

Авторы поздравляют академика И.Л. Еременко с 70-летним юбилеем

## СТРОЕНИЕ И НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОСЛОЕВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА В СЛОИСТОМ ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ С ТЕТРАМЕТИЛГУАНИДИНОМ

© 2020 г. И. Е. Ушаков<sup>1</sup>, А. С. Головешкин<sup>1</sup>, Н. Д. Лененко<sup>1</sup>, Р. У. Таказова<sup>1</sup>, М. Г. Езерницкая<sup>1</sup>,  
А. А. Корлюков<sup>1</sup>, В. И. Зайковский<sup>2, 3</sup>, А. С. Голубь<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 14.03.2020 г.

После доработки 01.04.2020 г.

Принята к публикации 08.04.2020 г.

Слоистое соединение с регулярно чередующимися монослоями MoS<sub>2</sub> и N,N,N',N'-тетраметилгуанидина (TMG) получено в результате взаимодействия монослоевых дисперсий дисульфида молибдена, содержащих анионные частицы (MoS<sub>2</sub>)<sup>x-</sup>, с протонированными молекулами TMG. Совокупностью методов рентгенофазового анализа, адаптированного для турбостратно-разупорядоченных систем, ПЭМВР, ИК-Фурье спектроскопии и квантово-химических расчетов методом функционала плотности установлено, что в соединении стабилизируется структура слоев MoS<sub>2</sub> с октаэдрически координированными атомами молибдена, образующими цепочки Mo–Mo связей. Между монослоями MoS<sub>2</sub> и молекулами TMG реализуются нековалентные связывающие взаимодействия, которые включают СН...S, NH...S и N...S контакты с преобладающим вкладом в энергетику связывания контактов первого типа (CIF file CCDC № 1990439).

**Ключевые слова:** дисульфид молибдена, органо-неорганические соединения, строение, нековалентные взаимодействия, водородные связи

**DOI:** 10.31857/S0132344X20090066

Дисульфид молибдена – один из наиболее востребованных слоистых материалов, который существует в природе и выпускается промышленно. Благодаря уникальным структурным и физико-химическим свойствам, он применяется в нефтехимических катализаторах [1], смазках [2], используется в перспективных разработках тонкослойных электронных устройств [3], электрокатализаторов [4], накопителей энергии [5], биосенсоров [6], биоактивных препаратов [7]. Внедрение в межслоевое пространство кристаллов MoS<sub>2</sub> органических молекул является эффективным средством модифицирования структурных свойств этого материала, включая изменение типа координации атомов молибдена с серой в его слоях (тригональная призма – октаэдр), и может быть использовано для влияния на проводящие и каталитические свойства материала [4, 5].

Выявление структурообразующих взаимодействий в слоистых органо-неорганических соеди-

нениях дисульфида молибдена – важная задача для их направленного дизайна. Из-за турбостратного характера наложения гетерослоев в частицах соединений MoS<sub>2</sub>, получение необходимой структурной информации требует применения комплексного подхода, включающего моделирование дифракционных картин турбостратно-разупорядоченных систем по Уферу [8] и квантово-химическую оптимизацию структурных моделей [9, 10]. За последние годы с использованием этого подхода было определено строение слоистых соединений MoS<sub>2</sub> с несколькими типами азотсодержащих органических молекул и установлено, что важную роль в стабилизации пространственной структуры этих соединений, в том числе октаэдрической координации в полиэдре MoS<sub>6</sub>, необходимой для ряда применений, играют водородные связи между атомами серы слоев MoS<sub>2</sub> и органическими гостями. Например, в случае интеркалированных катионов тетраалкиламмония, слабые

взаимодействия  $\text{SH}\dots\text{S}$ , единственно доступные для этих соединений специфические взаимодействия с сульфидными слоями, определяют положение молекул относительно нанорельефа сульфидных слоев, заставляя катионы располагаться в наноглублениях на поверхности слоя [9]. Эти же взаимодействия, как установлено, ответственны за расположение в наноглублениях рельефа и молекул алкилендиаминов, тогда как наклон данных молекул относительно сульфидных слоев обусловлен образованием сильных водородных связей  $\text{NH}\dots\text{S}$  с обоими соседними слоями сульфида [11].

Ранее была определена атомная структура и связывающие контакты для слоистых соединений  $\text{MoS}_2$ , содержащих в качестве доноров сильной водородной связи только амино(аммониевые) группы  $\text{NH}_2(\text{NH}_3^+)$  [11]. В этой связи изучение взаимодействий  $\text{MoS}_2$  с другими  $\text{NH}$ -донорами и оценка влияния их геометрии на архитектуру соединения представляет несомненный интерес.

В настоящей работе получено новое слоистое соединение  $(\text{TMG})_{0.13}\text{MoS}_2$  (I), содержащее протонированные молекулы  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметилгуанидина (TMG), охотно образующего сильные водородные связи с различными анионами [12, 13], определено его строение и проанализированы энергетические характеристики связывающих контактов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез  $(\text{TMG})_{0.13}\text{MoS}_2$  (I)** выполняли взаимодействием монослоевой дисперсии  $\text{LiMoS}_2$  с протонированными молекулами TMG аналогично родственным соединениям  $\text{MoS}_2$ , описанным ранее [10, 11]. Для этого вначале получали соединение  $\text{LiMoS}_2$  обработкой природного порошкообразного  $\text{MoS}_2$  (марки ДМ-1, Скопинский завод) избытком 1.6 М раствора *n*-бутиллития в гексане (Aldrich) при 20°C в течение одной недели с последующей промывкой гексаном и высушиванием в вакууме. Затем диспергировали 0.1000 г (5.99 ммоль)  $\text{LiMoS}_2$  в 100 мл раствора, содержащего 0.1721 г (15.0 ммоль) TMG (Aldrich) в воде, подкисленной  $\text{HCl}$ , при барботировании аргоном и ультразвуковой обработке. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч, образовавшийся осадок соединения отфильтровывали, промывали 3 раза водой и высушивали в вакууме. Выход 0.9960 г (95%). Состав соединения определяли по данным элементного анализа.

Найдено, %: С 4.43; Н 1.25; N 3.02; Мо 54.70.  
Для  $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3)_{0.13}\text{S}_2\text{Mo}$   
вычислено, %: С 4.46; Н 1.04; N 3.12; Мо 54.83.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на приборе JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с предельным разрешением по линиям 0.1 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для исследования образцы помещали на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на стандартных медных сетках, и затем помещали в камеру электронного микроскопа. Фурье-фильтрацию и анализ снимков HRTEM с определением величины межплоскостных расстояний проводили с помощью программы Digital Micrograph 3.6.5 (Gatan Inc.).

ИК-Фурье-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) снимали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70v (Bruker, Germany), используя приставку для НПВО "PIKE" (США) с алмазным рабочим элементом. Спектры измеряли в вакууме в спектральном диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ . Необходимые поправки вводили с помощью спектральной программы Omnic 8 (Nicolet, USA).

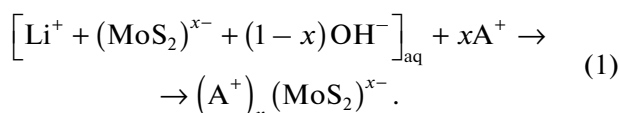
Дифрактометрическое исследование соединения проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance Vario (Bruker AXS), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом, германиевым монохроматором и позиционно чувствительным детектором Lynx-Eye в геометрии пропускания рентгеновского излучения через образец. Шаг съемки 0.01° 2 $\theta$ ; интервал съемки 6°–90° 2 $\theta$ . Моделирование дифрактограммы проводили по программе TOPAS 5 (Bruker AXS). Основные структурные характеристики слоистого соединения приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1990439; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Квантово-химический расчет проводили с помощью программы VASP версия 5.3 [14, 15]. Оптимизацию координат атомов проводили с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базисного набора плоских волн (максимальная кинетическая энергия – 545 эВ) и дисперсионной поправки Grimme D3 [16]. Для описания остовных электронов использовали "жесткие" потенциалы PAW (projected augmented wave) [17] (размер области описываемой псевдволновой функции наименьший). Расчетную функцию электронной плотности получали с использованием максимальной кинетической энергии 1360 эВ. Топологический анализ выполняли с помощью программы AIM, входящей в комплекс программ AVINIT [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, сборка соединений в водной монослоевой дисперсии MoS<sub>2</sub>, содержащей отрицательно заряженные монослоевые частицы (MoS<sub>2</sub>)<sup>x-</sup>, приводит к формированию слоистых структур с чередованием этих анионных монослоев с монослоями органических катионов (A<sup>+</sup>) по уравнению (1) [10]. В случае участия в сборке высокоосновного TMG (pK<sub>a</sub> 13) в роли катионов может выступать только протонированная форма его молекул (TMGH<sup>+</sup>), которая доминирует в растворе в широком интервале pH.



Встраивание молекул TMG в органо-неорганическое соединение подтверждается как данными элементного анализа, так и спектрами FTIR-ATR (рис. 1). В спектре соединения I отчетливо видны основные полосы исходного TMG, хотя соотношение интенсивностей между спектрами существенно различно. Различия могут быть связаны с искажением пространственной структуры молекулы TMG при встраивании в соединение, взаимодействием с поверхностью слоев сульфида и другими физическими факторами. Отметим, что в спектрах чистого TMG и I в области колебаний ν(NH) проявляются полосы при 3323 и 3300 см<sup>-1</sup> соответственно, обусловленные колебаниями свободной (или слабосвязанной) группы NH (TMG) или NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (I). При этом в обоих случаях отсутствует широкое поглощение в области 3400–2700 см<sup>-1</sup>, характерное для соответствующей группы, вовлеченной в сильную водородную связь [19].

Из этого, в частности, следует, что в соединении с MoS<sub>2</sub> катионы TMGH<sup>+</sup> не ассоциированы ни с молекулами нейтрального TMG, ни с молекулами воды.

Исследование соединения I методом просвечивающей электронной микроскопии позволило установить, что оно осаждается из дисперсий в виде пластинчатых частиц, типичная боковая проекция частицы показана на рис. 2. Они образованы пакетами из регулярно расположенных слоев MoS<sub>2</sub> с уширенными (по сравнению с фазой чистого MoS<sub>2</sub>) межслоевыми промежутками, что обусловлено интеркалированием молекул “гостя”, как и в случае ранее изученных соединений MoS<sub>2</sub> с органическими молекулами [10, 11, 20]. Как видно из микроснимков, периодичность в расположении слоев, определенная по Фурье-образам фрагментов структуры и по профилю интенсивности в направлении, перпендикулярном слоям, составляет 9.6–1.1 Å. Эти значения хорошо

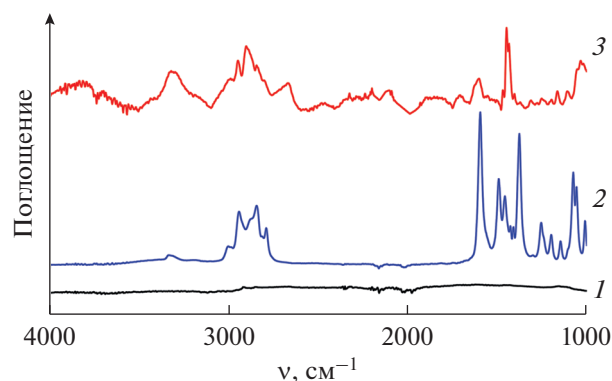
**Таблица 1.** Структурные параметры слоистого соединения (TMG)<sub>0.13</sub>MoS<sub>2</sub>

Параметр*	Значение
Пр. гр.	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	5.685(9)
<i>b</i> , Å	3.208(5)
<i>c</i> , Å	10.19(1)
Кратчайшие расстояния	2.806(10); 3.208(5);
Mo–Mo, Å	3.751(11)
Угол MoMoMo в зигзагах, град	69.7(3)
S–S Δz1, Δz2, Å	3.440(12), 2.201(12)
Перепад высоты нанорельефа слоев, Å	0.620(12)
Сдвиг слоев MoS <sub>2</sub> , Å	
вдоль оси <i>a</i>	3.411(6)
вдоль оси <i>b</i>	2.438(6)
<i>R</i> <sub>w</sub> , %	3.267

\* α = β = γ = 90°.

согласуются с данными порошковой рентгеновской дифракции, которая фиксирует увеличение межслоевой периодичности в гибридной структуре с 6.15 Å (исходный MoS<sub>2</sub>, пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*, дифрактограмма полностью соответствует JCPDS-77-1716) до 10.2 Å (рис. 3).

Как видно из рис. 3, на дифрактограмме соединения присутствуют базальные 00*l* отражения, положение которых обусловлено межслоевым расстоянием между слоями MoS<sub>2</sub>, а также *hk0*-зона (в области 2θ > 30°) с набором ассиметричных уширенных рефлексов, типичных для двумерно-упорядоченных структур с турбостратным наложением слоев, например слоистых глин [8]. Дифракционный профиль был смоделирован, как описано ранее [9, 10, 20], с использованием сверхячейки Уфера [8], имеющей периодичность



**Рис. 1.** Спектры НПВО MoS<sub>2</sub> (1), TMG (2) и соединения (TMG)<sub>0.13</sub>MoS<sub>2</sub> (3).

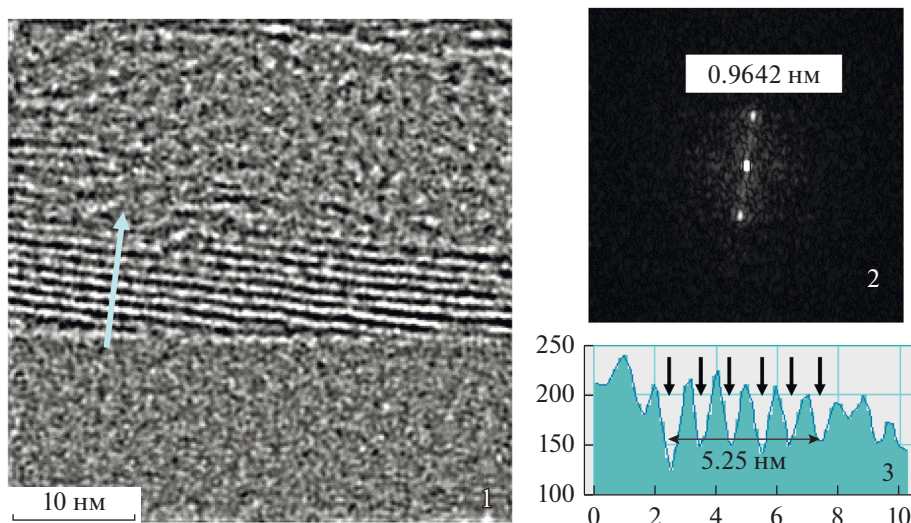


Рис. 2. Микроснимок ПЭМВР фрагмента структуры I (1), его FFT образ (2) и профиль интенсивности вдоль линии (3).

вдоль оси  $c$  (перпендикулярно слоям  $\text{MoS}_2$ ), увеличенную в 20 раз по сравнению с межслоевым расстоянием в соединении. Ячейка (пр. гр.  $P1$ ) содержала два слоя  $\text{MoS}_2$  с ассоциированными органическими молекулами, что дало возможность выявить корреляции в наложении слоев [10]. Ритвельдовское уточнение модели позволило определить структуру слоев  $\text{MoS}_2$ , их систематические сдвиги друг относительно друга и расположение органических молекул (рис. 4, 5). Ос-

новные структурные характеристики соединения приведены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что геометрия монослоя  $\text{MoS}_2$  в соединении I соответствует модификации 1T, которая наблюдалась в ранее изученных  $\text{MoS}_2$ -органических соединениях [9, 10, 20]. Она отличается от обычной модификации 2H, характерной для природного молибдена с серой (вместо тригонально-призматической), так и неэквивалентностью расстояний Mo–Mo, обусловленной образованием цепочек из атомов молибдена в плоскости слоя сульфида, а также гофрировкой подрешетки атомов серы (рис. 4, 5). Гофрировка возникает из-за образования наноразмерных выступов и углублений, распространяющихся по поверхности монослоя  $\text{MoS}_2$  вдоль оси  $b$ . В изученном соединении перепад высот рельефа составляет  $0.62 \text{ \AA}$ , что превышает в  $\sim 1.5$  раза типичную величину этого параметра для ранее исследованных соединений  $\text{MoS}_2$  с органическими гостями [10, 11, 20]. Кроме того, можно отметить большие величины систематических сдвигов монослоев  $\text{MoS}_2$  друг относительно друга, возникающие при сборке частиц слоистого соединения I по сравнению с соединениями, изученными ранее. Так, сдвиг слоев по оси  $a$  ячейки Уфера составляет  $\sim 3.41 \text{ \AA}$  (или  $2.27 \text{ \AA}$  с учетом величины параметра  $a$ ), тогда как для других соединений абсолютные величины сдвигов не превышали  $1 \text{ \AA}$ . Оба этих факта свидетельствуют о подстраивании геометрии монослоев  $\text{MoS}_2$  под геометрию координирующих с ними молекул для обеспечения наиболее эффективного связывания.

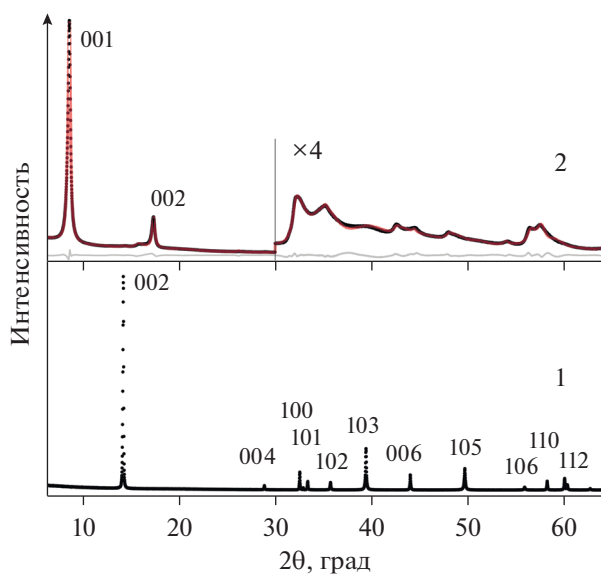


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы исходного  $\text{MoS}_2$  (1) и  $(\text{TMG})_{0.13}\text{MoS}_2$  (2) (черные точки), а также расчетная дифрактограмма (красная линия) и разностная кривая (серая линия) слоистого соединения (2).



Плоскость гуанидинового фрагмента молекул TMG расположена под небольшим наклоном по отношению к слоям MoS<sub>2</sub> (19°), при этом группа NH<sub>2</sub> направлена в сторону атома серы, находящегося в наноглублении на поверхности слоя. Метильные заместители также проявляют тенденцию занимать позиции над углублениями слоя сульфида, к которому данный заместитель наиболее приближен.

Для выявления связывающих взаимодействий в соединении I на основе полученных структурных данных была построена модель гипотетического упорядоченного кристалла, в котором турбостратность в наложении слоев отсутствовала. Для этого, по аналогии с ранее изученными соединениями этого типа [10, 11, 20], частично заселенные позиции были равномерно заполнены катионами в соответствии с их содержанием, избегая коротких контактов между молекулами (рис. 5). Состав такой периодической структуры, (TMG)<sub>1/6</sub>MoS<sub>2</sub>, близок к экспериментально найденной стехиометрии соединения I. Модель описана с помощью триклинной ячейки, параметры которой ( $a = 6.523$ ,  $b = 9.6297$ ,  $c = 10.467$  Å,  $\alpha = 94.20^\circ$ ,  $\beta = 98.77^\circ$ ,  $\gamma = 119.78^\circ$ ) связаны с параметрами ячейки Уфера, использованной для уточнения структуры, следующими соотношениями:  $\bar{a} = \bar{a}_{ref} - \bar{b}_{ref}$ ,  $\bar{b} = 3\bar{b}_{ref}$ ,  $\bar{c} = \bar{c}_{ref}/N + \bar{S}$ , где индексами *ref* обозначены параметры ячейки, в которой проводилось уточнение,  $\bar{S}$  – вектор сдвига слоев.

Для оптимизации геометрии соединения I и вычисления функции расчетного распределения электронной плотности ( $\rho(\mathbf{r})$ ) были проведены квантово-химические расчеты DFT (PBE-D3/PW). Анализ полученного распределения согласно теории Бейдера “Атомы в молекулах” выявил критические точки (КТ) (3, –1) на связевых путях в соединении. Свойства КТ связей внутри слоев MoS<sub>2</sub> и между ними и молекулами TMG приведены в табл. 2. Важно отметить, что внутри слоя MoS<sub>2</sub> расчет фиксирует появление КТ, соответствующих образованию связей Mo–Mo, которые отсутствуют в исходном MoS<sub>2</sub> с тригонально-призматической координацией Mo–S [21]. Обращает на себя внимание также неэквивалентность длин и энергетических характеристик КТ связей Mo–S, что обусловлено образованием рельефной поверхности слоя S–Mo–S с выступами и углублениями.

Энергии нековалентных взаимодействий с участием катионов TMG ( $E_{cont}$ ) были оценены с использованием корреляции Эспинозы–Молинса–Лекомта между плотностью потенциальной энергии КТ и энергией связи [22, 23]. Полученные значения  $E_{cont}$  приведены в табл. 3. Согласно расчетам, общая энергия взаимодействия катион–MoS<sub>2</sub> составляет 20.7 ккал/моль, и доминиру-

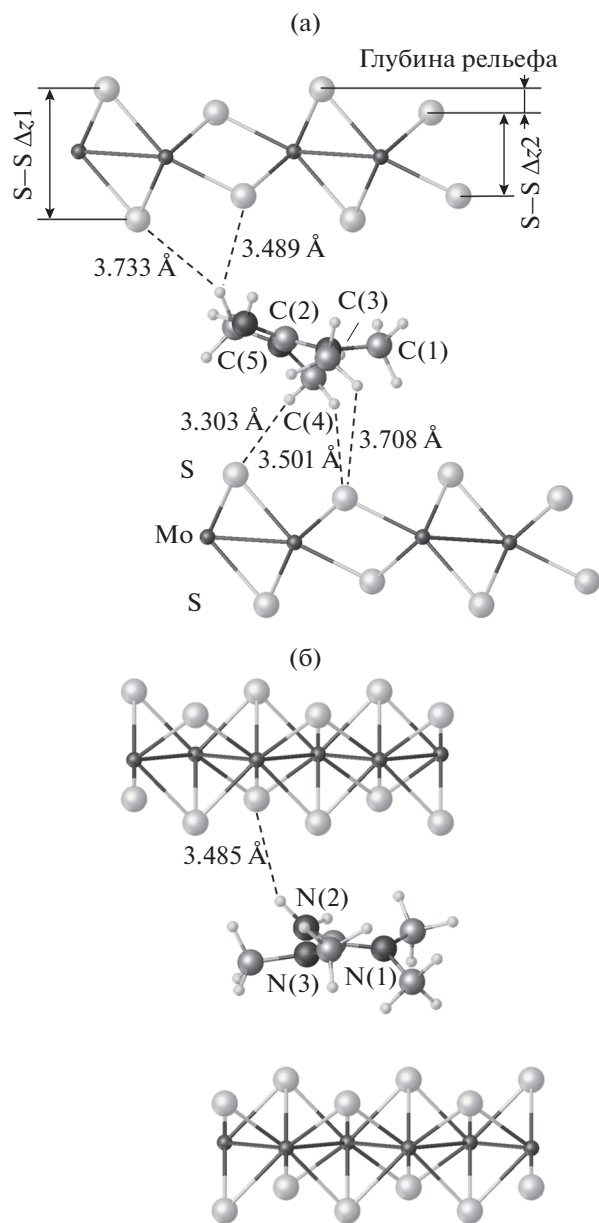


Рис. 4. Структура I в проекции вдоль оси *b* (а) и вдоль оси *a* (б). Показаны короткие контакты CH...S и NH...S с указанием расстояния и энергии взаимодействия (ккал/моль).

ющий вклад в нее (~73%) вносят относительно слабые взаимодействия CH...S, характеризующиеся средней энергией контакта ~1 ккал/моль. Надо отметить, что значительный вклад алифатических фрагментов в стабилизацию структуры соединений MoS<sub>2</sub> наблюдался и для других гостевых молекул, участвующих в нескольких конкурирующих видах связывания со слоями MoS<sub>2</sub>. Так, вклад взаимодействий CH...S в стабилизацию структуры соединений MoS<sub>2</sub> с молекулами алкилендиаминов достигал 20–60% в зависимости от геометрии ди-

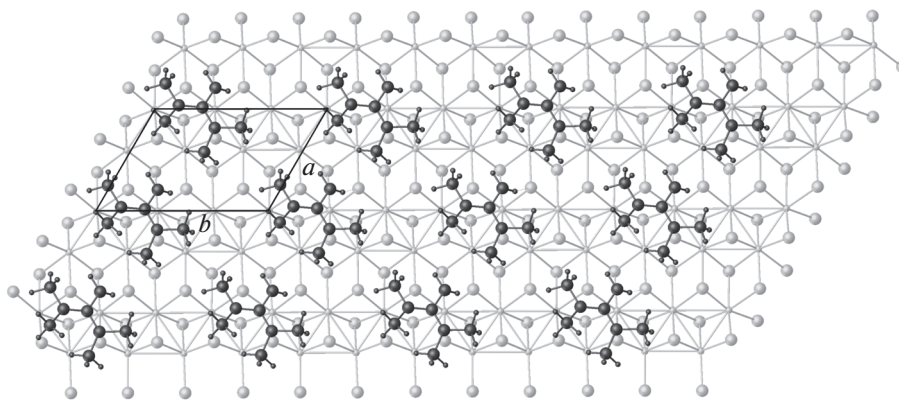


Рис. 5. Расположение молекул TMG на слое MoS<sub>2</sub> в оптимизированной структуре.

амина, причем наибольший вклад обеспечивала разветвленная структура типа тетраметилэтилендиамина [11]. Очевидно, что такому связыванию способствует встраивание алкильных заместителей в углубления нанорельефа, что обеспечивает увеличение числа контактов CH...S. Это является важным фактором, влияющим на упаковку органических молекул между слоями дисульфида молибдена.

Менее значительный энергетический вклад в стабилизацию соединения (~16%), согласно расчетным данным, вносят водородные связи NH<sub>2</sub>-группы. Наиболее сильная связь с энергией 2.51 ккал/моль характеризуется расстоянием H–S 2.540 Å и углом NHS 153°. Еще меньший вклад (~11%) обеспечивает участие в связывании *p*-электронов сопряженной системы связей катионного гуанидиниевого фрагмента, что, по-видимому, обусловлено экранированием атомов азота метильными заместителями, препятствующими образованию коротких контактов N...S.

Таким образом, в результате взаимодействия отрицательно заряженных монослоевых частиц (MoS<sub>2</sub>)<sup>−</sup> с катионными протонированными молекулами TMG нами получено гетерослоистое

соединение I с регулярно чередующимися органическими (TMG) и неорганическими (MoS<sub>2</sub>) слоями. Исследование соединения с использованием ПЭМВР, ИК-Фурье-спектроскопии, моделирования порошковых дифрактограмм турбостратно-разупорядоченных соединений и квантово-химических расчетов позволило определить строение слоев MoS<sub>2</sub> и гостя. Найдено, что, благодаря встраиванию TMG между слоями MoS<sub>2</sub>, в этих слоях стабилизируется структура с октаэдрически координированными атомами молибдена, образующими цепочки связей Mo–Mo, которая отличается от наиболее устойчивой модификации MoS<sub>2</sub> с тригонально-призматической координацией; это согласуется с результатами исследований других MoS<sub>2</sub>-органических соединений. С помощью расчетного распределения электронной плотности были выявлены и проанализированы по Бейдеру связывающие взаимодействия внутри сульфидных слоев и между ними и молекулами TMG. Установлено, что нековалентные взаимодействия TMG–MoS<sub>2</sub> включают контакты CH...S, NH...S и N...S с преобладающим вкладом в энергетику связывания контактов первого типа. Полученные данные, как можно ожидать, будут

Таблица 2. Характеристики связевых критических точек (3, −1) в (TMG)<sub>1/6</sub>MoS<sub>2</sub>\*

Взаимодействие	Число взаимодействий	Расстояние между атомами, Å	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G^e(r)$	$V^e(r)$	$H^e(r)$
Mo...Mo	6	2.843	0.064711	0.105991	0.047635	−0.06877	−0.02114
Mo...S	18	2.421	0.095457	0.179022	0.087113	−0.12947	−0.04236
Mo...S	18	2.485	0.083042	0.138066	0.068426	−0.10233	−0.03391
NH...S	2	3.485–3.843	0.009366	0.024927	0.005555	−0.00488	0.000677
N...S	3	3.451–3.843	0.005796	0.016889	0.003391	−0.00256	0.000831
CH...S	16	3.489–4.120	0.006541	0.018876	0.003875	−0.00303	0.000844

\*  $\rho(r)$  – электронная плотность,  $\nabla^2\rho(r)$  – лапласиан электронной плотности,  $G^e(r)$  – плотность кинетической электронной энергии,  $V^e(r)$  – плотность потенциальной электронной энергии,  $H^e(r)$  – плотность локальной электронной энергии.

**Таблица 3.** Энергия связывающих нековалентных взаимодействий ( $E_{\text{cont}}$ ) катионов TMGH<sup>+</sup> (ккал/моль на моль катиона)

Тип связи	Количество контактов	$E_{\text{cont}}$
СН...S	16	15.2
НН...S	2	3.1
Н...S	2	2.4
Катион...MoS <sub>2</sub>	20	20.7

полезны для направленного структурного дизайна органо-неорганических соединений на основе дисульфида молибдена.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00241).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Startsev A.N., Zakharov I.I.* // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. P. 517.
2. *Tannous J., Dassenoy F., Lahouij I. et al.* // Tribol. Lett. 2011. V. 41. P. 55.
3. *Jariwala D., Howell S.L., Chen K.-S. et al.* // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 497.
4. *Benck J.D., Hellstern T.R., Kibsgaard J. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3957.
5. *Yoo H.D., Li Y., Liang Y. et al.* // ChemNanoMat. 2016. V. 2. P. 688.
6. *Kalantar-zadeh K., Ou J.Z.* // ACS Sensors. 2016. V. 1. P. 5.
7. *Yin F., Anderson T., Panwar N. et al.* // Nanotheranostics. 2018. V. 2. P. 371.
8. *Ufer K., Roth G., Kleeberg R. et al.* // Z. Krist. 2004. V. 219. P. 519.
9. *Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 19206.
10. *Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I. et al.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 8953.
11. *Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 5116.
12. *Dong K., Zhang S., Wang J.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 6744.
13. *Berg R.W., Riisager A., Buu O.N.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 13175.
14. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
15. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
16. *Grimme S.* // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. P. 1787.
17. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
18. *Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 25. P. 478.
19. *Galezowski W., Jarczewski A., Stanczyk M. et al.* // Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 2515.
20. *Goloveshkin A.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617060080>
21. *Naumov N.G., Korlyukov A.A., Piryazev D.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 1852.
22. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
23. *Espinosa E., Lecomte C., Molins E.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 300. P. 745.