.4 ± 0.3	19.3 ± 0.4
	600.2 ± 0.4	44.3 ± 0.5
CsPb _{1-y} Mn _y Cl ₃	421.5 ± 0.2	20.1 ± 0.2
	595.6 ± 0.4	45.3 ± 0.5

CsPb_{1-y}Mn_yCl_{3-z}Br_z и CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ наблюдается присутствие второй эмиссионной полосы с центрами 600 и 595 нм соответственно. Согласно литературным данным [28, 30], наличие в спектрах флуоресценции эмиссионной полосы в интервале длин волн 585–600 нм является признаком вхождения марганца в состав полупроводниковых наночастиц. В работе [28] отмечается, что эмиссия в красном спектральном диапазоне происходит в результате перехода электронов между уровнями энергии $T_1^4 \rightarrow A_1^6$ ионов Mn^{2+} , возникающего из-за переноса энергии с полупроводниковой матрицы на возбужденные уровни ионов марганца. Следует отметить, что d -электронные состояния марганца не могут быть возбуждены напрямую и сенсбилизируются только за счет возбуждения свинца, что может быть связано с отсутствием полос, характеризующих экситонное поглощение, в спектрах электронного поглощения [31].

**Рис. 6.** Спектры ЭПР для наночастиц CsPb_{1-y}Mn_yCl₃ (X-диапазон, 294 К).

С целью определения степени окисления марганца, входящего в состав наночастиц, были проведены исследования парамагнитных свойств коллоидного раствора CsPb_{1-y}MnCl₃ методом ЭПР. В наночастице со структурой перовскита A -позицию занимает большой одновалентный катион цезия Cs^+ , который находится в окружении двенадцати галогенид-анионов X^- , позицию B может занимать двухвалентный катион металла, например свинца Pb^{2+} , или катион марганца Mn^{2+} обязательно в степени окисления +2 с целью сохранения условия электронейтральности [32]. Перовскитные наночастицы CsPbX₃ ($X = Cl, Br$) являются диамагнетиками, что подтверждается отсутствием сигналов в спектрах ЭПР данных соединений. При добавлении хлорида марганца в реакционную среду образуются частицы CsPb_{1-y}Mn_yCl₃, что приводит к появлению интенсивных сигналов в спектре ЭПР с g -фактором 2.003 (рис. 6). В спектре наблюдается сверхтонкая структура из шести линий от взаимодействия неспаренных электронов с ядром марганца (ядерный спин $^{55}Mn = 5/2$) с константой сверхтонкого взаимодействия $A = 95$ Гс. Вид спектра является характерным для соединений марганца(II). Согласно литературным данным [28, 31, 33], похожие результаты были получены для НЧ составов CsPbCl₃ и PbSe, легированных Mn.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобраны оптимальные условия синтеза коллоидных растворов перовскитных наночастиц CsPbX₃ ($B = Pb, Mn; X = Cl, Br$) методом горячего впрыска. Полученные наночастицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии, а также электронного парамагнитного резонанса, что позволило выдвинуть предположение о механизме вхождения в структуру наночастиц Mn, имеющего

степень окисления +2. На основе результатов исследования оптических свойств показано, что, изменяя химический состав наночастиц, можно варьировать длину волны эмиссии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность А.А. Садовникову за помощь в получении результатов ПРЭМ-снимков. Данная работа выполнена с помощью оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов и оборудования Центра цвета ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng L., Chi J., Su M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023. № 11. P. 7970.
<https://doi.org/10.1039/D2TC04967H>
2. Terenziani F., Katan C., Badaeva E. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 24. P. 4641.
<https://doi.org/10.1002/adma.200800402>
3. Kaur P., Singh K. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 37. P. 11361.
<https://doi.org/10.1039/C9TC03719E>
4. Zhang J., Campbell R.E., Ting A.Y. et al. // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2002. V. 3. P. 906.
<https://doi.org/10.1038/nrm976>
5. Tsien R.Y. // Annu. Rev. Biochem. 1998. V. 67. P. 509.
<https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.67.1.509>
6. Nagai T., Ibata K., Park E.S. et al. // Nat. Biotechnol. 2002. V. 20. P. 87.
<https://doi.org/10.1038/nbt0102-87>
7. Xue L., Yu Q., Griss R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 25. P. 7112.
<https://doi.org/10.1002/anie.201702403>
8. Artis R., Ludwig S.K.J., Gerven B.C.B. van et al. // ACS Sensor. 2017. V. 2. № 11. P. 1730.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00695>
9. de Aberasturi D.J., Serrano-Montes A.B., Liz-Marzan L.M. // Adv. Opt. Mater. 2015. V. 3. № 5. P. 602.
<https://doi.org/10.1002/adom.201500053>
10. Pan Y., Zhang Y., Kang W. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 4053.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00100D>
11. He Y., Petryk M., Liu Z. et al. // Nat. Photonics. 2021. V. 15. P. 36.
<https://doi.org/10.1038/s41566-020-00727-1>
12. Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 997.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>
13. Muratova E.N., Moshnikov V.A., Aleshin A.N. et al. // Glass Phys Chem. 2023. V. 49. P. 672.
<https://doi.org/10.1134/S1087659623600357>
14. Fateev S.A., Stepanov N.M., Petrov A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 992.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070075>
15. The National Renewable Energy Laboratory (NREL) Best Research-Cell Efficiency Chart URL:
<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf>
16. Reb L.K., Bohmer M., Predeschly B. et al. // Sol. RRL. 2022. V. 6. № 11. P. 2200537.
<https://doi.org/10.1002/solr.202200537>
17. Kolobkova E.V., Makurin A.V., Dadykin A.Y. et al. // Glass Phys Chem. 2022. V. 48. P. 403.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622800070>
18. Mastryukov M.V., Son A.G., Tekshina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1492.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100336>
19. Bartesaghi D., Ray A., Jiang J. et al. // APL Mater. 2018. V. 6. P. 121106.
<https://doi.org/10.1063/1.5060953>
20. Pandey N., Kumar A., Chakrabarti S. // RSC Advances. 2019. V. 9. № 51. P. 29556.
<https://doi.org/10.1039/c9ra05685h>
21. Travis W., Glover E. N. K., Bronstein H. // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 7. P. 4548.
<https://doi.org/10.1039/C5SC04845A>
22. Parobek D., Dong Y., Qiao T. et al. // ACS Chem. Mater. 2018. V. 30. № 9. P. 2939.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00310>
23. Kanoun M.B., Goumri-Said S. // Mater. Energy. 2021. V. 21. P. 100796.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100796>
24. Meinardi F., Akkerman Q. A., Bruni F. et al. // ACS Energy Lett. 2017. V. 2. P. 2368.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00710>
25. Li M., Zhang X., Du Y. et al. // J. Lumin. 2017. V. 190. P. 397.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.080>
26. Pandey N., Chakrabarti S. // IEEE J. Photovoltaics. 2020. V. 10. № 5. P. 1359.
<https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2020.3005210>
27. Kim. S.H., Park K.-D., Lee H.S. // MDPI. 2021. V. 14. № 2. P. 275.
<https://doi.org/10.3390/en14020275>
28. De A., Mondal N., Samanta A. // Nanoscale. 2017. V. 7. P. 16722.
<https://doi.org/10.1039/C7NR06745C>
29. Chen S. // Journal of Material Science: Materials in Electronics. 2019. V. 30. P. 19536.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02319-4>

30. Pradeep K.P., Ranjani V. // *APL Mater.* 2020. V. 8. P. 020901.
<https://doi.org/10.1063/1.5140888>
31. Hills-Kimball K., Perez M.J., Nagaoka Y. et al. // *ACS Chem. Mater.* 2020. V. 32. № 6. P. 2489.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05082>
32. Goldschmidt V.M., *Die Gesetze der Krystallochemie* // *Naturwissenschaften.* 1926. V. 14. № 21. P. 477.
<https://doi.org/10.1007/BF01507527>
33. Park J.-S., Lee H.-S., Lai J.R. et al. // *J. ACS.* 2003. V. 125. № 28. P. 8539.
<https://doi.org/10.1021/ja034180z>

SYNTHESIS, STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR PEROVSKITE NANOPARTICLES CsBX₃ (B = Pb, Mn; X = Br, Cl)

V. A. Gushchina^{a, b, *}, A. G. Son^{a, b}, A. A. Egorova^b, A. A. Arkhipenko^b, M. A. Teplonogova^b,
N N. Efimov^b, S. A. Kozyukhin^b

^aMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141701 Russia

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ya.l2er0us0ya2012@ya.ru

Currently, ABX₃ nanoparticles (NPs) based on lead halides attract the attention due to their unique optical properties and a wide range of applications. The preparation of NPs with lead as a partial or complete replacement is particularly interesting because of the toxicity of this chemical element and most of its compounds. In this study, we propose a modified method for perovskite NPs synthesis using manganese as a partial replacement for lead. The results obtained describe the structures, shapes and dimensions of the synthesized nanoparticles. It has been shown that partial replacement of lead with manganese leads to the appearance of new photoluminescence bands in the region of 600 nm.

Keywords: colloidal synthesis, nanoparticles, perovskite, optical properties