

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65-36'175

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 03.04.2020 г.

После доработки 08.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

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

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

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020161

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

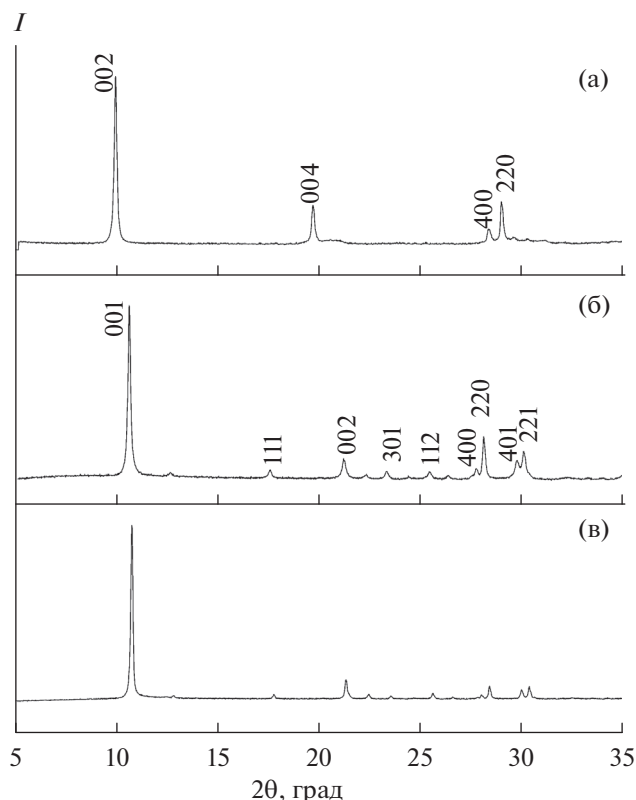
Для синтеза додецилсульфат-интеркалированных СГ РЗЭ навески гидроксонитрата иттрия,

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

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

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

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



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

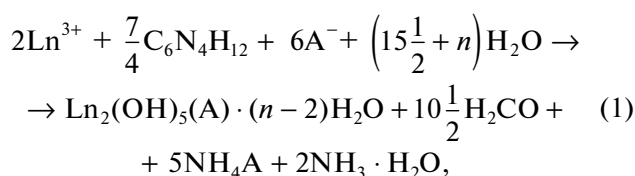
структуры соединений **2** и **3** проводили с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Растровую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм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

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

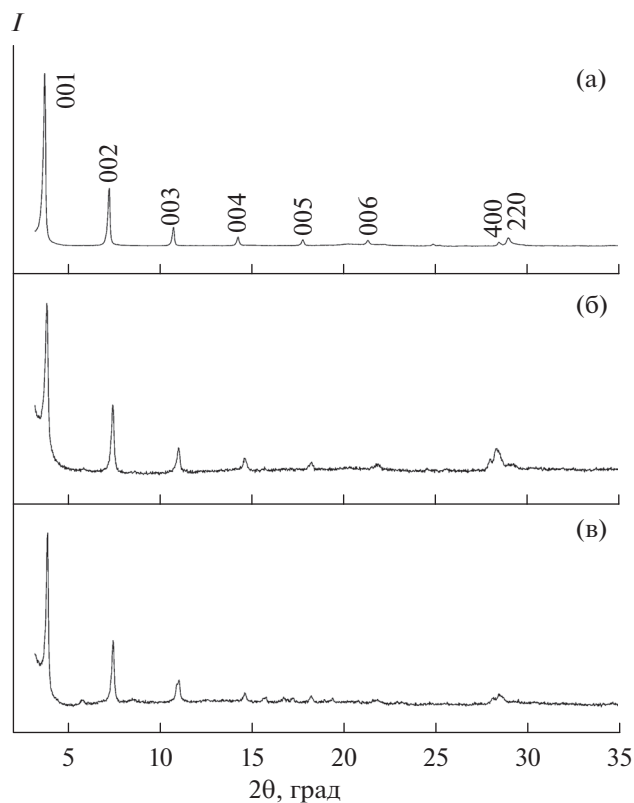
В результате кипячения с обратным холодильником смешанных водных растворов ГМТА и солей РЗЭ происходит гидролиз катионов РЗЭ с образованием осадков белого цвета. Схему соответ-

ствующей реакции можно представить следующим образом:



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

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

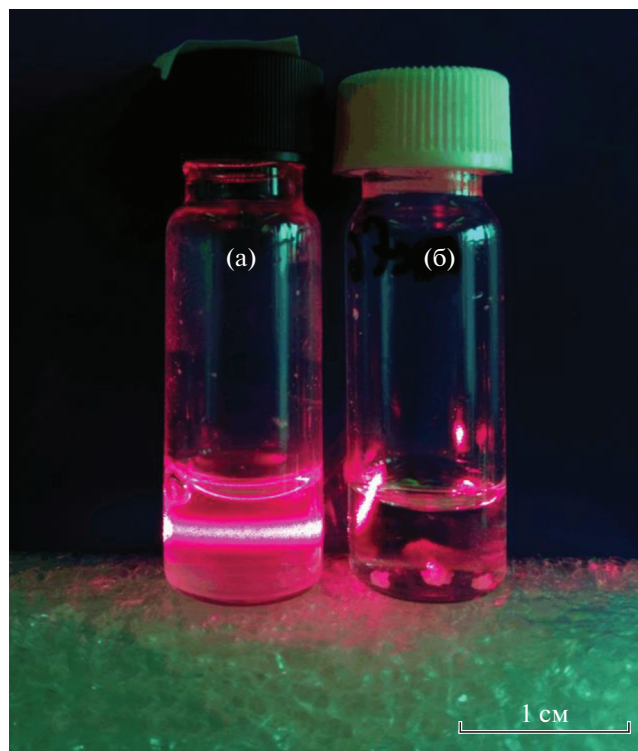


**Рис. 2.** Рентгенограммы продуктов взаимодействия слоистого гидроксонитрата иттрия (а), слоистых гидроксхлоридов европия (б) и гадолиния (в) с додецилсульфатом натрия.

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

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

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

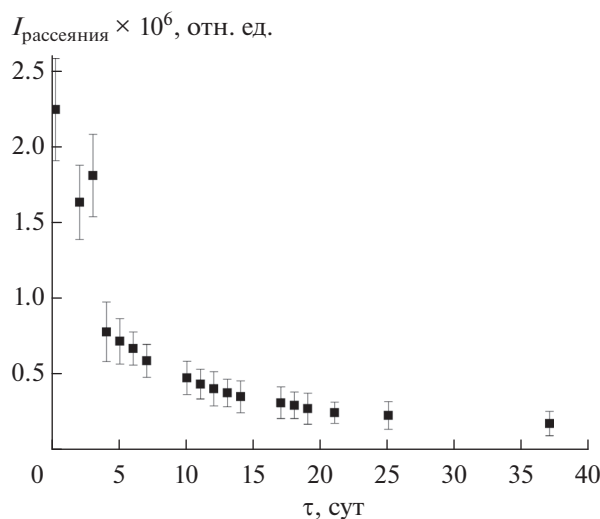


**Рис. 3.** Внешний вид суспензий в формамиде слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом: а – свежеприготовленная суспензия, б – суспензия, выдержанная в течение месяца.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

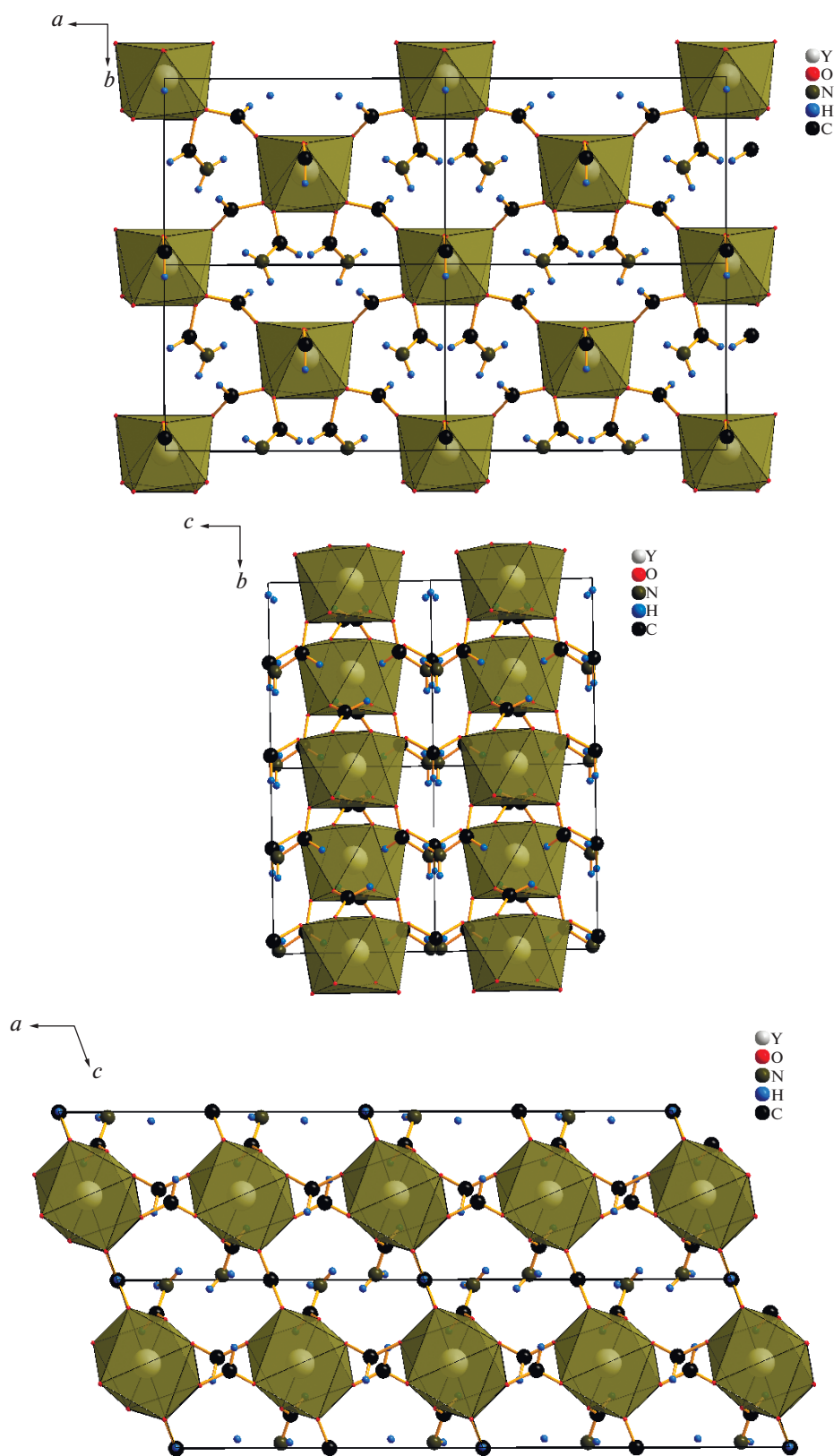


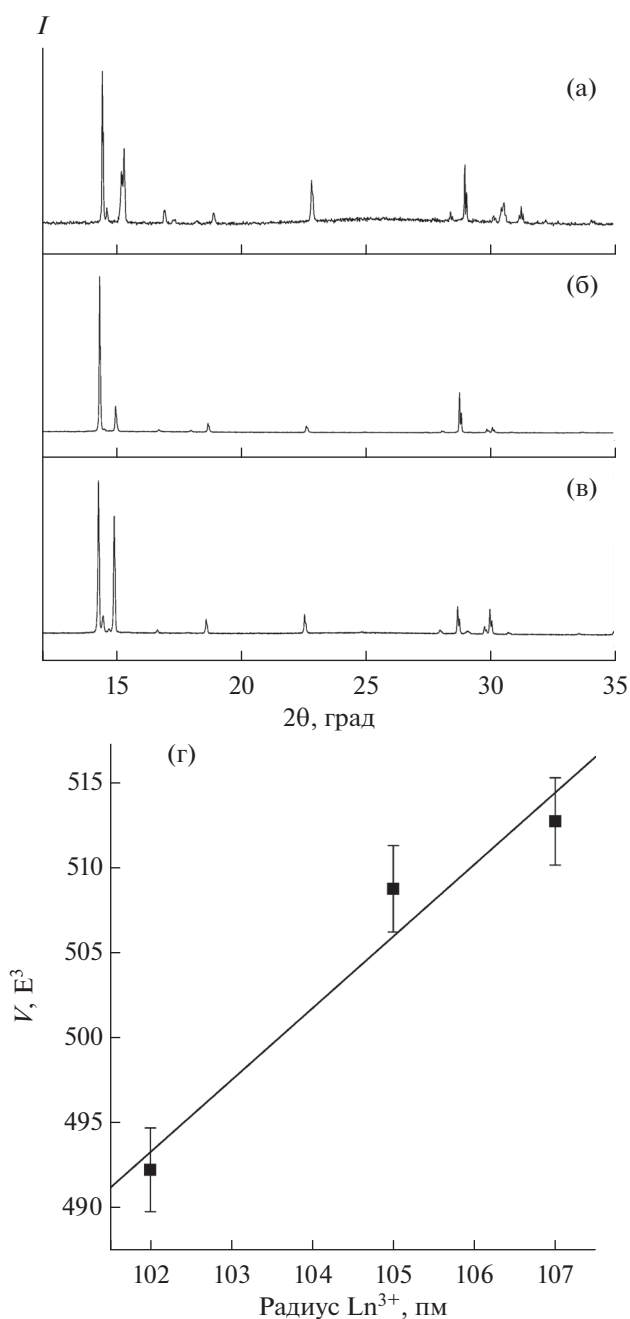
Рис. 5. Структура  $[Y(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$  в направлениях  $a$ ,  $b$  и  $c$ .



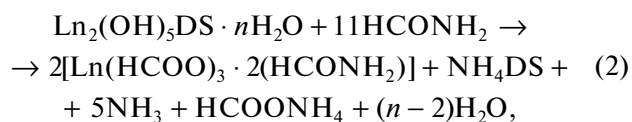
**Таблица 1.** Кристаллографические данные для  $[\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]^1$ 

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

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



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



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

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

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

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

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yapryntsev A.D., Baranchikov A.Y., Ivanov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. <https://doi.org/10.1070/RCR4920>
2. Layered Double Hydroxides (Structure and Bonding. V. 119.) / Eds. Duan X., Evans D.G.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. <https://doi.org/10.1007/b100426>
3. *Krasnobaeva O.N., Nosova T.A., Kondakov D.F., Danilov V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63(9). P. 1122. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090085>
4. *Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Nosova T.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64(8) P. 1010. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080060>
5. *Yapryntsev A.D., Bykov A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56(6). P. 3421. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>
6. *Yapryntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48(18). P. 6111. <https://doi.org/10.1039/C9DT00390H>
7. *Geng F., Ma R., Matsushita Y. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50(14). P. 6667. <https://doi.org/10.1021/ic200578r>
8. *Hu L., Ma R., Ozawa T.C., Sasaki T.* // Chem. Asian J. 2010. V. 5(2). P. 248. <https://doi.org/10.1002/asia.200900475>
9. *Feng P., Shao B., Wang X., Yang X.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017(41). P. 4861. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700825>
10. *Xie L., Liu C., Ma L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46(10). P. 3110. <https://doi.org/10.1039/C6DT04870F>
11. *Wang X., Feng P., Zhao Y. et al.* // Chem. Select. 2016. V. 1(1). P. 17. <https://doi.org/10.1002/slct.201500012>
12. *Wu L., Chen G., Li Z.* // Small. 2017. V. 13(23). P. 1604070. <https://doi.org/10.1002/smll.201604070>
13. *Zhang L., Jiang D., Xia J. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4(34). P. 17856. <https://doi.org/10.1039/c4ra01637h>
14. *Lee B.-I., Bae J.-S., Lee E.-S., Byeon S.-H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33(2). P. 601. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.2.601>
15. *Yapryntsev A.D., Ustinovich K.B., Rodina A.A. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 150. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.012>
16. *Gu Q., Liu X., Hu Y. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2017. V. 335. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.011>
17. *Gu Q., Yuan M., Ma S., Sun G.* // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1211. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.059>
18. *Su F., Liu C., Yang Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 496. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.039>
19. *Ma L., Yuan M., Liu C. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46(37). P. 12724. <https://doi.org/10.1039/C7DT02662E>
20. *Hine J., King R.S.M., Midden W.R., Sinha A.* // J. Org. Chem. 1981. V. 46(16). P. 3186. <https://doi.org/10.1021/jo00329a007>
21. *Slebocka-Tilk H., Sauriol F., Monette M., Brown R.S.* // Can. J. Chem. 2002. V. 80(10). P. 1343. <https://doi.org/10.1139/v02-166>
22. *Sheldrick G.M.* SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. Germany: University of Göttingen, 1997.
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
24. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130(48). P. 16344. <https://doi.org/10.1021/ja807050e>



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