

ДИНАМИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ КЕПЛЕРАТА $\{\text{Mo}_{132}\}$ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЙОДОНИЯ

С. А. Ионин¹, Н. С. Солдатова², П. С. Постников², О. С. Ельцов¹,
А. В. Прокофьева¹, К. В. Гржегоржевский¹

Научный руководитель – к.х.н., заведующий Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов НИИ ФПМ ИЕиМ УрФУ им. Б. Н. Ельцина К. В. Гржегоржевский

¹УрФУ им. Б. Н. Ельцина
Россия, Екатеринбург, пр. Мира, 19

²ТПУ
Россия, Томск, пр. Ленина, 30
savvaionin@gmail.com

Изучение супрамолекулярных процессов в гибридных органо-неорганических системах является актуальной задачей в контексте создания новых функциональных материалов. В частности, анализ актов молекулярного распознавания – взаимодействий типа «хозяин-гость» – между диарилловыми солями йодония и нанокластерным кеплератным полиоксометаллатом (ПОМ) $\{\text{Mo}_{132}\}$ представляет большой интерес как для понимания фундаментальных процессов самосборки с участием σ -дырочных соединений, так и для дизайна фотокаталитических систем и нанореакторов. Благодаря локализации отрицательного заряда на димолибденовых мостиковых фрагментах $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}$, образующих гексагональные субнанометровые поры (20 пор) на поверхности $\{\text{Mo}_{132}\}$, возможна координация гостевых молекул катионной природы. В этом контексте, использование солей йодония обусловлено их способностью к фотолизу с образованием активных арильных радикалов, которые могут участвовать в реакциях арилирования, в частности по неактивированной двойной связи и инициации радикальной полимеризации.

Нами изучено взаимодействие ПОМ $\{\text{Mo}_{132}\}$ с тремя диарильными (Ar_2I^+) солями йодония, где в качестве противоиона выступает трифлат (OTf): дифенил- (Ph_2I^+), диксилл- (Xyl_2I^+) и димезитилйодоний (Mes_2I^+). Серия водно-метанольных растворов йодония с различными соотношениями $\{\text{Mo}_{132}\}:\text{Ar}_2\text{I}^+$ (1:1, 1:4, 1:8, 1:10, 1:16, 1:24, 1:30, 1:40, 1:50, 1:60, 1:70, 1:80, 1:90) была исследована с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. В результате было установлено, что система $\{\text{Mo}_{132}\}-\text{Ar}_2\text{I}^+$ выходит на равновесие в течение 3 дней. При этом поведение дифенил и диксилл производных радикально отличается от димезитилйодония. В случае первых двух соединений, до изоэлектрической точки ($\{\text{Mo}_{132}\}:\text{Ar}_2\text{I}^+ = 1:10$) наблюдается три группы

сигналов в области ароматических соединений. В случае дифенилйодония, первая группа сигналов смещена в сильное поле относительно исходного $\text{Ph}_2\text{I}^+\cdot\text{OTf}$ (дублет, 2H – 6,91 м. д., $\Delta\delta = -1,23$ м. д.; триплет, 1H – 6,99 м. д., $\Delta\delta = -0,74$ м. д.; триплет, 2H – 7,32 м. д., $\Delta\delta = -0,22$ м. д.), при этом тонкая структура спектральных линий сохраняется, что не характерно молекул, ассоциированных с ПОМ, а самым экранированным становится орто- и пара-положение в фенильном кольце, что противоположно исходному положению сигналов для $\text{Ph}_2\text{I}^+\cdot\text{OTf}$. Вторая группа сигналов претерпевает меньшее смещение (дублет, 0,7 H – 7,80 м. д., $\Delta\delta = -0,34$ м. д.; триплет, 0,33 H – 7,43 м. д., $\Delta\delta = -0,30$ м. д.; триплет, 0,7 H – 7,20 м. д., $\Delta\delta = -0,34$ м. д.) и сохраняет нормальный порядок сигналов для дифенила (орто, пара, мета – от слабого к сильному полю), но форма сигналов уширена. Третья группа сигналов имеет также уширенную форму, но при этом сдвиг происходит в слабое поле: дублет, 6 H – 8,1 м. д., $\Delta\delta = +0,47$ м. д.; мультип., 9 H – 8,69 м. д.

Первая группа сигналов, вероятно, относится к йодбензолу, возникающему при деструкции соли йодония на поверхности ПОМ. Вторая группа сигналов – это свободный Ph_2I^+ , который находится в динамическом равновесии с ПОМ. Третья группа сигналов, предположительно, является продуктом реакции арильного радикала, полученного при распаде $\text{Ph}_2\text{I}^+\cdot\text{OTf}$, и целой молекулой Ph_2I^+ . Учитывая природу химических сдвигов, можно предположить, что в субнанометровых порах на поверхности ПОМ происходит образование и стабилизация структуры трифенилйодония. В пользу этой гипотезы также говорят данные циклической вольтамперометрии, указывающей на возникновение новой окислительной полуволны, соответствующей гибриднему ВЗМО уровню. Кроме того, по данным ¹H ЯМР DOSY, сигналы третьей группы ассоции-

рованы с ПОМ, тогда как сигналы первых двух групп имеют коэффициенты диффузии свободных молекул. Схожая картина наблюдается и при замене дифенилйодония на диксилилйодоний. Но в случае Me_2I^+ , при добавлении ещё одной метильной группы характер взаимодействия кардинально меняется. Вплоть до соотношения $\{\text{Mo}_{132}\}:\text{Ar}_2\text{I}^+ = 1:60$ в ЯМР спектре отсутствуют сигналы от димезетилйодония и продуктов его деструкции. Такое поведение характерно при

планаризации гостевых молекул на поверхности ПОМ и их жесткой иммобилизации. Таким образом, нами показано как структура солей диарилйодония влияет на процессы молекулярного распознавания на поверхности ПОМ $\{\text{Mo}_{132}\}$ и позволяет использовать поры в его каркасе в качестве нанореакторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ, проект № FEUZ-2023-0016.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ

К. Е. Капогузов^{1,2}, Д. М. Милюшин^{1,2}, В. С. Тумашев¹,
Л. В. Яковкина³, В. Н. Кичай³, С. В. Мутилин¹

Научный руководитель – к.ф.-м.н., и.о. заведующего лабораторией, н.с. С. В. Мутилин

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова

²Новосибирский государственный университет

³Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
k.karoguzov@isp.nsc.ru

В настоящее время, активно ведется поиск новых материалов и подходов, которые могут быть использованы для преодоления ограничений кремниевой электроники и архитектуры фон-Неймана в вычислениях. Нейроморфные системы, имитирующие работу человеческого мозга, считаются многообещающим решением [1]. Диоксид ванадия (VO_2) – один из наиболее перспективных функциональных материалов для нейроморфных систем. При внешних воздействиях (температура, электрический ток) в нем происходит сверхбыстрый (до 26 фс) резкий и обратимый фазовый переход полупроводник-металл [2], который сопровождается изменением основных физических характеристик VO_2 на несколько порядков. Благодаря таким уникальным свойствам фазового перехода, а также возможности управления его параметрами, VO_2 считается чрезвычайно перспективным для применений во множестве новых устройств, в том числе, показано, что переключатели на основе VO_2 демонстрируют все функции биологических нейронов [3].

Актуальной на данный момент задачей является формирование и исследование наноструктур на основе поликристаллических пленок VO_2 , которые потенциально применимы в оптических и электронных устройствах, сенсорах, резистивных переключателях и нейроморфных вычисли-

тельных системах. Для синтеза поликристаллических пленок VO_2 обычно применяют методы химического осаждения из газовой фазы, атомно-слоевого осаждения, золь-гель метод или эпитаксиальный рост [3]. При этом, независимо от метода синтеза, отмечается корреляция между условиями синтеза и физико-химическими свойствами синтезированных пленок VO_2 . Очевидно, что для практических применений VO_2 необходим такой метод синтеза, который позволяет получать высококачественные структуры и который при этом совместим со стандартной кремниевой технологией. Химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD) совмещает в себе эти преимущества, являясь при этом относительно простым и дешевым.

В данной работе на основе поликристаллических пленок VO_2 были сформированы наноструктуры, в которых реализуются двухконтактные резистивные переключения при фазовом переходе. Синтез поликристаллических пленок происходил методом CVD в течении 60–120 минут, при этом условия синтеза оптимизировались таким образом, чтобы сформированные пленки имели наибольший скачок сопротивления при фазовом переходе. В последствии, для формирования нанопереключателей, на поликристаллических пленках VO_2 методом взрывной литографии и плазмохимического травле-