

**Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Научно-образовательный центр по общей и неорганической химии
Совет молодых ученых ИОНХ РАН**



**ИОНХ РАН
12–15 АПРЕЛЯ 2016 ГОДА
VI КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2016 г.

Приглашаем!
сотрудников ИОНХ РАН и других организаций, аспирантов и студентов
принять активное участие в работе конференции.

Цели конференции

- повышение результативности участия молодых ученых, аспирантов и студентов в научно-исследовательской деятельности;
- выявление и поддержка талантливой молодежи, создание условий для раскрытия её творческих способностей;
- ознакомление научной общественности с результатами исследований по приоритетным направлениям развития науки и технологий.

Направления конференции

- Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов.
- Химическое строение и реакционная способность координационных соединений.
- Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов.
- Методы и средства химического анализа и исследования веществ и материалов.

Организационный комитет:

академик В.М. Новоторцев
д.х.н. В.К. Иванов
д.х.н. К.Ю. Жижин
д.т.н. А.А. Вошкин
д.х.н. К.С. Гавричев
академик И.Л. Еременко
академик Ю.А. Золотов
академик Н.Т. Кузнецов
академик А.И. Холькин

Программный комитет:

к.х.н. С.С. Шаповалов (<i>председатель</i>)	к.х.н. А.Э. Дзиева к.х.н. А.П. Жданов
к.х.н. М.А. Рюмин (<i>зам. председателя</i>)	к.х.н. Ю.А. Заходяева д.х.н. М.А. Кискин
к.х.н. Ю.А. Караванова (<i>секретарь</i>)	к.х.н. И.В. Козерожец к.х.н. В.С. Попов
к.х.н. А. Е. Баранчиков к.х.н. О.В. Бойцова	асп. А.Ю. Тихонов

Порядок работы: Конференция проводится с 12 по 15 апреля 2016 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 12 апреля с 13:00 до 13:45. Открытие конференции будет проходить в 217 аудитории (2 этаж). Заседания будут проходить в 217 аудитории (2 этаж) и в малой учебной аудитории (МУА, этаж А) в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 13 и 14 апреля в холле 1 этажа ИОНХ РАН.

Проезд: ИОНХ РАН (Ленинский проспект, 31). Станция метро «Ленинский проспект».

Формат докладов: Предусматривается продолжительность пленарных докладов — 25 мин., устных секционных докладов — 10 мин, кратких презентаций — 3 мин. Иллюстративные материалы устных докладов должны быть представлены в виде Power Point Presentation (формат *.ppt). В день выступления необходимо скопировать презентации докладов на ноутбук организаторов в ауд. 217 (минимум за 15 минут до начала заседания). Стенды формата А1 могут быть размещены во время обеденного перерыва в день доклада.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЦИМАНТРЕН-КАРБОКСИЛАТОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

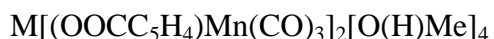
Агешина А.А., Гринева А.А., Уварова М.А.

Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

yak_marin@mail.ru

Как хорошо известно, карбоксилаты переходных металлов могут быть использованы для получения полиядерных соединений и кластеров, в том числе и гетерометаллических, а также неорганических материалов обладающих широким спектром свойств - магнитных, оптических, каталитических, электрохимических и т.д. В связи с этим, получение новых типов карбоксилатов на основе металлоорганических карбоновых кислот, является достаточно перспективным направлением современной координационной химии [1].

Обнаружено, что взаимодействие водных ацетатов 3-d переходных металлов с цимантрен-карбоновой кислотой $Mn(CO)_3(C_5H_4COOH)$ в метаноле приводит к образованию моноядерных комплексов

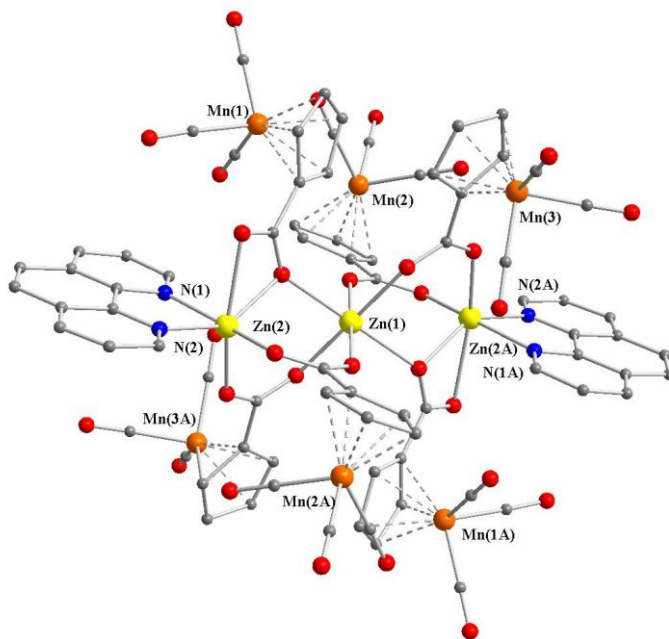


($M=Zn^{II}$, Co^{II} , Ni^{II} , Mn^{II}), содержащих лабильные молекулы метилового спирта.

Перекристаллизация полученных соединений из координирующих растворителей (MeCN, ТГФ) дает

трехъядерные комплексы $M_3[\mu-(OOC C_5H_4)Mn(CO)_3]_4[\mu-\eta^2-(OOC C_5H_4)Mn(CO)_3]_2L_4$ ($L=NCMe$, THF, $M=Zn^{II}$, Co^{II} , Ni^{II})[2-5].

На основании данных РСА показано, что моноядерные аддукты цимантранов переходных металлов могут быть использованы для фиксации слабых O-доноров, в частности мочевины, а также моно-, бидентатных N-доноров (пиразола и его производных, фенантролина) в результате удаления молекул лабильного растворителя, причем особенности координации, состав и строение образующихся комплексов определяются природой переходного металла.



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК- 4896.2016.3 и РФФИ (14-03-00733, 14-03-00771)

[1] *Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 384. P.18.

[2] *Uvarova, M.A., Agheshina, A.A., Grineva, A.A., Vitukhnovskii, A.G., Nefedov, S.E.* Russ. J.Inorg.Chem, 2015, 5 , 566-571

[3] *Agheshina, A.A.; Uvarova, M. A.; Nefedov, S. E.;* Russ. J.Inorg.Chem, 2015, 9, 1085-1092

[4] *Uvarova, M.A., Nefedov, S.E.* Russ. J.Inorg.Chem , 2015, 11, P.1473

[5] *Agheshina, A.A.; Uvarova, M. A.; Nefedov, S. E.;* Russ. J.Inorg.Chem, 2015. Т.60. № 10. С.1334.

[6] *Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al.*// Russ.J.Coord.Chem 2011. Т. 37. № 2. С. 127.

ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Вi(III): НОВЫЙ КЛАСС КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

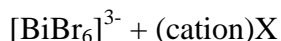
Адонин С.А.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

adonin@niic.nsc.ru

Химия галогенидных комплексов висмута может быть представлена в виде двух областей. В порядке возрастания отношения X/Bi (X = Cl, Br, I), первая представляет собой класс так называемых субгалогенидов висмута, которые содержат в своей структуре катионные фрагменты $\{Bi_5\}^{3+}$, $\{Bi_8\}^{2+}$ и др. Вторая область – полиядерные галогенидные комплексы Вi(III) (ПГВ), состоящие из октаэдрических фрагментов $\{BiX_6\}$ и отличающиеся разнообразием структурных типов [1]. Очевидно, что максимально возможное соотношение X/Bi для таких соединений составляет 6 (моноядерный анион $[BiX_6]^{3-}$). В данной работе нами показано существование нового класса галогенидных комплексов Вi – полигалогенидных соединений, содержащих большее количество атомов X, чем классические ПГВ.

Нами было обнаружено, что при проведении реакции типа



в растворах (2M) HBr, содержащих растворенный Br_2 , могут образовываться полибромидные комплексы, в которых фрагменты $\{Br_2\}$ оказываются связаны супрамолекулярными контактами с атомами Br, координированными к Bi, образуя, таким образом, полимерные лиганды типа $\{Br_x\}^{y-}$. Структура формирующегося аниона зависит от природы используемого катиона; на данный момент найдено 4 структурных типа полибромидов. Тип 1 образуется при $\text{cation} = PyH^+$, 4-MePyH⁺, N-MePy⁺, тип 2 – для N-EtPy⁺ (Рис. 1) [2]

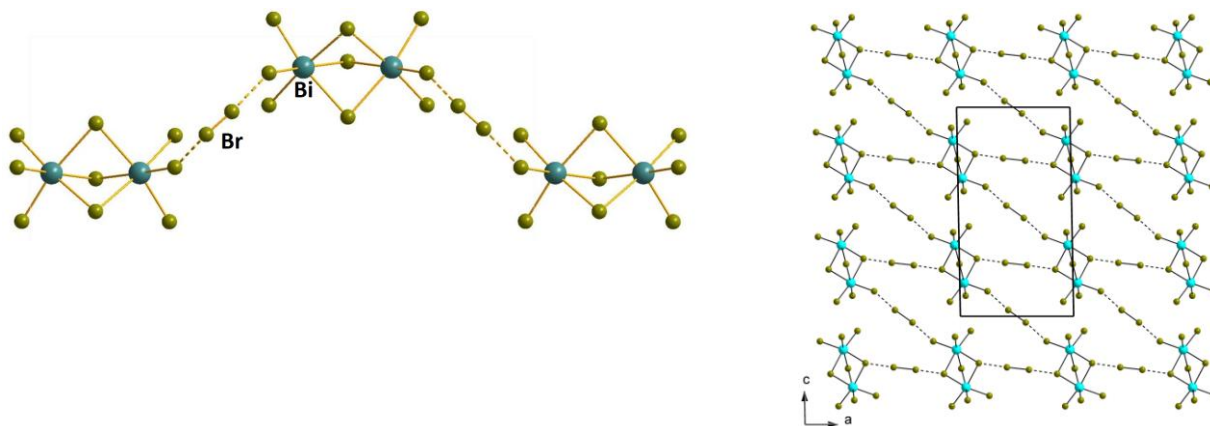


Рис. 1. Полибромид-анионы типа 1 (слева) и 2 (справа)

При использовании катиона ВРВ (1,4-бис(пиридил)бутан) образуется комплекс, содержащий плоские супрамолекулярные фрагменты типа $\{\text{Br}_9\}^{4-}$ (Рис. 2) [3]

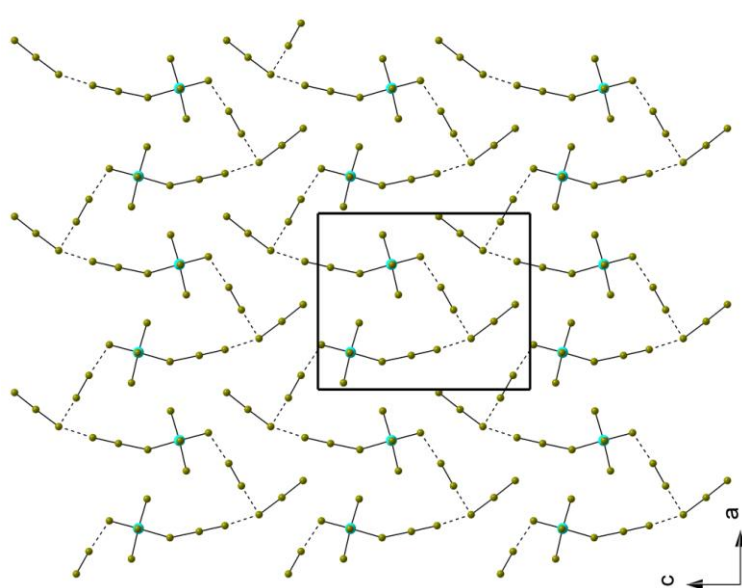


Рис. 2. Фрагмент структуры, содержащей фрагменты $\{\text{Br}_9\}^{4-}$

Формирование полибромидных фрагментов является достаточно общим явлением для Vi(III) , однако при использовании некоторых катионов наблюдается образование «классических» бромидных комплексов даже в присутствии избытка Br_2 .

Работа поддержана грантом РФФ № 14-23-00013.

[1] Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 312, P. 1.

[2] Adonin S.A., Gorokh I.D., Abramov P.A. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 3691

[3] Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. // *Chem. Commun.* 2016, accepted manuscript

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Адршина Е.А.

Лаборатория новых технологий керамики ИМЕТ РАН

elena-adrshina@mail.ru

Материалы со структурой перовскита ABO_3 на основе соединений лантана $LaMO_3$ (где $M - Mn, Co, Ni$ и Fe), обладают рядом интересных физических свойств, таких как высокая теплопроводность, магнитные свойства, каталитическая активность, электрическая проводимость. В состав перовскита входят A и B , катионы на которые можно влиять, и изменять химический состав фазы в широких пределах. Такие материалы применяются для изготовления магнитогидродинамических генераторов, терморезисторов и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В данной работе порошки сложных составов $La_{1-x}A_xMO_3$ (где $M - Mn, Co, Ni, Fe$), легированные Sr и Ca в подрешетке лантана ($A -$ позиция), синтезировали золь – гель методом. В качестве исходных веществ использовали оксиды соответствующих металлов, азотную кислоту, а также кристаллогидраты нитратов металлов, которые растворяли в дистиллированной воде с учетом потерь при прокаливании. Полученный раствор нагревали до $80\text{ }^\circ\text{C}$ и, перемешивая, добавляли гелеобразователь – поливинилпирролидон (ПВП) 2,5 масс. %. Сушку гелей проводили в СВЧ-установке с получением ксерогеля, который затем обжигали при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч при максимальной температуре. Образцы в виде дисков диаметром 10×3 мм и балочек размером $4\times 4\times 40$ мм прессовали при давлении 250 МПа, а затем обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $1500\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Охлаждение образцов проводили по мере остывания печи до комнатной температуры.

Структуру ксерогелей характеризовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК). Синтез порошков изучали методом дифференциальной термогравиметрии, совмещенной с масс спектроскопией (ДТА + МС). Порошки после прокаливании исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), лазерной гранулометрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Были определены

керамические (открытая пористость, водопоглощение, средняя плотность), механические, теплофизические свойства материалов и их электропроводность. В работе исследовано влияние ультразвукового активирования порошков на спекание керамики состава $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{FeO}_3$ (где А – Sr, Ca) при температурах 1300 °С, 1400 °С и 1500 °С. Синтезированный при 850 °С порошок весом 50 – 100 г помещали в ультразвуковую ванну и измельчали в среде спирта. Время измельчения составляло от 2 до 5 минут. По результатам анализа гранулометрического состава измельчавшихся в ультразвуковой ванне порошков, установлено, что наиболее интенсивно диспергирование происходит в течение первых 5 минут. При дальнейшем увеличении времени разлома повышение дисперсности было незначительным. Сушку измельченных порошков проводили в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 400 °С.

Установлено, что предварительное ультразвуковое активирование порошков позволяет улучшить свойства керамики. Так на примере состава $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ средняя плотность керамики увеличивается на 10,01 %, а открытая пористость уменьшается на 5,38 %.

СИНТЕЗ γ -ALON В РЕЖИМЕ СВС ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ АЗОТА

Акопджанян Т.Г., Боровинская И.П.

Лаборатория СВС ИСМАН РАН

Tigj@yandex.ru

Данный доклад посвящен исследованиям, направленным на получение высокотемпературной керамики на основе нитридов и оксидов алюминия, бора и др. с использованием «термически и химически сопряженных» реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Такие реакции позволяют синтезировать важную в практическом отношении нитридную керамику при горении слабозкотермических смесей.

В докладе представлены результаты исследования фазового и химического состава, а также структура продуктов при термически сопряженном синтезе γ -AlON с использованием реакции азотирования в газообразном азоте высокого давления (10-100 МПа). Проведены эксперименты по горению в азоте высокого давления системе Al – Al₂O₃ без подогрева, а также при сопряжении с сильноэкотермической системой B/BN. С помощью химического, рентгенофазового и энерго-дисперсионного методов показано, что при горении смесей Al–Al₂O₃ без дополнительного подвода тепла конечным продуктом горения является смесь оксинитрида алюминия со свободным алюминием, нитридом алюминия и оксидом алюминия. При горении сопряженных систем при высоких температурах основной продукт – Al₅O₆N кубической модификации.

Порошки AlON, полученные при таком высокотемпературном синтезе, представляют собой агломераты, отдельные частицы которых представлены в виде кристаллов мозаичного типа (рис. 1а).

Также показано, что в жестких условиях азотирования (давление азота 10-100 МПа) и повышенных температурах (до ~3000°) в образовании продуктов горения бора большую роль играют газофазные реакции, и структура полученных нитридов отличается от стандартных структур СВС-нитридов. В продуктах горения бора обнаружены нанотрубки BN.

Высказаны представления о механизме образования «нестандартных» структур нитридов бора при горении в условиях термически сопряженных реакций азотирования.

Также в данном докладе представлены результаты разработки метода синтеза оксинитрида алюминия с использованием «химически сопряженных» реакций. В качестве энергетической добавки был выбран перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$.

Проведены эксперименты по горению в азоте высокого давления системы $Al - Al_2O_3$ в химическом сопряжении. Изучено структурообразование продуктов горения, показано влияние условий горения (давление реагирующего газа, начальная плотность образца) на фазовый состав и структуру продуктов горения, а так же на полноту протекания реакции и содержание азота в продукте. Фазовый и химический состав продуктов горения исследованы с помощью рентгенофазового и химического анализа, структуру конечных продуктов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Изучение структуры частиц γ -ALON, полученного в присутствии перхлората магния показало, что по сравнению со структурой частиц этого соединения, синтезированного в режиме термического сопряжения (рис. 1а), они представляют собой агломераты, не имеющие четкой огранки (рис. 1б), как в случае высокотемпературного синтеза в химических печах (T_r до $3000^\circ C$). Агломераты γ -ALON не спечены в мозаичные структуры, легко дробятся и, возможно, позволят снизить температуры получения поликристаллической керамики спеканием, которые в настоящее время составляют $1900-2000^\circ C$, осложненной технологией ее производства.

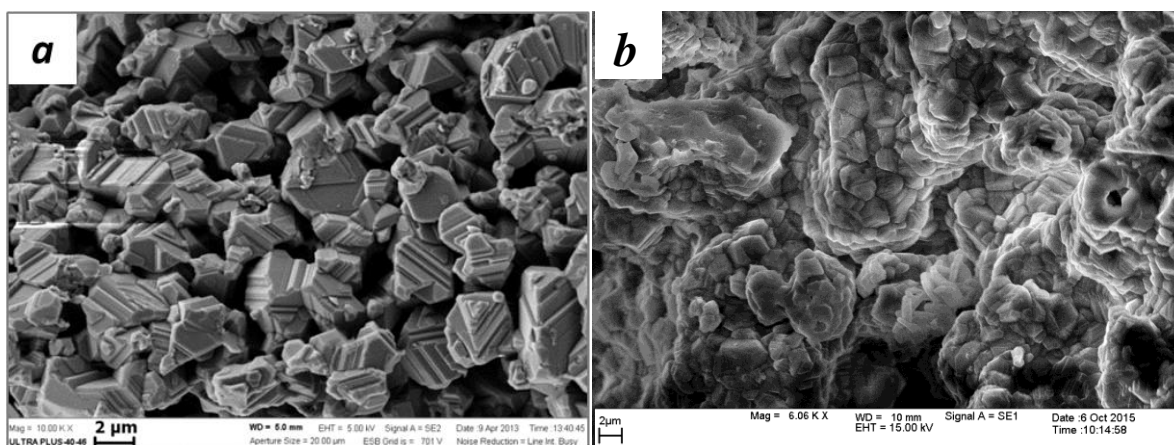


Рис.1(а, б). Агломераты γ -ALON полученные в термически сопряженном СВС (а) и химически сопряженном СВС (б).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Алексеевко А.А.¹, Гутерман В.Е.¹, Волочаев В.А.¹, Табачкова Н.Ю.²

¹Химический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

aalekseenko@sfedu.ru

На сегодняшний день по совокупности характеристик наночастицы платины или ее сплавов, нанесенные на углеродный носитель с развитой поверхностью рассматриваются в качестве наилучших электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов [1, 2].

Методы синтеза в жидкой фазе дают широкую возможность влиять на характеристики получаемых катализаторов посредством варьирования многих параметров, таких как: состав раствора, температура, наличие поверхностно-активных и стабилизирующих веществ, pH раствора, природа и концентрация восстановителя[2]. Задачей данного исследования является изучение влияния СО-атмосферы на характеристики электрокатализаторов.

Синтез Pt/C катализаторов проводили посредством химического восстановления формальдегидом прекурсора Pt (IV) с доступом кислорода (образец - Pt/C) и в СО-атмосфере (образец Pt/C_{CO}). В качестве углеродного носителя использовали графитизированную углеродную сажу Vulcan XC-72. Для сравнения значений электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) и активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК) были взяты коммерческие материалы (Е-ТЕК; JM 20) [1, 2].

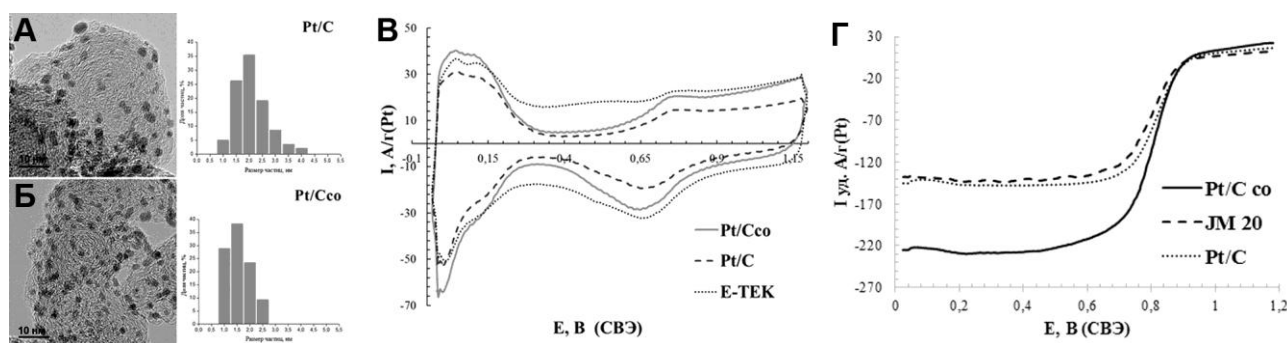


Рис. 1. А – Фотография микроструктуры и распределение по размеру Pt/C; Б - Фотография микроструктуры и распределение по размеру Pt/C_{CO}; В – Вольтамперограммы материалов, скорость развертки 20мВ/с, электролит 0.1М НСlO₄ насыщ. Ar; Г - Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, скорость развертки 1600 об/с, 20мВ/с.

Изменение воздушной атмосферы на атмосферу CO в рамках «формальдегидного» синтеза Pt/C привело к уменьшению среднего размера НЧ от 2,0 до 1,5 нм и соответствующему увеличению ЭХАП от 128 до 152 м²/г(Pt). Образец Pt/C_{CO} проявляется более высокую активность в РВК в сравнении с Pt/C и коммерческим образцом – JM 20 [2].

В ходе исследования бы мы убедились в позитивном влиянии CO-атмосферы в ходе синтеза на характеристики получаемых Pt/C материалов. Равномерное распределение наночастиц платины по размеру и по поверхности углеродного носителя обуславливает высокую электрохимически активную площадь материала. Дальнейшее направление исследования связано с изучением степени деградации материала в ходе длительного циклирования для оценки стабильности его работы в топливном элементе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-29-04041_ОФИ_м).

[1] Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т.81. С. 191–220.

[2] Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Беленов С.В. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов Неорганические материалы. 2015. Т 51. №12. С. 1355–1360.

[3] Гутерман В.Е., Алексеенко А.А., Волочаев В.А., Табачкова Н.Ю. Синтез наноструктурных Pt/C электрокатализаторов: влияние состава атмосферы и промежуточного носителя на микроструктуру // Неорганические материалы. 2016. Т 52. №1. С. 25–30.

МОДИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПОКРЫТИЯМИ ЗОЛОТА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Анохин Е.О.¹, Трусов Л.А.^{1,2}, Васильев А.В.²

¹ Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

anokhin.evgeny@gmail.com

Интерес к коллоидным растворам магнитотвердых частиц вызван существенными отличиями их свойств от свойств традиционных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных частиц. До недавнего времени ставилась под сомнение возможность существования подобных коллоидов, что связано с наличием сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия, приводящего к неизбежной агрегации частиц и коагуляции. Однако недавно была показана принципиальная возможность изготовления стабильных коллоидов на основе наночастиц гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в которых сильная зарядовая стабилизация наночастиц в водной среде происходит посредством специфической адсорбции ионов на поверхность частиц. Использование жидкостей на основе таких частиц перспективно в медицине для направленной доставки лекарств, гипертермии опухолей и МРТ-диагностики, в создании лент для магнитной записи высокой плотности, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

В работе описана стабильность и свойства коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция, обладающих высокой остаточной намагниченностью, полученных термосталлизацией стекла в системах $\text{Na}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. На основе данных растворов получены анизотропные покрытия наночастиц гексаферрита различными материалами (SiO_2 , Au), исследованы их свойства и микроструктура.

Согласно данным ПЭМ, коллоидные частицы имеют пластинчатую форму со средней толщиной пластинки 5 нм и средним диаметром 65 нм в зависимости от образца. РФА подтвердил, что частицы обладают структурой замещённого алюминием гексаферрита стронция. Измерения магнитных данных высушенных частиц показали, что частицы являются магнитотвёрдыми с коэрцитивной силой 5000 Э и намагниченностью насыщения 50 э.м.е./г.

Стабильность водных коллоидных растворов гексаферрита стронция исследована методом динамического светорассеивания в зависимости от кислотности и ионной силы среды. Обнаружено, что коллоидные растворы стабильны в диапазоне $\text{pH} = 1\text{--}5$ и концентрации электролита до 100 ммоль/л (NaCl).

Впервые показано ранее не описанное явление конденсации концентрированной магнитной жидкой фазы под действием гравитационного поля вблизи границы стабильности коллоидного раствора. Концентрированная фаза представляет собой особую форму стабильного коллоидного раствора, концентрация магнитной фазы в которой составляет 0,137 объёмных процента. Также показано, что эта фаза при наличии внешнего магнитного поля обладает сложной внутренней структурой: частицы выстраиваются в стержнеобразные агрегаты стопками с расстоянием между частицами около 30 нм, что приводит к колоссальному магнетореологическому отклику фазы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-01052.

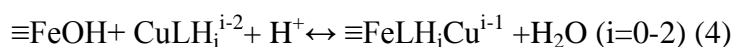
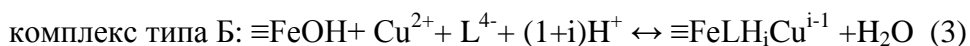
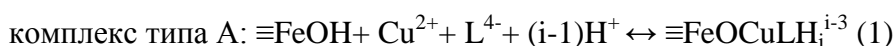
ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОРБЦИИ В СИСТЕМЕ КАТИОН МЕТАЛЛА–КОМПЛЕКСОН–СОРБЕНТ

Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Корнев В.И.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

an.alexandra2010@yandex.ru

Одним из новых направлений координационной химии является исследование взаимосвязи процессов комплексообразования с участием катионов металлов и лигандов в растворе и на границе раздела двух фаз. В настоящей работе представлены результаты исследования гетерогенных равновесий в системе Cu(II)–комплексон–гетит (α -FeOOH). В качестве комплексонов были выбраны наиболее распространенные представители, относящиеся к классу (поли)аминополикарбоновых кислот (ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА) и полифосфоновых кислот (ОЭДФ, НТФ, ЭДФ). Количественное описание равновесий в гетерогенных системах было проведено с точки зрения неэлектростатической модели теории поверхностного комплексообразования (ТПК) (Surface Complexation Modelling) с использованием компьютерных программ Hyss и FITEQL. Установлено, что все комплексоны, кроме ЭДТА, образуют на поверхности гетита ($\equiv\text{FeOH}$) тройные комплексы типа А (поверхность–металл–комплексон) или типа Б (поверхность–комплексон–металл) (табл.) по схемам:



Иммобилизация катионов Cu(II) в кислой среде (pH=2–5) в присутствии некоторых комплексонов (ДТПА, ОЭДФ, НТФ, ЭДФ) связана с образованием поверхностных комплексов типа Б, а ремобилизующее действие всех комплексонов в щелочной среде (pH=7–11) обусловлено формированием в растворе устойчивых комплексонатов Cu(II). Сорбционное поведение комплексонатов Cu(II) определяется их строением (насыщенность координационной сферы металла лигандом, наличие свободных функциональных групп лиганда), а также кислотностью среды. (Поли)аминополикарбоновые комплексоны с дентатностью ниже 6 (ИДА, НТА) образуют комплексы типа А, ввиду неполного насыщения координационной сферы металла этими лигандами. Для полиаминополикарбоксилатов с дентатностью выше 6 (ДТПА), а также всех фосфоновых комплексонов (ОЭДФ, НТФ, ЭДФ) характерно образование комплексов типа Б за счет наличия

свободных карбоксильных групп (ДТПА) и высокого сродства фосфоновой группы к поверхности гетита. В присутствии ЭДТА наблюдается снижение сорбции Cu(II) до нулевого уровня во всем диапазоне pH, что связано с образованием в растворе устойчивого комплексопата CuL^{2-} , сорбция которого невозможна ни по типу А, ни по по типу Б. Поверхностные комплексы типа А образуются лучше при повышении pH раствора (так же, как сорбция свободных катионов металла), а комплексы типа Б – при снижении pH (так же, как и сорбция лиганда).

Таблица. Константы равновесия реакций IgK с участием комплексонов и катионов Cu(II) на поверхности гетита (I=0.1; 25°C)

Комплексы	ИДА ¹	НТА ¹	ДТПА ²	ОЭДФ ²	НТФ ²	ЭДФ ²
$\equiv\text{FeOCuL}^{1-n}$	6.8/(-3.8)	8.4/(-4.6)				
$\equiv\text{FeOCuLH}^{2-n}$	14.4/1.5	16.2/1.6				
$\equiv\text{FeOCuLH}_2^{3-n}$	---	20.9/---				
$\equiv\text{FeOCuL(OH)}^n$	-3.7/(-14.3)	-2.5/(-15.5)				
$\equiv\text{FeLCu}^{3-n}$			30.6/9.4	22.5/10.4	27.2/9.9	34.9/11.7
$\equiv\text{FeLHCu}^{4-n}$			35.3/9.3	27.0/7.0	32.3/8.6	41.5/10.7
$\equiv\text{FeLH}_2\text{Cu}^{5-n}$			37.5/8.5	---	38.0/9.8	46.2/9.5
$\equiv\text{FeLH}_3\text{Cu}^{6-n}$			---	---	---	50.8/9.4
$\equiv\text{FeLH}_4\text{Cu}^{7-n}$			---	---	---	53.7/8.6
$\equiv\text{FeLCu(OH)}^{2-n}$			24.4/3.2	---	19.9/2.6	26.6/3.4
$\equiv\text{FeLCu(OH)}_2^{1-n}$			15.9/(-5.3)	---	11.8/(-5.5)	18.3/(-4.9)

1 – значения IgK приведены для равновесий по схемам (1)/(2); 2 - значения IgK приведены для равновесий по схемам (3)/(4)

Полученные результаты показывают, что аминополикарбоновые и фосфоновые комплексоны являются эффективными регуляторами сорбционных процессов, которые играют важную роль при использовании комплексонов и комплексопатов в качестве ингибиторов коррозии и солеотложений, сорбции и концентрировании ионов металлов [1], при разработка технологий ремедиации почв и других седиментов, загрязненных тяжелыми металлам [2].

[1] Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Колида Ю.Я., Корнев В.И. Применение модифицированных фосфоновым комплексоном магнитных оксидов железа для сорбции катионов тяжелых металлов// Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 6. С.280.

[2] Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Рабинович Ю.В., Корнев В.И. Комплексоны как реагенты для демеетализации загрязненных седиментов// Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 10. С. 1421.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Арапова О.В.*¹, *Константинов Г.И.*¹, *Цодиков М.В.*¹, *Бондаренко Г.Н.*¹, *Эллерт О.Г.*²,
*Васильков А.Ю.*³

¹ ИНХС РАН, Москва, Россия

² ИОНХ РАН, Москва, Россия

³ ИНЭОС РАН, Москва, Россия

arapova@ips.ac.ru

В настоящей работе представлены результаты по изучению превращения лигнина*¹ в присутствии высокодисперсных частиц никеля, сформированных непосредственно на поверхности лигнина, и микроволнового излучения в токе диоксида углерода. В качестве инициатора плазмы использовали углеродный адсорбент, обладающий высокими диэлектрическими потерями.

Каталитические системы были нанесены на поверхность лигнина из органического раствора 1-металлокомплексного соединения, и 2- коллоидного раствора супердисперсных частиц никеля, полученных методом металло-парового синтеза.

Нанесение частиц никеля повышало выход синтез-газа в 3 раза по сравнению с его превращением без активных компонентов. В процессе углекислотного риформинга лигнина, содержащего 1,5 мас.% никеля (нанесен из металлокомплексного соединения), при микроволновом излучении скорость образования синтез-газа составляет 86 см³/г·мин с соотношением СО/Н₂~1, конверсия лигнина по выходу водорода достигает 85% при общей конверсии органической массы 65%.

На основании исследования методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и магнитных измерений показано, что на поверхности лигнина формируются суперпарамагнитные частицы никеля с узким распределением частиц по размерам $\langle d \rangle \sim 6$ нм. Методом колебательной спектроскопии изучены закономерности превращения органической массы лигнина в процессе риформинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-01015 мол_а.

¹ - заводская партия лигнина смешанного состава Кировской области

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В ПРОЦЕССЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Афанасьев Д.А., Герасимова Т.В., Агафонов А.В.

Институт Химии Растворов им. Г.А.Крестова РАН, Россия, Иваново

AfanasyevDmitry-A@yandex.ru

В настоящее время большой научный интерес в области экологического фотокатализа и глобальной проблеме иссекаемых источников энергии получили материалы на основе диоксида титана, а также ряд оксидов переходных металлов, что в свою очередь обусловлено набором уникальных физико-химических характеристик. Данные материалы находят все больше применение в экологическом фотокатализе, как элементы солнечных батарей, а также для расщепления воды. Генерация водорода в настоящее время является одним из наиболее важных видов исследований в современной науке, так как существует острая необходимость разработать экологически чистые и возобновляемые методы производства энергии. Основным недостатком диоксида титана является способность поглощать лишь 5% солнечного света, но имеется возможность повысить фотокаталитическую активность материала, путем его допирования и модифицирования оксидами переходных металлов. На данном момент благодаря модифицированию и управлением формы данных наноматериалов удалось увеличить эффективность на 2%.

Из большого числа различных модификаторов диоксида титана, увеличивающих его фотокаталитическую активность и смещающих полосу поглощения в длинноволновую область наиболее перспективным, является допирование диоксида титана ионами железа III преимущественно благодаря, близким радиусам иона железа III и титана IV. Фотокаталитическая активность материала $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ в сравнении с чистым TiO_2 значительно выше. Такая зависимость обусловлена зонной структурой образцов TiO_2 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Вместе с тем, фотокаталитическая активность зависит от многих факторов, таких как площадь поверхности, пористость, форма и размер частиц, концентрация, кристалличность. Регулировать указанные параметры можно изменяя условия синтеза. В настоящее время имеется значительный интерес к микроволновой обработки получаемых

материалов, так как данная методика позволяет добиться высокой кристалличности синтезируемых материалов, при меньших затратах энергии и времени.

В данной работе предложены пути получения высоко фотокаталитически активных наноматериалов со структурой Fe_2TiO_5 и $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ методами золь-гель технологий при воздействии микроволнового облучения в процессе синтеза. Данная методика позволяет получать хорошо окристаллизованные и высоко фотокаталитически активные наноматериалы. Физико-химические свойства получаемых наноматериалов были исследованы методами низкотемпературной адсорбции десорбции азота, рентгенофазового анализа, светодинамического рассеяния, ИК-спектроскопии, поверхность материалов была изучена при помощи сканирующей зондовой микроскопии, так же был проведено исследование по измерению фотокаталитической активности разложения органического красителя – родамина Б, в суспензиях порошков полученных материалов при облучении ультрафиолетовым светом.

Работа выполнена при поддержке Грантом РФФИ 14-03-00502

КОНСТРУИРОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРХИТЕКТУР НА ОСНОВЕ МОНОЯДЕРНОГО ФРАГМЕНТА, ОБРАЗОВАННОГО ОКСОВАНАДИЕМ(IV) И АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бажина Е.С., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Ерёмченко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

evgenia-VO@mail.ru

На примере соединений оксованадия(IV) показано, что использование анионов замещённой малоновой кислоты в синтезе гетерометаллических соединений с атомами *s*-, *d*- и *f*-элементов даёт возможность формирования как полиядерных архитектур, так и молекулярных комплексов. При этом размерность полимерных структур образующихся соединений зависит от размера углеводородного заместителя в малонатном анионе, природы атома металла и условий реакции.

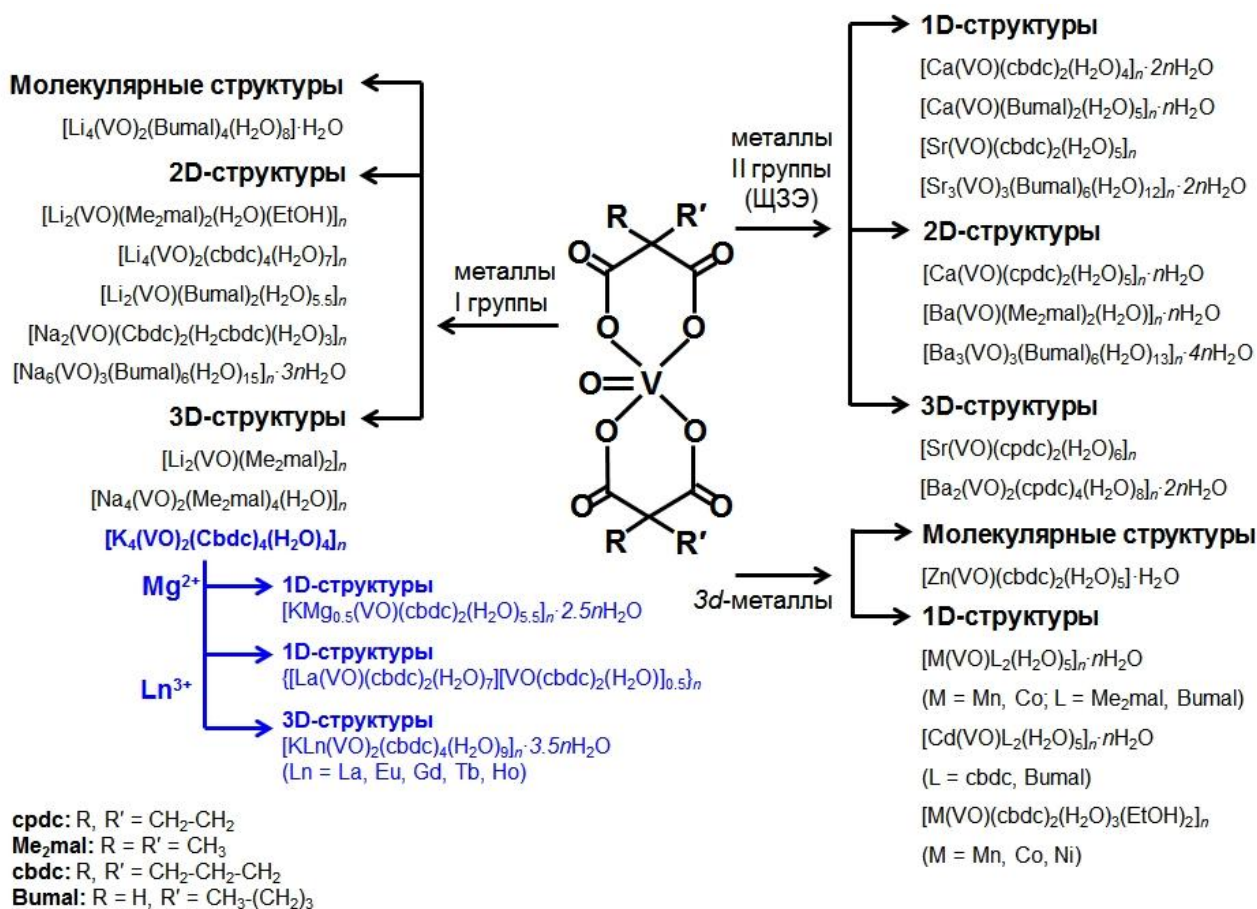
Реакции $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с замещёнными малонатами щелочноземельных металлов ML ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{L} = \text{cpdc}^{2-}, \text{Me}_2\text{mal}^{2-}, \text{cbdc}^{2-}, \text{Vumal}^{2-}$) в мольном соотношении 1:2 в водном растворе приводят к образованию соединений типа $[\text{M}_x(\text{VO})_x(\text{L})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_y]_n$ (где $x = 1-3$, $y = 1-13$). В кристаллическом состоянии соединения представляют собой архитектуры размерностью от 1D до 3D, построенные на основе моноядерного дианиона $[\text{VOL}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ или $[\text{VOL}_2]^{2-}$, в котором атом ванадия(IV) хелатно координирует два аниона дикарбоновой кислоты (L). Исключением является пример комплекса $\{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{VO}(\text{Me}_2\text{mal})_2]\}_n$, где все дианионы диметилмалоновой кислоты проявляют только мостиковую функцию и формируют слоистую структуру полимера. В ряду синтезированных соединений при варьировании аниона кислоты и природы *s*-элемента с увеличением размера заместителя в малонатном анионе и уменьшением радиуса катиона ШЗЭ размерность и плотность упаковки карбоксилатных комплексов уменьшается.

При переходе к солям щелочных металлов M_2L ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$; $\text{L} = \text{Me}_2\text{mal}^{2-}, \text{cbdc}^{2-}, \text{Vumal}^{2-}$) из водных растворов были получены 2D- и 3D-структуры состава $[\text{M}_{2x}(\text{VO})_x(\text{L})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_y]_n$ (где $x = 1-3$, $y = 0-15$). Перекристаллизация соединений Li-V^{IV} из среды этанола привела к переходу каркасной структуры $[\text{Li}_2(\text{VO})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ в 2D-полимер $[\text{Li}_2(\text{VO})(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]_n$ и аномальному понижению размерности слоистого

полимера $[\text{Li}_2(\text{VO})(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})_{5.5}]_n$ с образованием молекулярного комплекса $[\text{Li}_4(\text{VO})_2(\text{Bumal})_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В системах V^{IV} -3d-металл формируются схожие по строению 1D-полимерные цепочки $[\text{M}^{\text{II}}(\text{VO})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{mal}^{2-}$, Bumal^{2-} ; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Co , Cd) и $[\text{M}^{\text{II}}(\text{VO})(\text{cbdc})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Co , Ni). При синтезе карбоксилатов V^{IV} - Zn^{II} было установлено, что в системе с cbdc^{2-} происходит понижение размерности с образованием биядерного молекулярного комплекса $[\text{Zn}(\text{VO})(\text{cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, в то время как в системах с $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ и Bumal^{2-} гетерометаллические продукты выделить не удаётся.

Взаимодействие 3D-полимера $[\text{K}_4(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Gd , Tb , Dy , Ho ; $z = 4-6$) в водном растворе даёт продукты частичного замещения катионов калия $[\text{KMg}_{0.5}(\text{VO})(\text{cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_n$ и $[\text{KLn}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_9]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$ соответственно с 1D- и 3D-полимерной кристаллической структурой. Аналогичная реакция с $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию смеси комплекса $[\text{KLa}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_9]_n \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$, изоструктурного ранее полученным соединениям с Ln^{III} , и 1D-полимера $\{[\text{La}(\text{VO})(\text{cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_7][\text{VO}(\text{cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\}_n$.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №14-23-00176).

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ И ОЛОВА С *o*-БЕНЗОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Барышникова С.В.¹, Поддельский А.И.¹

¹ ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук

baryshnikova@iomc.ras.ru

С момента открытия ферроцена и до настоящего времени химия металлоценов претерпела существенное развитие. Металлоцены нашли широкое применение в дизайне молекулярных магнетиков и устройств на их основе, катализе, в качестве электрохимических агентов. Замещенные металлоцены с успехом используются в координационной химии в качестве донорных лигандов. Уникальность геометрии, а также способность к обратимому окислению, как и в случае редокс-активных лигандов хинонового типа, делает ферроцен перспективным объектом для изучения процесса переноса электрона.

Обнаружено, что взаимодействие галогенсодержащих бис-*o*-бензосемихиноновых комплексов Sn(IV) с ферроценом в эквимольном соотношении в ацетонитриле приводит к образованию ионных комплексов (схема 1), что подтверждается различными физико-химическими методами (ИК, ЭПР, УФ-спектроскопии, РСА, магнетохимии). Замена растворителя на ТГФ приводит к образованию исходных продуктов реакции (схема 1).



Схема 1.

На основании данных результатов интересным представляется рассмотрение соединений, содержащих в своем составе несколько редокс-активных фрагментов одновременно. Получены и структурно охарактеризованы катехолатные комплексы Sb(V) и Sn(IV) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина, содержащего ферроценгидразиновый фрагмент (рис.1а).

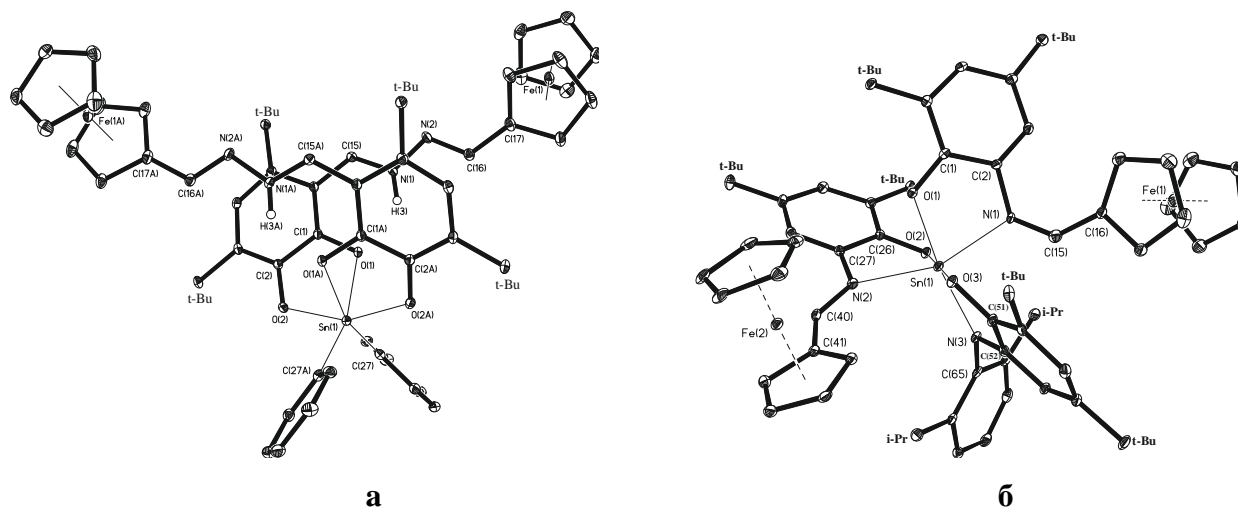


Рис.1 (а) Комплекс Sn (IV) на основе 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехина, содержащего ферроценовый фрагмент; (б) Аминофенолятный комплекс Sn (IV).

Также на основе впервые выделенных комплексов Sn(II) с ферроцен-альдиминовыми заместителями синтезированы различные катехолатные и о-аминофенолятные производные Sn(IV) (рис. 2а). Электрохимические превращения полученных соединений исследовали методом ЦВА.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант N 16-03-00700 а, 15-03-02967 а) и Совету по грантам при Президенте Российской Федерации (грант МД-7347.2015.3) за финансовую поддержку научных исследований.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА

CH₃NH₃PbI₃/АНОДНЫЙ TiO₂

Белич Н.А.¹, Тарасов А.Б.²

¹Факультет наук о материалах, ²Химический факультет

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

nicolaynin@gmail.com

Солнечные батареи на основе гибридных органо-неорганических перовскитов в настоящий момент являются одними из наиболее интенсивно развивающихся направлений альтернативной энергетики. В таких фотоэлементах в качестве поглотителя света выступают перовскиты состава ABX₃, где, как правило, A=CH₃NH₃⁺, (NH₂)₂CH⁺; B=Pb²⁺, Sn²⁺; C=Cl⁻, Br⁻, I⁻. Особенности таких соединений являются высокое поглощение в видимой области спектра и эффективный транспорт носителей заряда, что позволило повысить эффективность перовскитных солнечных батарей с 3.7% в 2009 до 20% в 2015 г. При этом потенциальная стоимость производства таких фотоэлементов гораздо ниже, чем у их аналогов по эффективности.

Одним из ключевых элементов перовскитных солнечных ячеек является пористый электрон-селективный контакт, материалом которого выступают полупроводниковые оксиды (TiO₂, ZnO). Электрон-селективный контакт отвечает за экстракцию фотоиндуцированных электронов из светопоглощающего перовскитного слоя в электрическую цепь ячейки. Перовскит наносится внутрь слоя высокопористого диоксида титана, что обеспечивает эффективное разделение и транспорт фотоиндуцированных носителей заряда.

В качестве эффективного материала пористого электрон-селективного контакта могут использоваться одномерные структуры диоксида титана, в частности, упорядоченные массивы нанотрубок анодного TiO₂. Такие структуры отличаются высокими значениями пористости и возможностью формирования в каналах нанотрубок одномерных стержней перовскита с максимальной площадью контакта. Основными ограничением применения нанотрубок анодного TiO₂ является сложность заполнения тупиковых пор анодного TiO₂ перовскитами с использованием стандартных растворных методик.

В данной работе предложен ранее не описанный метод синтеза $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в матрице анодного диоксида титана посредством сольвотермальной конверсии электроосаждённого в поры TiO_2 металлического свинца.

Для увеличения объёмного соотношения между светопоглощающим перовскитом и оксидной матрицей TiO_2 , а также контроля её толщины было применено химическое травление анодного диоксида титана. Были подобраны оптимальные условия травления анодного TiO_2 для получения плёнок толщиной около 1 мкм с диаметром пор ок. 130 нм.

Были подобраны режимы электрохимического осаждения свинца в проводящую матрицу анодного оксида титана с использованием диффузионно-контролирующих добавок, которые позволяют предотвратить дендритообразование и запыление пор в оксидной матрице.

СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$)

*Берсенева А.А.*¹, *Егорышева А.В.*²

¹ФНМ, МГУ им М.В. Ломоносова

²Лаборатория синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН

berseniha@gmail.com

Ранее, на примере соединения $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ [1], было продемонстрировано, что данное соединение обладает необычными магнитными свойствами: в нем наблюдается переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Такое явление для сложных висмутсодержащих пирохлоров принято связывать с их структурной разупорядоченностью. Одним из факторов влияющим на степень разупорядочения в пирохлоре является наличие у иона Bi^{3+} неподеленной $6s^2$ пары электронов [2]. Поэтому интерес представляет изучить магнитные свойства соединений, в которых ион висмута был бы замещен катионами близкого радиуса без неподеленной пары электронов. Наиболее подходящими с этой точки зрения являются ионы La^{3+} . Ионы Pr^{3+} менее предпочтительны, т.к. обладают собственным магнитным моментом. Как показали наши исследования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ соединения со структурой типа пирохлора в ней не образуются.

Целью исследования стал поиск соединений со структурой типа пирохлора в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) для дальнейшего изучения их магнитных свойств.

Показано, что несмотря на отсутствие соединений со структурой пирохлора в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$, существует ограниченный твердый раствор $\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ в диапазоне $x=0\text{--}0.7$ (Рис.1-2). Методами РФА и Мессбауэровской спектроскопии определены границы существования твердого раствора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ ($x=0.1\text{--}0.4$) (Рис.3). Доказано, что вопреки имеющемуся мнению [2], пирохлор состава $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$ не реализуется. Установлено существование неограниченного твердого раствора $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора. Показано, что замена ионов висмута ионами РЗЭ не влияет на температуру перехода в состояние спинового стекла исследованных соединений (Рис.4). Это указывает на то, что структурное разупорядочение, связанное с ионами висмута не влияет на магнитные свойства соединений и переход в состояние спинового стекла определяется исключительно взаимодействием спинов в Fe–O подрешетке.

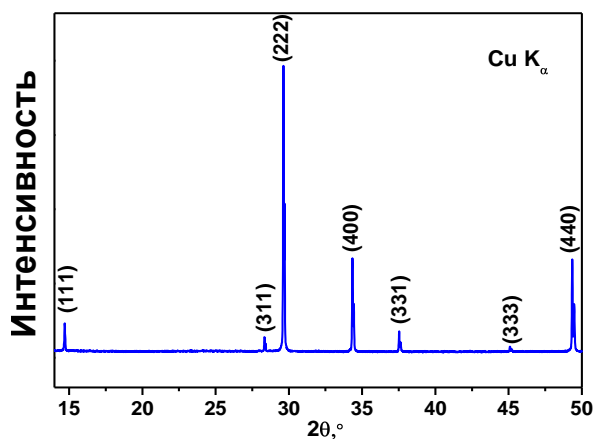


Рис.1. Дифрактограмма $\text{Bi}_{1.1}\text{La}_{0.7}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$.

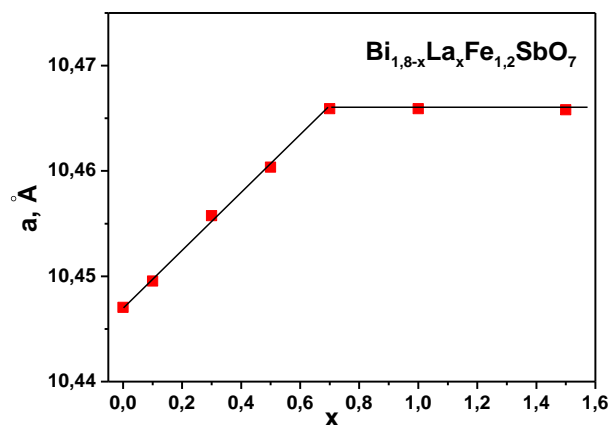


Рис.2. Зависимость параметра кристаллической решетки $\text{Bi}_{1.8-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ от x .

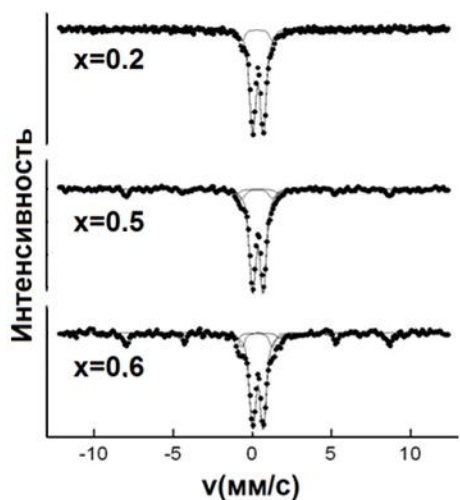


Рис.3. Мессбауэровские спектры $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$

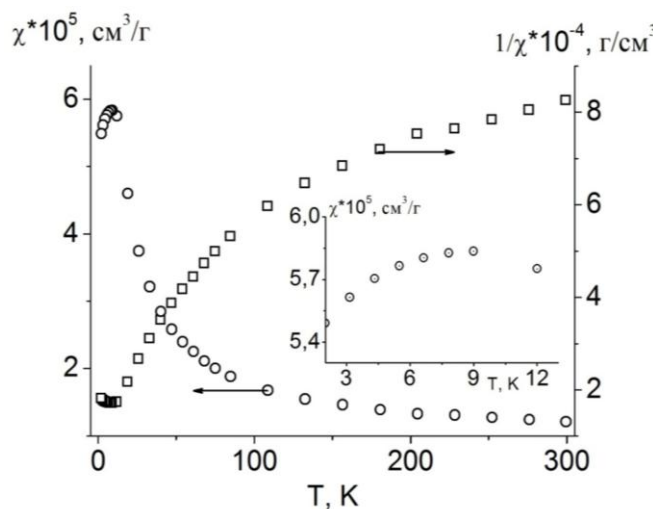


Рис.4. Зависимость магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости $\text{Bi}_{1.5}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ от температуры в поле 1 Тл.

[1] Egorysheva A.V., Ellert O.G., Maksimov Yu.V., et al. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_x$ system// J. Alloys Compd. 2013. V. 579. P. 311-314.

[2] Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. An Unexpected Crystal-Chemical Principle for the Pyrochlore Structure// Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 14. P. 2895-2901.

[3] Whitaker M.J., Marco J.F., Berry F.J., et al. Structural and magnetic characterization of the pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{FeSb})\text{O}_7$, ($x=0.1,0.2,0.3$), $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ // J. Solid State Chem. 2013. V. 198. P. 316-322.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
СЕРЕБРА (I) С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ (Ph₃P)
И ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ [B₁₂H₁₂]²⁻:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ВНУТРИСФЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Бунова Д.В.², Полякова И.Н.¹, Гоева Л.В.¹, Малинина Е.А.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹ ФГБУН ИОНХ РАН, Москва

² МТУ МИТХТ, Москва

dasha_bunova@mail.ru

Ранее в ходе исследования комплексообразования Ag(I) с анионом [B₁₀H₁₀]²⁻ в присутствии Ph₃P было установлено, что в зависимости от условий реакций возможно образование биядерных комплексов Ag(I) с анионом [B₁₀H₁₀]²⁻ в качестве мостикового лиганда, а также комплекса состава [Ag₂(Ph₃P)₂[B₁₀H₁₀]] [1] полимерного строения. Варьирование таких параметров как: форма *клозо*-декаборатного аниона – [B₁₀H₁₀]²⁻/[B₁₀H₁₁]⁻ и кислотность среды привели к получению ряда позиционных изомеров комплекса [Ag₂(Ph₃P)₄[B₁₀H₁₀]] [2].

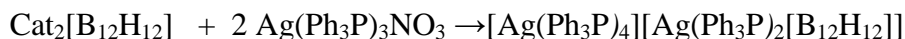
Анион [B₁₂H₁₂]²⁻ является высшим представителем в ряду кластерных анионов бора [B_nH_n]²⁻ (n = 6-12) и обладает наименьшей реакционной способностью и менее выраженными восстановительными свойствами. Его геометрия - икосаэдр, в котором КЧ всех атомов бора равно 6. Совокупность этих факторов вносит определенные коррективы, как на ход реакций комплексообразования, так и на строение образующихся комплексов. На сегодняшний день в литературе описаны только анионные комплексы серебра(I) полимерного строения состава Cat[M[B₁₂H₁₂]], в которых реализуются многоцентровые взаимодействия аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ с металлом комплексообразователем [3].

В работе изучена реакционная способность аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ при комплексообразовании с Ag(I) в присутствии монодентатного лиганда Ph₃P. Установлено влияние условий реакций на состав и строение образующихся комплексов. Следует отметить, что обнаруженные в ходе исследования закономерности, позволяют селективно с высоким выходом получать комплексы заданного состава и строения.

Так, в зависимости от размера катиона, входящего в состав стартового реагента $\text{Cat}[\text{Ag}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ и соотношения М:Л по реакции, приведенной на схеме образуются или мооядерные комплексы состава $\text{Cat}[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$, или соль с комплексным катионом $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_4]^+$.

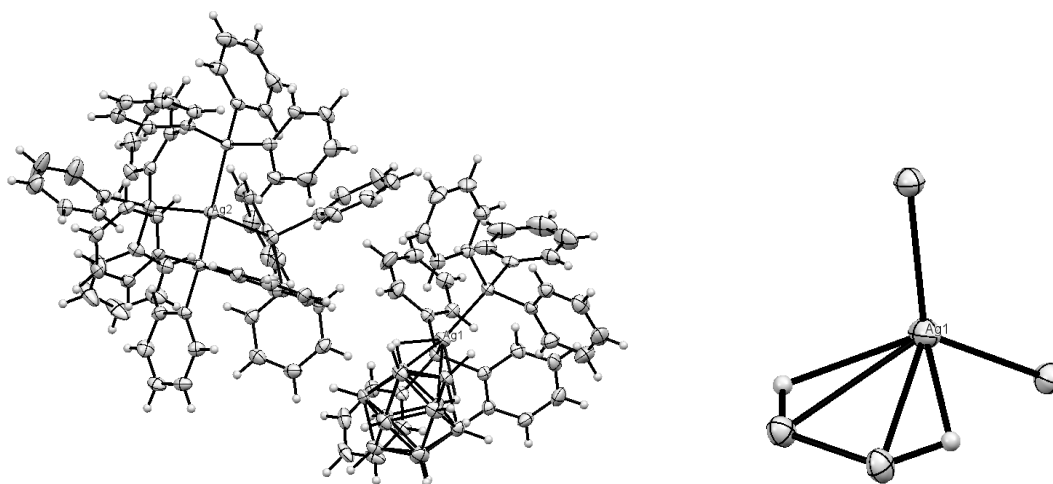


В свою очередь, независимо от размера катиона в составе $\text{Cat}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и при использовании в качестве источника лиганда комплекса $\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{NO}_3$, образуется мооядерный комплекс $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_4][\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$.



Синтезированные в ходе исследования комплексы охарактеризованы методом элементного анализа, ИК спектроскопией и РСА.

Согласно данным РСА в мооядерных комплексах анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ координируется к металлу ребром икосаэдра с образованием трехцентровых двухэлектронных (3ц2э) связей.



а)

б)

Рис. Структура комплекса $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_4][\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (а); координационный узел анионной части (б)

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН № 0088-214-0001.

[1] В.В.Авдеева, Е.А.Малинина, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов и др.// ЖНХ. 2010. Т.55. №1. С.37.

[2] В.В.Дроздова, Е.А.Малинина, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов //ДАН 2008. Т. 418. № 4. С. 489.

[3] Е.А.Малинина, В.В.Дроздова, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов и др.// ЖНХ. 2008. Т.53. №7. С.1105.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Валеев Д.В.

Лаборатория №21 Физикохимии и технологии алюминия ИМЕТ РАН

dmvaleev@yandex.ru

Одной из первоочередных задач дальнейшего развития алюминиевой промышленности в нашей стране является увеличение сырьевых ресурсов для производства глинозема. До недавнего времени промышленность России ориентировалась на переработку бокситов с высоким кремниевым модулем ($\mu_{Si} > 7$), которые находятся в Австралии, Южной Америке и Африке. Однако, в нашей стране существуют огромные запасы низкосортных бокситов ($\mu_{Si} < 7$), каолинов и глин, которые до настоящего времени не перерабатывались. Это связано с отсутствием технически рациональной и экономически выгодной технологии для получения оксида алюминия из такого сырья.

На основании анализа преимуществ и недостатков альтернативных способов (сернокислотный, азотнокислотный, аммонийный, фторидный) для переработки высококремнистого сырья на глинозем сделан вывод о целесообразности использования солянокислотного способа. Он является наиболее совершенным из числа ранее предложенных и активно развивается в ведущих алюминий добывающих странах (Россия, Китай, Канада, Норвегия, Австралия).

Новизна нашего исследования заключается в применении автоклавного разложения для перевода алюминия в раствор. Это позволяет отказаться от предварительного обжига руды (сложного по технологии и аппаратурному оформлению) при сохранении высокого извлечения алюминия в раствор и получить в одну стадию высокоэффективные смешанные коагулянты на основе гидроксохлоридов алюминия и железа.

В результате на основании экспериментальных данных были определены кинетические характеристики процесса: энергия активации, порядок по реагенту, константа скорости реакции. Выдвинуто предположение о наличии твердых пленок кремнезема препятствующих диффузии реагента в зону реакции. Построена компьютерная модель и определен состав кислых растворов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $ZnAs_2$ - $MnAs$

Васильев П.Н.

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

anubisvas@gmail.com

Интерес к системе $ZnAs_2$ - $MnAs$ обусловлен возможностью получения ферромагнитных композиционных материалов с температурой Кюри выше комнатной для устройств спиновой электроники. Создание таких материалов представляется возможным в виде упорядоченно расположенных ферромагнитных нанокластеров в немагнитной матрице. В качестве компонентов таких композитов представляют интерес полупроводники и ферромагнетики с высокими температурами Кюри[1]. В выбранной системе $ZnAs_2$ является полупроводником дырочного типа с шириной запрещенной зоны ~ 1 эВ[2], а арсенид марганца - ферромагнитный материал с температурой Кюри 315°K . Для создания композиционного материала важно изучить характер взаимодействия между диарсенидом цинка и арсенидом марганца. Исследование проводили комплексом методов физико-химического анализа (РФА, ДТА, микроструктурный анализ) на образцах, приготовленных методом вакуумно-ампульного синтеза. Было синтезировано 6 промежуточных образцов (10, 15, 20, 25, 30, 40 мол. % $MnAs$). Образцы получали из предварительно синтезированных исходных соединений $ZnAs_2$ и $MnAs$. Согласно данным РФА, ДТА, система относилась к системам эвтектического типа. Микроструктурные исследования показали, что эвтектика относится к эвтектикам игольчатого типа (рис.1).

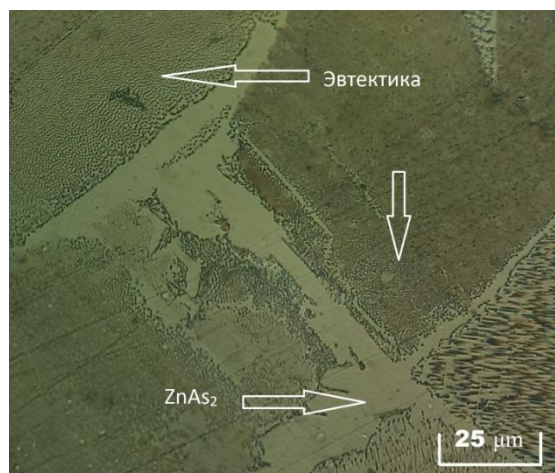


Рис.1. Микроструктура образца $ZnAs_2$ - $MnAs$ (25 мол.%)

Температура плавления эвтектики $\sim 690^{\circ}\text{C}$. Состав эвтектики находится между 25-30 мол.% MnAs. Образцы при комнатной температуре были магнитны, величина их намагниченности возрастала с ростом содержания марганца.

[1] V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.V. Kochura // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, Vol.55, No.11, pp.1762-1773

[2] С.Ф. Маренкин, В.М.Трухан. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия.// Минск, 2010, 224 с.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФО- И КАРБОКСИЗАМЕЩЕННЫХ Co(II) ФТАЛОЦИАНИНОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕРКАПТАНОВ

Вашурин А.С.

Кафедра неорганической химии ИГХТУ, Иваново, Россия

asvashurin@mail.ru

Сульфо- и карбоксизамещенные фталоцианины ряда *d*-металлов проявляют высокую каталитическую активность при окислении серосодержащих соединений в водно-щелочных растворах. Однако особенности поведения этих соединений в водных средах в некоторых случаях приводят к дезактивации катализатора. Одновременно с этим широкие возможности их химической модификации открывают перспективы для направленного регулирования свойств в жидкофазных системах и повышения каталитической активности в катализе окисления меркаптанов.

Процесс окисления меркаптанов в общем случае протекает по следующей схеме:

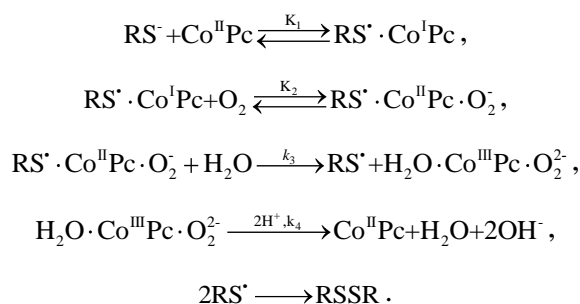
Наиболее интересной в данном случае является первая стадия, на которой возможно получение практически важных дисульфидов, например тиурама E, который в дальнейшем применяют при вулканизации каучуков и синтезе антиоксикантов.

Использование фталоцианиновых катализаторов в сочетании с кислородом воздуха в качестве окислителя позволяет создать мягкие условия для данного процесса и повысить селективность процесса и чистоту дисульфида.

Важным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения является установление механизмов окисления субстратов в присутствии гомогенных и гетерогенных фталоцианиновых катализаторов.

В настоящей работе проведены кинетические исследования окисления 2-меркаптоэтанола и N,N-карбомодитиолата натрия в водно-щелочных растворах катализируемого комплексами кобальта с сульфо- и карбоксизамещенными фталоцианинами.

Полученные экспериментальные и расчетные данные позволили предложить механизм для гомогенного процесса, который включает в себя ряд элементарных стадий



Выявлено, что стадия разрушения промежуточного комплекса с общим зарядом лимитирует протекание реакции.

С учетом равновесного состояния первых двух этапов и равновесной константы скорости прямой и обратной реакций получено формальное кинетическое описание процесса, которое линеаризуется в координатах Лайнуивера-Бёрка

$$\frac{K_1}{c_M^e c_B^e K_1 K_2} \ln \frac{c_A^e}{c_A} + \frac{1}{c_M^e c_B^e K_1 K_2} = \tau,$$

что находится в хорошем согласии с экспериментом.

При гетерогенизации исследуемых катализаторов на поверхность органических и неорганических полимеров процесс протекает с образованием парамагнитных 1:1 супероксо комплексов.

Также установлено влияние рН среды на данные процессы. Увеличение скорости окисления при увеличении рН до значений порядка 9-10 связано с увеличением времени жизни супероксид-аниона, что совместно с высокой степенью ионизации субстрата дает положительный эффект. Влияние рН на данный процесс объясняется совместным действием двух факторов: сдвигом равновесия $\text{CoPc}^Z + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoPc}^{Z_2} + \text{O}_2^\cdot$ и протонирования супероксид-аниона по схеме $\text{O}_2^\cdot + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}_2^\cdot$ при значениях рН ниже 7 происходит, что приводит к снижению активности. При значениях рН среды выше 10 вероятно происходит насыщение раствора анионами различной природы (SH^- и OH^- , O_2^\cdot), что приводит к конкуренции между этими частицами за центральный катион металла во фталоцианиновом макроцикле и снижению активности катализатора, а возможно и к смене направления процесса.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (2293) и частичной финансовой поддержке гранта Президента России для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2776.2015.3)

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА МОРФОЛОГИЮ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

Веселова В.О.

Высший химический колледж РАН при РХТУ им. Д. И. Менделеева

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

ibvarvara@yandex.ru

Монокристаллы ортогерманата висмута зарекомендовали себя как эффективный материал для сцинтилляционных счетчиков, однако их производство связано со значительными трудностями [1]. Создание композитных материалов и прозрачной керамики на основе мелкодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ позволило бы избежать этих недостатков, однако существующие методики синтеза позволяют получать порошки германата висмута лишь с микронным размером частиц [2], поэтому главной целью данной работы стала разработка одностадийной методики направленного синтеза высокодисперсного однофазного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

В качестве способа синтеза был выбран гидротермально-микроволновой метод. Ранее нами были изучены процессы фазообразования в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_{3\text{aq}}$. Однофазный $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ был получен при концентрации аммиака 3.25-15%об, однако температура и время синтеза не оказали влияния на размер образующихся кристаллитов (порядка 150 нм), изменялся только размер агрегатов, уменьшающийся при увеличении концентрации аммиака.

В этом году для изучения влияния минерализатора были исследованы процессы кристаллизации в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NaOH}$. Использование щелочи в качестве минерализатора позволило изменить процедуру подготовки прекурсоров. В отличие от предыдущих опытов, где исходные твердые реагенты суспензировались в воде, в этой серии исходную суспензию получали прикапыванием раствора оксида германия в щелочи к раствору нитрата висмута в азотной кислоте. Ожидалось, что в ходе такой пробоподготовки зародышеобразование будет проходить из жидкой фазы, а не на гетерофазной границе, что зачастую приводит к уменьшению размеров кристаллитов в конечном продукте. Однако высокая растворимость оксида германия в щелочи привела к тому, что германий в значительной степени оставался в растворе и наблюдалось образование фаз, обогащенных висмутом, в частности силенита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Варьирование концентрации щелочи позволило получить однофазный ортогерманат висмута лишь в очень узком диапазоне условий

($\sim 7\text{M NaOH}$). Таким образом, было показано что лучшие результаты достигаются при использовании в качестве минерализатора раствора аммиака.

Также с целью возможного контроля морфологии было изучено влияние введения дополнительных агентов в систему, для чего были использованы поверхностно-активные вещества разных типов. В качестве катионного ПАВ использовали додецилтриметиламмония бромид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (DOB). При добавлении DOB в реакцию смесь наблюдалось восстановление висмута до металла и образование обогащенной висмутом фазы Bi_2GeO_5 и BiOBr . Лишь присутствие DOB в очень малых количествах (0,1 мл 0,1М водного раствора) не изменяло фазовый состав, что позволяло получить однофазный ортогерманат висмута. Такое малое количество ПАВ уже не могло оказать значительного влияния на морфологию образца, для него был характерен рост веерообразных дендритов, наблюдаемый и ранее.

В качестве анионного ПАВа был выбран лаурилсульфат натрия. Было показано, что его концентрация в системе при продолжительности синтеза в 2 часа не влияет на фазовый состав продукта. Однако введение 2,5 мл 0,1М водного раствора лаурилсульфата натрия позволяет снизить время синтеза до 10 минут. В зависимости от концентрации ПАВ морфология частиц сильно менялась. При малых количествах ПАВ в системе наблюдалось сохранение дендритного роста частиц, постепенное увеличение содержания ПАВ до 12,5 мл 0,1М раствора привело к укрупнению размера отдельных кристаллитов, но уменьшению среднего размера агломератов. Частицы имели форму треугольных призм. Дальнейшее варьирование условий позволило получить частицы эллипсоидной, близкой к сферической, формы.

Таким образом, в результате данной работы была разработана методика синтеза высокодисперсного ортогерманата висмута и исследовано влияние различных параметров синтеза на фазовый состав и морфологию продукта.

[1] *Акимов Ю.К.* Сцинтилляционные методы регистрации частиц больших энергий // Москва: Издательство МГУ, 1963.

[2] *Z.-Q. Li et al.* Fast preparation of flower-like $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ microstructures via a microwave-assisted hydrothermal process // *Materials characterization*. 2012. V.71. P. 24 – 30.

НОВЫЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Воинова В.В., Жданов А.П.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН
Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

veravoinova@rx24.ru

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ представляет собой удобный синтон для молекулярного дизайна новых веществ для ^{10}B -НЗТ. Существует множество подходов к созданию замещенных клозо-декаборатов, в основе которых лежат процессы электрофильного, радикального и нуклеофильного замещения [1-11]. При этом образующиеся продукты весьма устойчивы в физиологических средах, содержат значительное количество атомов бора в пересчете на одну молекулу, а борный остов обладает гидрофильными свойствами и влияет на водорастворимость конечных соединений.

Перспективными платформами для создания различных типов замещенных производных клозо-декаборатного аниона являются нитрилиевые производные $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^iBu, Ph$). Данные соединения проявляют высокую активность по отношению к реакциям нуклеофильного присоединения и способны взаимодействовать с водой, спиртами, аминами, а также с 1,3-диполями в условиях реакций [2+3]-циклоприсоединения. [12-15]. Подобные процессы известны и для нитрилиевых производных карболидов металлов и нидо-боранов.

Данная работа посвящена получению новых производных клозо-декаборатного аниона на основе нуклеофильного присоединения стабилизированных илидов фосфора к нитрилиевым производным:

Для продуктов иминоацилирования стабилизированных илидов была исследована реакционная способность. В частности, подобные соединения были использованы в качестве субстратов в условиях реакции Виттига (на примере ароматических карбонильных соединений):

Строение полученных соединений устанавливали на основании данных мультитядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Строение некоторых продуктов было подтверждено методом РСА монокристаллов. Для группы борилированных илидов была исследована первичная биологическая активность (цитотоксичность методом МТГ на клетках НЕК293Т, связывание с бычьим сывороточным альбумином). Полученные результаты позволяют рассматривать предложенный метод функционализации клозодекаборатного аниона как перспективный для синтеза веществ для ^{10}B -НЗТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60182 мол_a_дк) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-4654.2016.3)

1. Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. Suppl.1. pp.S68-S104.
2. Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Полякова И.Н., Лисовский М.В., Кузнецов Н.Т. // Журн. Неорганической химии. 2002. Т.47. №8. с.1275-1284.
3. Полякова И.Н. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 5. С. 855–859.
4. Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Мустьяца В.Н., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. // Журн. Неорганическая химия. 2003. Т.48. №7. с.1102-1109.
5. Жижин К.Ю. и др. // Журнал Неорганической Химии. 2003. Т. 48, № 5. С. 760–764.
6. Жижин К.Ю. и др. // Журнал Неорганической Химии. 2004. Т. 49, № 2. С. 188–190.
7. Жижин К.Ю. и др. // Журнал Неорганической Химии. 2005. Т. 50, № 1. С. 33–38.
8. Дроздова В.В. и др. // Журнал Неорганической Химии. 2006. Т. 51, № 10. С. 1155–1560.
9. V. V. Drozdova, K. Yu. Zhizhin, E. A. Malinina, I. N. Polyakova, G. A. Razgonyaeva, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, // Russ. J. Inorg. Chem. 52 (2007), 996
10. I.N. Klyukin, A. P. Zhdanov, G. A. Razgonyaeva, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, // Russ. J. Inorg. Chem. 58, 2013, 1559.

11. E. Yu. Matveev, A. S. Kubasov, G. A. Razgonyaeva, I. N. Polyakova, K. Yu. Zhizhin N. T. Kuznetsov, // *Russ. J. Inorg. Chem.* 60, 2015, 776–785.
12. K. Yu. Zhizhin, A. P. Zhdanov, and N. T. Kuznetsov. // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2010, Vol. 55, No. 14, pp. 2089–2127.
13. А.П. Жданов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // *Журн. неорган. химии*, 2011, Т. 56, № 6, 903-911
14. A.L. Mindich, N.A. Bokach, F.M. Dolgushin, M.Haukka, L.A. Lisitsyn, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, S.A. Miltsov, N.T. Kuznetsov, and V.Yu. Kukushkin // *Organometallics*, 2012, **31**, 1716–1724.
15. A.L. Mindich, N.A. Bokach, M.L. Kuznetsov, M. Haukka, A.P. Zhdanov, K.Yu. Zhizhin, S.A. Miltsov, N.T. Kuznetsov, V.Yu. Kukushkin // *ChemPlusChem*, 2012

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ АНТИСОЛЬВЕНТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ: ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ЧАСТИЦ

Воробей А.М.^{1,2}, Покровский О.И.², Паренаго О.О.^{1,2}, Лунин В.В.^{1,2}

¹Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

²ИОНХ РАН, Москва

vorobei@supercritical.ru

Сверхкритическое антисольвентное осаждение (SAS – Supercritical AntiSolvent) представляет собой метод получения микронных и субмикронных частиц заданной морфологии с узким распределением по размеру. В данном процессе сверхкритический CO₂ (СК-CO₂) играет роль антирастворителя. Суть процесса SAS состоит в том, что раствор вещества, нерастворимого в СК-CO₂, через узкое сопло распыляют в сосуд, через который одновременно пропускают СК-CO₂. Смешение раствора с сверхкритическим флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок микронизируемого вещества. Органический растворитель подбирается таким образом, чтобы он смешивался с потоком CO₂ и полностью выводился из камеры осаждения. Метод SAS обладает рядом преимуществ перед традиционными методами создания микрочастиц, такими как распылительная сушка: невысокие рабочие температуры, хорошая контролируемость процесса, высокая скорость перехода из жидкой фазы в твёрдую. Кроме того, использование сверхкритического флюида позволяет практически полностью избавиться от остаточного содержания токсичных органических растворителей в получаемом продукте. Метод SAS используется для получения микрочастиц катализаторов, энергонасыщенных материалов, полимерных композитных материалов и др. Особенно перспективным метод SAS является в различных фармацевтических областях применения, например при создании лекарств контролируемого релиза.

Для получения частиц нужной морфологии методом SAS требуется оптимизация большого количества параметров, таких как температура, давление, скорости потока раствора и СК-CO₂ и других. Каждый из этих параметров существенно меняет морфологию и размер получаемых частиц. При этом, большая часть работ по данной тематике посвящена влиянию в основном гидродинамических параметров, тогда как влияние растворителя и связанных с ним вопросов изучено довольно слабо. Целью данной работы являлось

исследование влияния параметров процесса сверхкритического антисольвентного осаждения на морфологию и размер получаемых частиц, причём особое внимание было уделено изучению влияния типа растворителя.

В качестве объектов исследования был выбран ряд лекарственных препаратов, таких как арбидол, левофлоксацин, моксифлоксацин, сальбутамол, а также биорезорбируемый полимер гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ). Было установлено, что растворитель, из которого ведётся осаждение, оказывает существенное влияние на морфологию получаемых частиц. В случае левофлоксацина все используемые растворители можно было разделить на две группы. При использовании растворителей первой группы (ДМСО, ДМФА и др.) получаемые кристаллы имели форму параллелепипедов, сильно вытянутых в одном направлении. При использовании растворителей второй группы (хлороформ, дихлорметан и т.д.) морфология осаждаемых частиц была принципиально иной: они представляли собой ажурные пластинки. Опыты по микронизации арбидола и моксифлоксацина для различных растворителей проводили в широком диапазоне концентраций. Показано, что зависимость среднего размера частиц от концентрации вещества в растворе может быть немонотонной (присутствует минимум). В случае микронизации арбидола из раствора в метаноле на данной зависимости существует три области, характерные для разных механизмов кристаллизации. Кроме того, установлено, что для полимеров влияние растворителя и концентрации вещества в растворе принципиально иное, чем для низкомолекулярных веществ. Частицы ГПМЦ, полученные методом SAS, имеют сферическую форму при осаждении из любых растворителей, однако растворитель сильно влияет на степень агрегации частиц. На примере сальбутамола рассмотрено влияние давления на морфологию получаемых частиц. Показано, что существует два режима кристаллизации: в однофазной и двухфазной областях в системе CO₂ - раствор, что приводит к образованию частиц двух типов: игольчатых и сферических.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 14-33-00017.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Воронина А.А., Вашурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия

voroninaaa@inbox.ru

Разработка теоретических основ управления координационными свойствами металлофталочиаанинов в растворе является актуальной научной задачей, поскольку возможность регулировать процессы димеризации позволит создавать ассоциаты с заданным строением и физико-химическими свойствами. С этой точки зрения перспективным является комплексообразование с экзобидентатными лигандами, содержащими электронодонорные атомы.

В настоящей работе рассмотрена возможность управления ассоциативным равновесием мономер – димер для водорастворимых фталочиаанинов кобальта за счет процессов молекулярного комплексообразования – пиразином, DABCO и 3-хунклидиолом.

Для исследования процессов ассоциации и экстраординации использовался спектрофотометрический метод. Для оценки количества присоединившихся лигандов был применен полулогарифмический метод Бэнга-Фрэча.

Добавление пиразина в водные растворы Со(II)фталочиаанинов приводит к спектральным изменениям, характерным для образования мономолекулярных комплексов. При этом электронной плотности пиразина, переданной в π -электронную систему ассоциата, недостаточно для его разрушения. Затем происходит координация второй пиразиновой молекулы и разрушение ассоциата и переход фталочиаанинов к мономерному состоянию в виде бимолекулярных комплексов.

Следует отметить, что водных растворах комплексы СоРс·DABCO на порядок устойчивее, что отражает влияние сольватационных процессов на комплексообразование и димеризацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента России для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-2776.2015.3)

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Воропаева Д.Ю.¹, Новикова С.А.¹, Грызлов Д.Ю.²

¹ Лаборатория ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН

² ИФХЭ РАН, Москва, Россия

voropaeva-dd@yandex.ru

В настоящее время большое количество работ посвящено исследованию материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Большинство аккумуляторных ячеек собираются с использованием жидких электролитов, таких как раствор соли MClO_4 или MPF_6 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) в различных безводных органических растворителях. Однако такие электролиты имеют ряд недостатков: узкое окно электрохимической стабильности и опасность утечки электролита. Твердополимерные электролиты являются привлекательными из-за компактности, гибкости и безопасности [1]. Перфторированные сульфокатионитные мембраны в соответствующих солевых формах могут рассматриваться в качестве перспективных твердых электролитов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. В данной работе были исследованы безводные мембраны МФ-4СК и Nafion-212 в литиевой и натриевой формах с интеркалированными органическими карбонатами, а также с карбонатами с растворенными в них соединениями лития. Был проведен анализ влияния условий предподготовки мембран на их ионную проводимость.

Мембраны кондиционировали по стандартной методике [2]. Для перевода в солевую форму их помещали в соответствующий водный раствор соли MCl ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$), затем промывали и сушили под вакуумом. Часть мембран помещали в этанол или метанол. Выдержанные в спиртах мембраны снова подвергали сушке под вакуумом и в эксикаторе над P_2O_5 . Для заполнения пор мембран безводным растворителем образцы переносили в сухой аргоновый бокс и выдерживали в смеси органических карбонатов (диэтилкарбонат-диметилкарбонат-этиленкарбонат в соотношении 1:1:1) или в 1М растворе LiPF_6 в смеси этих карбонатов в присутствие молекулярных сит.

Исследуемые материалы были аттестованы с использованием потенциометрического титрования, термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией отводимых газов, импедансной спектроскопии. Степень обмена H^+/M^+ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) составляет $\sim 100\%$. Количество оставшейся в порах мембран воды после сушки не превышало 2 мас. %. По разности масс сухой и набухшей мембраны были определены степени набухания мембран

(Δm , %). Степень набухания, значения проводимости полученных мембран при температуре 30°C и энергии активации проводимости приведены в таблице 1.

Таблица 1. Степень набухания, проводимость при температуре 30°C и энергия активации для полученных мембран в зависимости от условий подготовки.

Мембрана	Обработка	$\Delta m, \%$	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
МФ-4СК-Li	ДЭК-ДМК-ЭК-LiPF ₆	9,4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	67±5
МФ-4СК-Li	ДЭК-ДМК-ЭК	27,1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	17±0,8
МФ-4СК-Li	MeOH/ДЭК-МК-ЭК	38,9	$2,3 \cdot 10^{-4}$	21,2±0,5
МФ-4СК-Li	EtOH/ ДЭК-ДМК-ЭК	36,3	$2,0 \cdot 10^{-4}$	16,5±0,6
Nafion-212-Li	ДЭК-ДМК-ЭК-LiPF ₆	6,7	$2,2 \cdot 10^{-7}$	45±7
Nafion-212-Li	MeOH/ДЭК-ДМК-ЭК-LiPF ₆	9,7	$6,2 \cdot 10^{-7}$	47±5
Nafion-212-Li	EtOH/ДЭК-ДМК-ЭК-LiPF ₆	9,2	$5,1 \cdot 10^{-7}$	54±7
МФ-4СК-Na	MeOH/ДЭК-МК-ЭК	36,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	20±1
МФ-4СК-Na	EtOH/ ДЭК-ДМК-ЭК	26,1	$3,1 \cdot 10^{-6}$	21±1

Показано, что значения проводимости строго коррелируют с количеством органического растворителя, сорбируемого мембраной, что в свою очередь определяется условиями обработки мембраны (Таблица 1). Чем больше содержание органического растворителя, тем больше размер пор и каналов и, соответственно, подвижность носителей заряда в мембране. Добавление в органические карбонаты LiPF₆ с целью увеличения концентрации носителей заряда во внутриводном пространстве приводит к существенному ухудшению набухания мембраны и затруднению процессов ионного переноса. Наибольшей проводимостью отличаются мембраны МФ-4СК, предварительно обработанные в спиртах с последующей выдержкой в смеси ДЭК-ДМК-ЭК. Несколько большей проводимостью характеризуются мембраны, предварительно выдержанные в метиловом спирте, что объясняется тем, что мембрана лучше набухает в нем, что позволяет ей сорбировать больше органических растворителей.

[1] *Fergus J. W.* Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries // *J Power Sources*. 2010. 195. P. 4554.

[2] *Berezina N. P., Timofeev S. V., Kononenko N. A.* Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties // *J. Membr. Sci.* 2002. 209. P. 509.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН, тема № 45.3, номер государственной регистрации: 0088-2014-0003

НОВЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ БЕНХРОТРЕНКАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ХРОМИТОВ LnCrO_3

Гавриков А.В.¹, Илюхин А.Б.², Кирдянкин Д.И.¹, Ефимов Н.Н.¹, Доброхотова Ж.В.¹

¹Лаборатория Магнитных Материалов ИОНХ РАН

²Лаборатория Кристаллохимии и Рентгеноструктурного Анализа ИОНХ РАН

penguin1990@rambler.ru

Исследования гетерометаллических $3d-4f$ комплексов были начаты в 60-х годах прошлого века. Интерес к этим соединениям достаточно высок и в настоящее время, что обусловлено их интересными свойствами – прежде всего, магнитными и люминесцентными – а также возможностью конструирования на их основе функциональных материалов [1]. Кроме того, гетерометаллические комплексы могут служить прекурсорами для смешанных оксидов, являющихся основой функциональных материалов [2]. Методы с использованием прекурсоров имеют ряд преимуществ перед традиционными керамическими методами синтеза оксидных материалов. Во-первых, термолиз комплексов протекает при значительно более низких температурах, нежели классический твердофазный синтез. Кроме того, при использовании «прекурсорных» методов программирование состава оксида (и, возможно, его свойств) возможно уже на уровне молекулярного предшественника. Значительную долю среди соединений, используемых в качестве прекурсоров оксидных материалов, составляют «классические» гетерометаллические карбоксилаты, в которых ионы металлов разной природы объединены в единый металлоостов карбоксилатными лигандами.

Однако в ряде случаев возможно использовать иной подход формирования прекурсоров – получение комплексов РЗЭ с карбоновыми кислотами, содержащими переходный металл в составе заместителя в кислотном остатке. Данный подход позволяет получать комплексы, которые можно рассматривать, с одной стороны, как классические карбоксилаты лантанидов (так как переходный металл не входит в состав металлоостова), а с другой стороны – как гетерометаллические $3d-4f$ -комплексы. Этот класс гетерометаллических карбоксилатов до сих пор остается сравнительно мало изученным. Долгое время исследованными оставались, в основном, производные ферроцена. Ранее нами были получены и исследованы карбоксилаты РЗЭ, содержащие фрагмент цимантрена [3].

В настоящей работе впервые синтезированы новые гетеролептические бенхротренкарбоксилаты лантанидов – моноядерные $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}-\text{Ho}$) и

1D-полимерные $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CrCOO})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Dy}-\text{Yb}, \text{Y}$). Установлены структуры полученных комплексов (рис. 1), выполнено исследование их магнитного поведения. Структура 1D-полимеров $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CrCOO})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ подобна структуре гетеролептических цимантренкарбоксилатов РЗЭ $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, полученных и исследованных нами ранее [3]. Подробно исследован твердофазный термолиз комплексов в инертной атмосфере и на воздухе. Показано, что конечными продуктами разложения на воздухе и в инертной атмосфере являются хромиты LnCrO_3 , однофазность полученных хромитов подтверждена РФА. Проведено исследование магнитного поведения полученных хромитов.

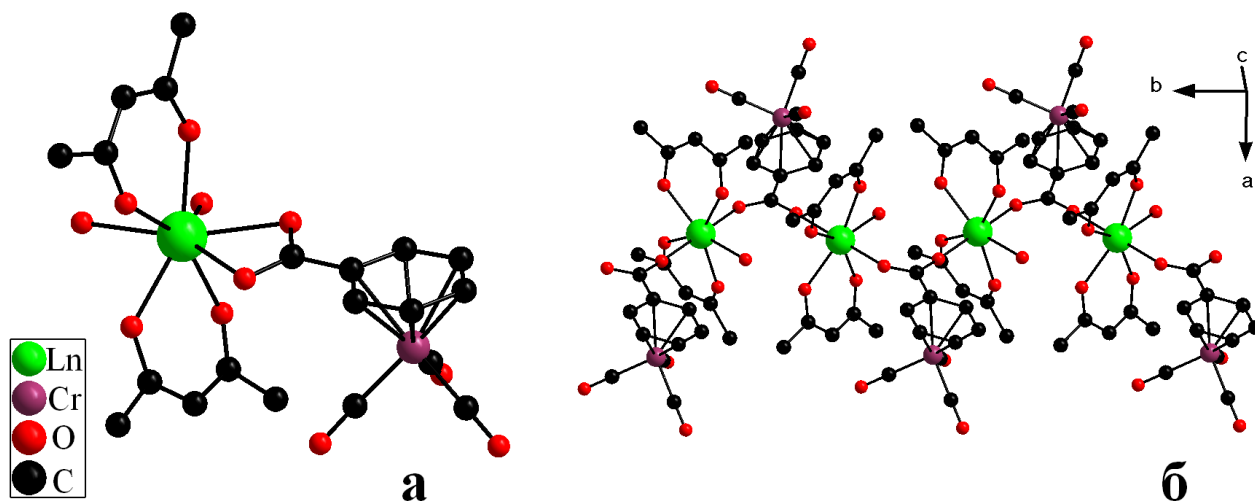


Рис. 1. Молекулярная структура $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Ho}$) (а) и $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CrCOO})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Yb}, \text{Y}$) (б).

[1] Rong He, Qing Liang, Hui-Hua Song, Zhen Wei. A series of three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid// Struct. Chem. 2010. V. 21. P. 923–929.

[2] Y. S. Malghe, S. R. Dharwadkar, K. Krishnan, K. D. Singh Mudher. Dilatometry and high temperature X-Ray diffractometry study of LaCrO_3 prepared using microwave heating// J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 95. P. 49–52.

[3] A. V. Gavrikov, P. S. Koroteev, Zh. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, N. N. Efimov, D. I. Kirdyankin, M. A. Bykov, M. A. Ryumin, V. M. Novotortsev. Novel heterometallic polymeric lanthanide acetylacetonates with bridging cymantrenecarboxylate groups – synthesis, magnetism and thermolysis// Polyhedron. 2015. V. 102. P. 48-59.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-13-00938.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТА НЕОДИМА $Nd_2Zr_2O_7$

Гагарин П.Г., Тюрин А.В.

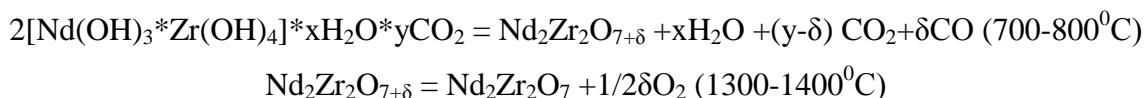
Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

gagarin@igic.ras.ru

Цирконаты редкоземельных элементов - тугоплавкие двойные оксиды – имеют широкие перспективы использования в качестве высокотемпературных функциональных материалов. Цирконаты легких лантаноидов кристаллизуются при низких температурах в структуре флюорита, а при высоких (> 1500 К) переходят в структуру пирохлора. Пирохлоры лантаноидов имеют КТР близкий к никелевым суперсплавам и относительно низкую теплопроводность, поэтому важным направлением их практического применения являются термобарьерные покрытия для защиты высокотемпературных конструкционных материалов.

Целью настоящего исследования был синтез цирконата неодима, измерение его теплоемкости методом адиабатической калориметрии и определение его термодинамических функций при 10 -340 К.

Методом совместного обратного осаждения гидроксидов неодима и циркония был получен аморфный прекурсор для синтеза стехиометрического цирконата неодима. Для определения процессов, протекающих при температурной обработке прекурсора, его подвергли ДСК до температуры 1450 °С с последующим охлаждением и РФА исследованием промежуточных продуктов. Наблюдали следующие трансформации: $20 - 600$ °С – обезвоживание прекурсора, $700-800$ °С взаимодействие компонентов с образованием цирконата неодима со структурой флюорита, $1300-1400$ °С – фазовый переход в структуру пирохлора. Переход сопровождается уменьшением массы образца, что может быть отнесено к потере сверхстехиометрического кислорода:



Последующее охлаждение показало отсутствие, каких либо эффектов на кривой охлаждения, что свидетельствует о необратимости превращения флюоритной фазы в пирохлорную.

Низкотемпературная теплоемкость цирконата неодима была измерена с помощью автоматического адиабатического калориметра АК-9.02 АОЗТ «ТЕРМИС» в интервале 10-340 К. Температурная зависимость теплоемкости сглажена методом сплайн-аппроксимации по стандартным методикам. Как и ожидалось, измеренная зависимость теплоемкости для флюоритной фазы отличается от низкотемпературной теплоемкости пироклорной модификации, приведенной в работе [1]. Рассчитаны термодинамические функции цирконата неодима со структурой флюорита.

[1] Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M. et.al. Low temperature heat capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyroclor. //J.Chem.Thermodynamics. 2003. V.35. P.955-965

ГИДРОТЕРМАЛЬНО - МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Bi-Fe-Sb-O ПИРОХЛОРА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ.

Гайтко О.М.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

olenka-gajtko@yandex.ru

Соединения со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_2(\text{M}^{3+}\text{M}^{5+})\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{M}^{2+}_{2/3}\text{M}^{5+}_{4/3})\text{O}_7$ относятся к перспективным фотокатализаторам видимого диапазона. Основным методом синтеза данных соединений является твердофазный метод [1], имеющий существенные недостатки, а именно высокие температуры и долгие времена отжига и невозможность получения нанокристаллических образцов. Для фотокаталитического применения большое значение имеет площадь поверхности порошков, поэтому целью настоящей работы стала разработка методики направленного синтеза высокодисперсных образцов Bi-Fe-Sb-O пирохлора.

В качестве подходящего способа синтеза нами был предложен гидротермально-микроволновой метод, который имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими способами синтеза и хорошо зарекомендовал себя в качестве метода получения нанокристаллических порошков. Для достижения поставленной цели были изучены процессы кристаллизации в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ при гидротермально-микроволновом воздействии и исследовано влияние условий синтеза (концентрации минерализатора, температуры и времени синтеза и подготовки прекурсоров) на фазовый состав и морфологию продуктов. Было показано, что наибольшее влияние на фазовый состав оказывает методика подготовки прекурсоров. Установлено, что получить однофазный образец возможно лишь при условии предварительного растворения нитратов висмута и железа в азотной кислоте и оксида сурьмы в щелочном растворе. В результате соосаждения был получен полностью аморфный осадок, а проведение реакции из жидкой фазы обеспечило высокую однородность реакционной смеси. Показана зависимость фазового состава от соотношения исходных реагентов и концентрации NaOH.

Однофазные образцы представляют собой сферические агломераты 100-200 нм в диаметре, состоящие из хорошо различимых кристаллитов со средним размером около 20 нм. Причем размеры кристаллитов и сфер не зависят от щелочности раствора.

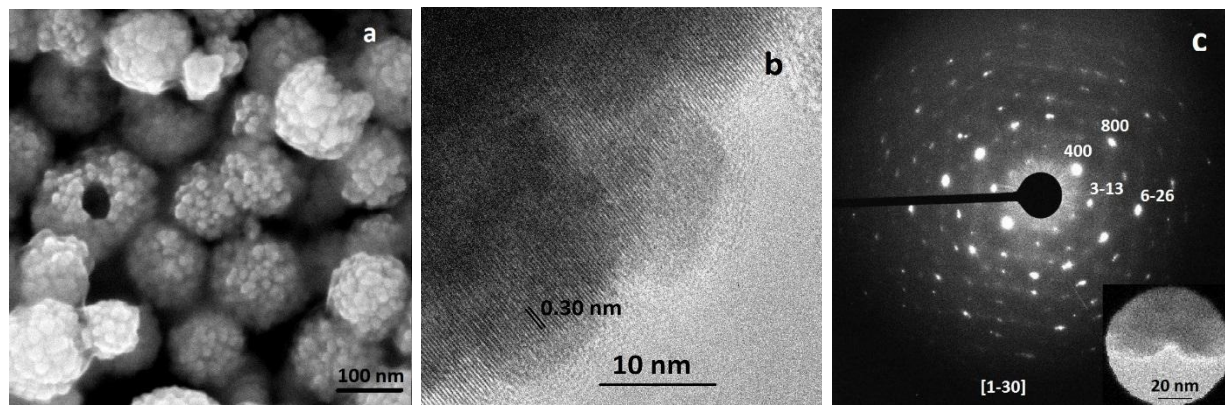


Рис.1. Микрофотографии Bi-Fe-Sb-O пирохлора, полученные методами РЭМ (а), ПЭМ высокого разрешения (b), SAED (c).

Отсутствие зависимости размеров кристаллитов и агломератов от времени воздействия свидетельствует о нерастворимости пирохлора в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Это объясняет отсутствие массопереноса и невозможность роста кристаллитов по механизму Оствальдовского созревания. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения показала, что кристаллиты имеют одну и ту же ориентацию, указывающую на их направленную агрегацию. Данные SAED также показывают, что сферы, состоящие из отдельных кристаллитов, демонстрируют практически монокристалльную дифрактограмму. Следует отметить, что наиболее крупные сферические частицы являются полыми. Полученные нами экспериментальные результаты хорошо объясняются с точки зрения теории кристаллизации по механизму ориентированного сращивания [2].

Проведенные измерения фотокаталитической активности синтезированных соединений продемонстрировали преимущество синтезированного нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора перед диоксидом титана Degussa P25 в видимом диапазоне спектра.

[1] A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Yu.V. Maksimov, V.D. Volodin, N.N. Efimov, V.M. Novotortsev. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_x$ system. // *J. Alloys Comp.* **2013**. V.579. P.311–314.

[2] В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов. // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204-1222.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Герасимова Т.В., Краев А.С., Агафонов А.В.

Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия

t_v_gerasimova@mail.ru

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, а также доступности, диоксид титана (TiO_2) находит широкое применение в различных областях. Установлено, что для фотокаталитического применения, наиболее предпочтительными являются наностержни и наноленты TiO_2 , так как они обладают значительно большей удельной площадью поверхности и способны более легко восстанавливаться. Для получения одномерной структуры TiO_2 используются различные методы синтеза, однако наиболее перспективным, на сегодняшний день, является синтез субмикронных гликолятов титана под воздействием микроволнового излучения. С помощью микроволнового воздействия, возможно не только сократить время синтеза, но также и сохранить энергию, необходимую для проведения таких реакций. Недостатком диоксида титана является то, что фотохимическая активность TiO_2 , лежит в УФ-области спектра (ширина запрещенной зоны диоксида титана равна 3,2 эВ). Поэтому актуальной задачей является улучшение фотокаталитических свойств диоксида титана. Создание нанокмозитов на основе сопряжения наночастиц золота с диоксидом титана приводит к сенсбилизации фотокатализатора к видимому свету и увеличивает «эффект разделения зарядов», т.е. наночастицы благородных металлов действуют как акцепторы электронов и могут эффективно подавлять электронно-дырочную рекомбинацию.

Целью данной работы являлась разработка простого и эффективного способа синтеза наностержней на основе диоксида титана, модифицированных наночастицами золота, который осуществлялся полиольным методом с применением микроволнового нагрева (на частоте 2,45 Гц). Особенностью предлагаемого метода синтеза являлось сочетание процесса самоорганизации гликолятов титана в стержнеобразные структуры и полиольного восстановления ионов золота при получении нанокмозитов. В процессе микроволнового синтеза были созданы благоприятные условия для быстрого синтеза, позволяющие получать кристаллические продукты, обладающие высокой удельной площадью поверхности, в течение нескольких минут.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – родамина Б. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света. Установлено влияние условий микроволнового синтеза на морфологию, структуру, и фотокаталитическую активность композитов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00502-А – «Мягкий синтез наноструктур титанатов переходных металлов для применения в экологическом фотокатализе».

ХИМИЯ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(II) С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СОПОСТАВЛЕНИЕ С АНАЛОГАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ

Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А., Александров А.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

gogolevanv@inbox.ru

Лабильные карбоксилат-анионы, входя в координационную сферу металлоцентра, позволяют за счет структурных перестроек варьировать геометрию комплексов, с другой стороны легко замещаются на донорные лиганды другой природы. В этом случае исследование химии соединений кадмия(II) позволяет как расширить возможности варьирования геометрии комплексов, так и провести сравнительный анализ с аналогами 3d-металлов.

Из воды в качестве основного продукта взаимодействия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и триметилацетата калия (Kpiv) кристаллизуется $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**), перекристаллизация которого из ацетонитрила (MeCN) приводит к выделению соединения $[\text{Cd}_6(\text{piv})_{12}(\text{MeCN})_2]$ (**2**). Использование же хлорида в качестве источника ионов кадмия(II) при проведении реакции в MeCN позволяет закристаллизовать шестиядерный комплекс $[\text{Cd}_6(\text{piv})_{12}\text{Cl}]\cdot\text{K}\cdot 2\text{MeCN}$ (**3**) отличного от **2** строения.

3,5-Ди-трет-бутилбензоат кадмия(II), кристаллизующийся из этанола, имеет трехядерное строение $[\text{Cd}_3(\text{tBu}_2\text{benz})_6(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**), сходное с аналогами 3d-металлов.

В присутствии нехелатирующих лигандов триметилацетат кадмия(II) формирует комплексы, строение которых зависит от геометрии N-донора – от моноядерного $[\text{Cd}(\text{iqn})_3(\text{piv})_2]$ (**5**) с изохинолином до биядерных $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{lut})_2]$ (**6**) и $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{cru})_2]$ (**7**) в случае 2,4-лутидина и 2,3-циклододеценипиридина, отличающихся типом координации. В соединении **6** два аниона piv имеют хелатный и два хелатно-мостиковый тип координации, связывая атомы Cd. Увеличение же объема заместителя N-донорного лиганда при использовании cru в **7** приводит к тому, что все карбоксилат-анионы становятся мостиковыми. В случае же стерически нагруженного 3,5-ди-трет-бутилгидроксибензоата (tBu_2hbz) кадмия(II) уже в присутствии lut формируется тетрамоостиковый комплекс.

Взаимодействие $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}(\text{tBu}_2\text{hbenz})$ с тридентатными три-tert-бутилтерпиридином (tBu_3terpy) и 2,6-бис(5-трифторметилпиразолил)пиридином (tppu) приводит к кристаллизации моно- и биядерного комплекса $[\text{Cd}(\text{tBu}_2\text{hbenz})_2(\text{tBu}_3\text{terpy})]$ (**8**) (рис. 1, *a*) и $[\text{Cd}_2(\text{tppu})_2(\text{tBu}_2\text{hbenz})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ (**9**) (рис. 1, *б*).

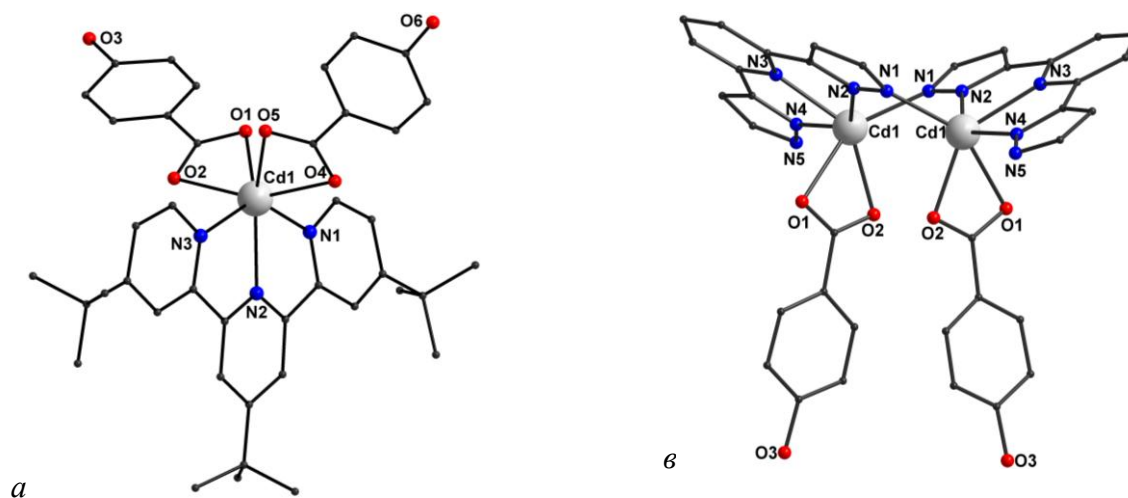


Рис. 1. Строение молекулы комплекса **1** (*a*) и **2** (*б*) (атомы водорода, трет-бутильные группы кислоты, трифторметильные группы и сольватные молекулы не показаны)

Триметилацетат кадмия(II) в присутствии пивалатов лития и Ca, Sr (M), аналогично атомам 3d-элементов, образует с хелатирующими и нехелатирующими N-донорными лигандами (L=lut, 1,10-фенантролин (phen)) устойчивые комплексы состава $[\text{Cd}_2\text{M}(\text{piv})_6(\text{L})_2]$ [1]. Однако молекулярных кадмий–лантанидных триметилацетатов получить до сих пор не удалось.

Было показано, что анионы 3,5-ди-tert-бутилбензойной кислоты представляют в случае кадмия(II) большие возможности для синтеза гетерометаллических соединений – удается закристаллизовать не только комплексы кадмия(II)–магния с молекулами L состава $[\text{Cd}_2\text{Mg}(\text{tBu}_2\text{benz})_6(\text{L})_2]$, но и соединения $[\text{Cd}_2\text{Ln}(\text{tBu}_2\text{benz})_7(\text{EtOH})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]$ ($x=2$ или 3) (**10**). Причем в **10** молекулы EtOH и H_2O могут быть заменены на N-донорные лиганды L' (lut, phen, 4,4'-дипиридил), позволяя выделять молекулярные и полимерные комплексы состава $[\text{Cd}_2\text{Ln}(\text{tBu}_2\text{benz})_7(\text{Solv})_x(\text{L}')_2]$ (Solv=EtOH или H_2O , $x=1-2$).

Все выделенные соединения охарактеризованы по данным РСА, ИК-спектроскопии, СНN-анализа. В ряде случаев выполнены исследования методами ТГ и ДСК, а также UV/Vis- и фотолюминесцентной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда.

[1] Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Евстифеев И.С., Николаевский С.А., Александров Г.Г., Кискин М.А., Доброхотова Ж.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Изв. АН, Сер. Хим. 2016. С. 181.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ.

Головешкин А.С.^{1,2}, Корлюков А.А.¹, Лененко Н.Д.¹, Голубь А.С.¹, Бушмаринов И.С.¹

¹ Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН

golov-1@mail.ru

Дисульфид молибдена является слоистым материалом, который существует в природе и выпускается промышленно. На его основе могут быть получены гетерослоистые соединения, состоящие из чередующихся монослоев дисульфида молибдена и гостевых слоев органических катионов. Данные соединения проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства, в том числе и в реакциях фото- и электрокаталитического разложения воды. Эти свойства обусловлены присутствием метастабильной в обычных условиях структурной модификации MoS₂, которая стабилизируется в этих соединениях. На эффективность стабилизации влияет зарядовое состояние слоев MoS₂ и их невалентные взаимодействия с катионами, для выявления которых требуется установить атомную структуру данных соединений.

Для выявления закономерностей взаимодействия органических катионов с сульфидными слоями нами была синтезирована серия новых гетерослоистых соединений на основе дисульфида молибдена с катионами, содержащими ароматические и алифатические фрагменты. Синтез осуществлен методом монослоевого диспергирования, основанном на расслоении кристаллического MoS₂ с последующей сборкой гетерослоистого соединения с внедрением молекул «гостя» в межслоевое пространство. Было выявлено, что во всех соединениях наблюдается увеличение межслоевого расстояния из-за присутствия молекул «гостя».

Для определения атомной структуры полученных соединений использовался оригинальный подход полнопрофильного анализа дифрактограмм. Используемый подход основан на использовании сверхъячейки Уфера, ранее разработанной для фазового анализа разупорядоченных слоистых глин и позволяющей в рамках метода Ритвельда моделировать

полную дифракционную картину турбостратно-разупорядоченной системы [1]. Апробирование метода Уфера на ряде модельных соединений MoS₂ с алкиламмонийными катионами R_{4-x}H_xN⁺ (R = Me, Et) позволило достоверно описать их дифрактограммы и в результате впервые установить особенности структуры неорганических и органических слоев в этих соединениях [2]. В частности, было обнаружено, что слои MoS₂ в соединениях имеют нанорельеф, который влияет на упаковку молекул в органических слоях. Дальнейшее развитие подхода в рамках данной работы позволило впервые выявить и описать сдвиги соседних слоев MoS₂ друг относительно друга, что сделало возможным уточнение атомной структуры более сложных по составу и строению слоистых соединений MoS₂, с катионами, содержащими одновременно ароматические и алифатические фрагменты [3].

На основании полученных структурных данных были проведены квантовохимические расчеты кристаллов, позволившие получить и проанализировать в рамках теории Бейдера распределение электронной плотности в изученных соединениях, выявить связывающие взаимодействия органических катионов с сульфидными слоями (СН...S для алифатических групп п...S для ароматических фрагментов) и оценить энергии этих взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 14-03-00287).

- [1] K. Ufer, G. Roth, R. Kleeberg, H. Stanjek, R. Dohrmann, J. Bergmann. Description of X-Ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Z. Für Krist. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater.* **2004**, 219, 519–527.
- [2] A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub, A.A. Korlyukov, I.S. Bushmarinov, Ridges and valleys on charged 1T-MoS₂ sheets guiding the packing of organic cations. *RSC Adv*, **2015**, 5, 19206–19212.
- [3] A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, M.I. Buzin, V.I. Zaikovskii, N.D. Lenenko, A.S. Golub. Stabilization of 1T-MoS₂ sheets by imidazolium molecules in self-assembling hetero-layered nanocrystals. *Langmuir*, **2015**, 31, 8953–8960.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

Голубенко Д.В.¹, Муратов К.М.², Караванова Ю.А.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

² Высший Химический Колледж РАН, Россия

golubenko@igic.ras.ru

Электродеионизация - процесс получения деионизованной воды, основанный на реакции электрохимического разложения воды на электродах и использовании ионселективных мембран. В электродеионизации наиболее важным электрохимическим свойством мембран является селективность [1]. К сожалению, в силу структурных особенностей, селективность дешёвых гетерогенных мембран не может быть высокой, что ограничивает их применимость в данной области водоподготовки.

В данной работе мы провели модификацию гетерогенных мембран *in situ* внедрением в структуру пор и каналов неорганических ионитов, таких как фосфат и оксид циркония. Некоторые из полученных композитов имеют очень высокую селективность и могут конкурировать по этому параметру с одной из наилучших коммерчески доступных мембран Neosepta[®] CMX ($t_+ = 89\%$) (Рис.1).

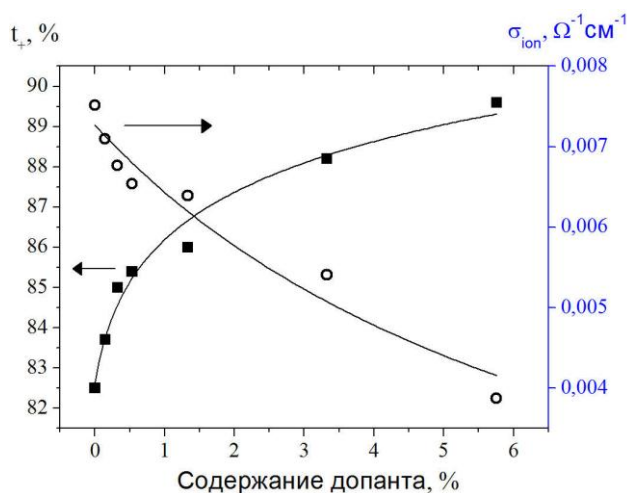


Рис. 1. Зависимость селективности (t_+) и ионной проводимости (σ_{ion}) полученного композита на основе катионообменной мембраны и фосфата циркония натрия от содержания неорганического допанта

Исследование структуры, полученных композитов, показало, что допант распределяется по мембране равномерно. Вместе с увеличением селективности, внедрение неорганических частиц приводит к значительному увеличению сопротивления, поэтому актуальной стоит задача получения ассиметричных материалов, которые соответственно совмещают и сглаживают достоинства и недостатки модификации.

Первые результаты в этом направлении показывают, что действительно ассиметричные мембраны обладают заявленными свойствами. Ассиметрия, полученных мембран, показана методами оптической и электронной микроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-00127)

[1] *Berezina N.P., Kononenko N. A., Dyomina O. A, Gnusin N.P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure// *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139 P. 3–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ХАЛЬКОПИРИТАХ $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ($0 \leq \delta \leq 0.3$)

Голубкин И.А.¹, Оришина П.С.¹, Гапанович М.В.², Рабенюк Е.В.², Один И.Н.¹, Новиков Г.Ф.²

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова

² ИПХФ РАН

Golubkinia@yandex.ru

Соединения Cu-In-Ga-(S,Se) (CIGS), имеющие структуру халькопирита применяются для создания тонкопленочных солнечных батарей [1]. В работе исследовано влияние недостатка меди на дефектную структуру и времена жизни фотогенерированных носителей тока в порошках CIGS состава $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ($0 \leq \delta \leq 0.3$).

Образцы $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ были получены методом твердфазного ампульного синтеза из элементов ($T=1120^\circ\text{C}$, 8 ч) с последующим отжигом ($T=750^\circ\text{C}$, 100 ч). Однофазность синтезированных порошков подтверждена методами РФА (Cu-K α) и рамановской спектроскопии. Исследование дефектной структуры проводилось методом катодолюминесценции (КЛ) при $T=77\text{ K}$ [2]. Измерения времени жизни фотогенерированных носителей тока проводились при комнатной температуре бесконтактным методом СВЧ-фотопроводимости (диапазон частот 9 ГГц, временное разрешение 50 нс) [3]. Для возбуждения фотопроводимости использовали азотный лазер ЛГИ-505 ($\lambda = 337\text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}}=8\text{ нс}$, $I_0=10^{14}$ фотон/см² за имп.). Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

Табл. 1. Характеристические времена спадов СВЧ-фотопроводимости $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Образец	Характеристические времена спадов СВЧ-фотопроводимости	
	Быстрая	Медленная
$\text{Cu}_1\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	100 нс	2.3 мкс
$\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	100 нс	2 мкс
$\text{Cu}_{0.8}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	50 – 100 нс	1.5 мкс
$\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	< 50 нс	1 мкс

На всех исследуемых образцах наблюдался СВЧ-фотоотклик, состоящих из двух экспоненциальных компонент: «быстрой» и «медленной». Зависимости амплитуды СВЧ-фотоотклика от интенсивности падающего света практически на всех образцах были линейны. Обнаружено, что с уменьшением содержания меди в образце (увеличении δ) наблюдается уменьшение характеристических времен спада обеих компонент (Табл. 1). Это может быть связано с увеличением концентрации акцепторных центров в образце с ростом δ .

Исследование дефектной структуры методом КЛ показало, что для образцов с $\delta = 0.3 \div 0.1$ наблюдаются широкие полосы с максимумом около 1.13 эВ, тогда как при $\delta = 0$ полоса становится более узкой и максимум ее смещается в область 1.17 эВ (см. Рис. 1). Согласно литературным данным [4] такое значение энергии близко к ширине запрещенной зоны исследуемого состава CIGS. Поэтому, можно предположить, что пик 1.17 эВ соответствует межзонному переходу в CIGS, а пики в области 1.13 эВ следует отнести к дефектам, обусловленным вакансиями меди V_{Cu} [5, 6].

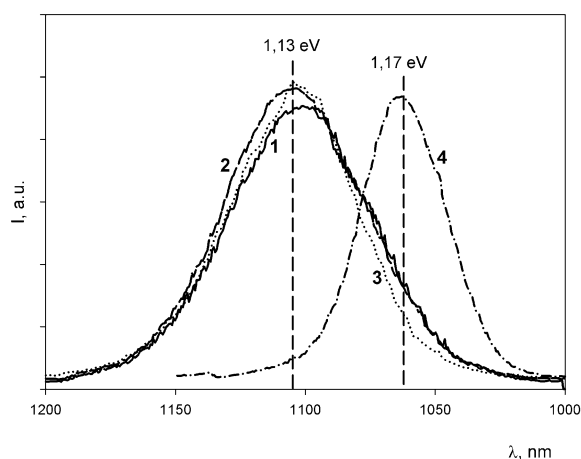


Рис. 1. Данные КЛ для $Cu_{1-\delta}In_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$. 1 – $\delta=0.3$, 2 – $\delta=0.2$, 3 – $\delta=0.1$, 4 – $\delta = 0$.

Как видно из Табл. 1, при уменьшении содержания меди время спада быстрой компоненты уменьшается до уровня меньше 50 нс. Заметим, что вместе с изменениями в быстрой компоненте, изменяется время спада медленной компоненты. Этот факт позволяет связать спад быстрой компоненты с реакцией захвата электрона ловушками, создаваемыми вакансиями меди. К сожалению, данных по сечению захвата электрона в таких системах нет. Если считать, что сечение захвата электрона нейтральной ловушкой в 10 раз меньше сечения захвата катионами в широкозонных полупроводниках [7] и составляет 2 \AA^2 , то оценка концентрации центров захвата дает величину 10^{16} см^{-3} .

Таким образом, было показано, что с уменьшением содержания меди в $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ образуются вакансии V_{Cu} , которые являются глубокими электронными ловушками, что приводит к уменьшению времени жизни фотогенерированных носителей тока.

Литература

- [1] Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. Солнечные преобразователи третьего поколения: на основе Cu-In-Ga-(S,Se) // Успехи химии. 2016. (в печати)
- [2] М.В.Гапанович, И.Н.Один, М.В.Чукичев, В.Ф.Козловский, Г.Ф.Новиков Синтез, структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($0 \leq x < 0.20$) // Неорганические материалы. 2016. Т.52. №1. С.56-59
- [3] Новиков Г.Ф., Маринин А.А., Рабенюк Е.В. Микроволновые измерения импульсной фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта // Приборы и техника эксперимента. 2010. №2. С.83-89.
- [4] SuHuai Wei, Alex Zunger. Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. // J. Appl. Phys. 1995.V. 78, P. 3846
- [5] Yang J., Chen D.S., Xu F., Z.Q. Ma Z.Q. Photoluminescence study of the defect-induced recombination in Cu(In,Ga)Se₂ solar cell. // Solar Energy. 2013. V. 98. Part C. PP. 415-421.
- [6] MyoungGuk Park, SeJin Ahn, Jae Ho Yun et al. Characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin films deposited by a direct solution coating process. // J. of. Alloys And Compounds. 2012. V. 513. PP. 68-74.
- [7] Новиков Г.Ф., Рабенюк Е.В., Алфимов М.В. Исследования элементарных стадий фотолиза галогенидов серебра методом микроволновой фотопроводимости. // Химия высоких энергий. 2005. т. 39, № 3, с. 204-212.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Горбачев Е.А.¹, Трусов Л.А.², Зайцев Д.Д.², Елисеев А.А.¹, Митрофанов А.А.¹

¹Факультет наук о материалах, Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Химический факультет, Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

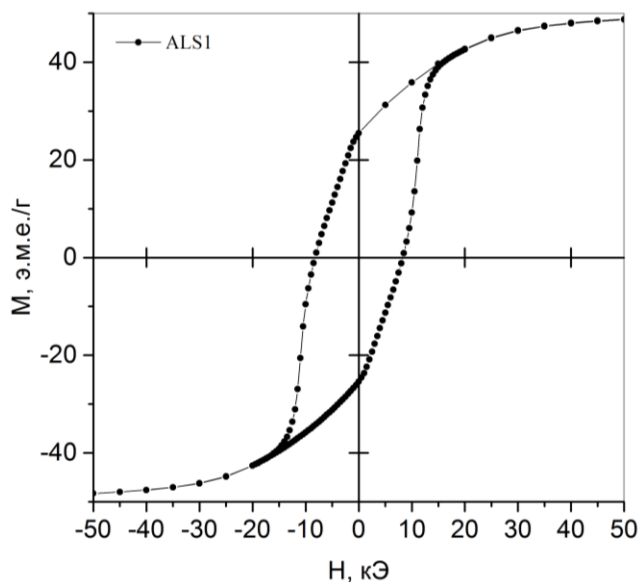
gorbach.ev.genij@gmail.com

Материалы на основе гексаферритов М-типа находят широкое применение для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств и устройств для хранения информации с высокой плотностью записи. Их магнитные свойства сильно зависят от химического состава и от морфологии частиц. Так известно, что замещение атомов железа на алюминий приводит к значительному увеличению значений коэрцитивной силы. Однако, реакция внедрения алюминия в кристаллическую структуру гексаферрита, обычно, протекает при высоких температурах. Как правило, такие высокие температуры приводят к превышению размера частиц монодоменной области и, как следствие, к резкому падению коэрцитивной силы.

Для решения данных проблем в качестве основного метода синтеза порошков гексаферрита было предложено использовать метод кристаллизации стекол в системе SrO–Fe₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃. Целью данной работы является разработка эффективного метода получения высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция.

Стекла с номинальными составами 13SrO–5.5Fe₂O₃–4.5Al₂O₃–4B₂O₃, 17SrO–(6–*m*)Fe₂O₃–*m*Al₂O₃–8B₂O₃ (*m* = 1 – 3) (2) и 9SrO–5Fe₂O₃–Al₂O₃–4B₂O₃ были получены путем быстрого охлаждения расплавов с температурой 1300°C. Для получения стеклокерамики стекла были отожжены при 600 – 970°C. Частицы гексаферрита стронция были выделены путем растворения немагнитной матрицы в 5% растворе HCl. Химический состав образцов был подтвержден МС-ИСП. Профильный анализ дифрактограмм показал, что степень замещения в SrFe_{12–*x*}Al_{*x*}O₁₉ варьируется от 1 до 2 в зависимости от условий синтеза и химического состава стекла, при этом максимальная H_c достигает 12 кЭ при намагниченности насыщения 36 э.м.е/г.

Путем двухстадийного отжига стекла состава $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ был получен образец $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}$. Магнитные характеристики образца $M_S = 48.8$ э.м.е./г, $H_C=8.5$ кЭ. Согласно мессбаэровской спектроскопии большая часть алюминия распределена по позициям 12k и 2b. Уточнение структуры данного образца по методу Ритвельда показало, что алюминий преимущественно внедряется в позиции с некомпенсированным магнитным моментом (2a, 12k и 2b).



$M(H)$ для образца $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}$.

В ходе работы было проведено квантово-химическое моделирование и оптимизация геометрии возможных структур замещенного гексаферрита М-типа с целью установления наиболее энергетически выгодной позиции замещения алюминием. Расчет проводился методом плоских волн в программном пакете pwchem, с использованием встроенных псевдопотенциалов [1].

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-04277

[1] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, "NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations". Comput. Phys. Commun. 181, 1477 (2010).

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$, В ТОМ ЧИСЛЕ ДОПИРОВАННЫХ РЗЭ, С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Горобцов Ф.Ю.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

²Институт Тонких Химических Технологий, Московский Технологический Университет

phigoros@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач в химии является развитие методов получения новых материалов, особенно в высокодисперсном состоянии. Одним из наиболее перспективных и универсальных методов синтеза веществ с высокой степенью дисперсности является золь-гель технология, позволяющая получать как порошки, так и тонкие плёнки и объёмные изделия, в том числе композиционные материалы [1-4]. Также в настоящее время важна задача получения материалов, обладающих комплексом полезных свойств: оптических, магнитных, термических и т.д. С данной точки зрения значительный интерес представляют оксидные системы со структурой граната – широкий спектр возможностей по регулированию их химического состава позволяет направленно задавать свойств. В частности, частичным замещением в железо-иттриевом гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ ионов Fe^{3+} на катионы Al^{3+} можно получить оксиды, обладающие полезными свойствами как железо-иттриевого, так и иттрий-алюминиевого гранатов – первый является важнейшим ферромагнетиком, распространённым в микроволновых устройствах, второй же востребован в допированном виде в качестве активной среды твердотельных лазеров и люминесцирующего материала; кроме того, данные гранаты устойчивы при высоких температурах, что делает их перспективными термостойкими материалами.

В данной работе исследовалось влияние состава оксидов $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ на их свойства и процесс золь-гель синтеза; кроме того, изучался процесс синтеза оксидов указанного состава, допированных неодимом. В качестве гидролитически активных прекурсоров для синтеза использовались гетеролигандные координационные соединения - алкоксоацетилацетонаты металлов, полученные при деструктивном замещении ацетилацетонатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Кинетика процесса гидролиза и поликонденсации прекурсоров

исследовалась при помощи ротационной вискозиметрии. Полученные после сушки гелей ксерогели подвергались прокаливанию и образующийся продукт характеризовался при помощи ИК-спектроскопии и РФА (результаты подтвердили образование оксидов со структурой граната), изучались их магнитные свойства, процесс кристаллизации (при помощи синхронного ТГА/ДСК) и морфология (методом растровой электронной микроскопии).

Работа выполнена при частичном финансировании гранта РФФИ №15-03-07568 А и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

- [1] *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов*. Патент РФ №2407705, 2010.
- [2] *V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov*// Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 307-312.
- [3] *E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov*// Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 1521-1528.
- [4] *E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov*// Composites and Nanostructures, 2011, 4, 52-64.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

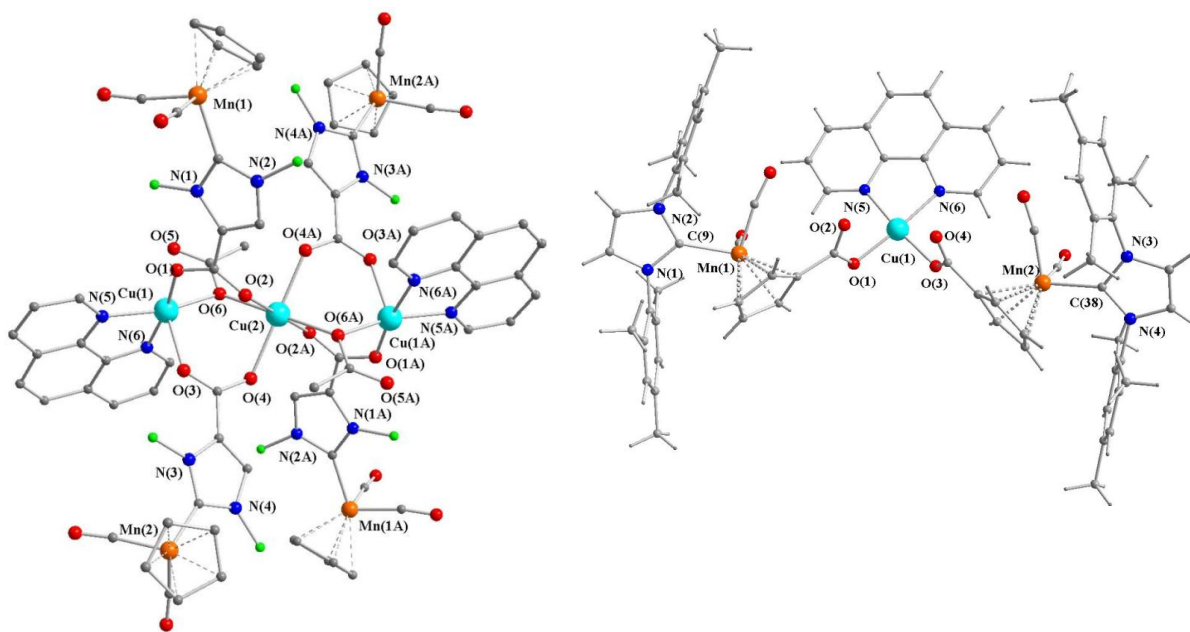
Гринева А.А., Уварова М.А.

Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

grinyova.alina@mail.ru

Введение функциональных групп в традиционные органические лиганды позволяет не только увеличивать их дентатность, но и может приводить к получению новых типов координационных соединений обладающих необычным строением и физико-химическими свойствами.

Исследования координационных соединений на основе N-гетероциклических карбенов, в частности 1,3-бис (2,4,6-триметилфенил) имидазол-2-илидена (IMes), проведенные в последние два десятилетия, дали мощный толчок к развитию металлоорганической химии и гомогенного катализа, в частности реакций метатезиса олефинов. И хотя на сегодняшний день существует большое количество результатов, связанных с синтезом, свойствами, в первую очередь каталитическими, комплексов, содержащих IMes, известны лишь единичные примеры его функционализации [1,2].



В настоящей работе обсуждаются маршруты введения карбоксильной и амидатной групп в металлоорганический комплекс $\text{CrMn}(\text{CO})_2\text{IMes}$, а также особенности получения, состав и строение карбоксилатов цинка и меди(II), синтезированных с использованием новых функционализированных лигандов.

[1] *N. Vujkovic, V. César, N. Lugan, G. Lavigne*, Chem. Eur. J. **2011**, 17, 13151;

[2] *V. César, V. Mallardo, A. Nano, G. Dahm, N. Lugan, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz* Chem. Commun. **2015** A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 384. P. 18.

Работа выполнена совместно с Dr. N. Lugan, Dr. D. Valyaev (LCC, CNRS, Toulouse France) и при финансовой поддержке грантов МК- 4896.2016.3, а также РФФИ (14-03-00733, 14-03-00771).

ПЕРОКСОТЕЛЛУРАТЫ АММОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

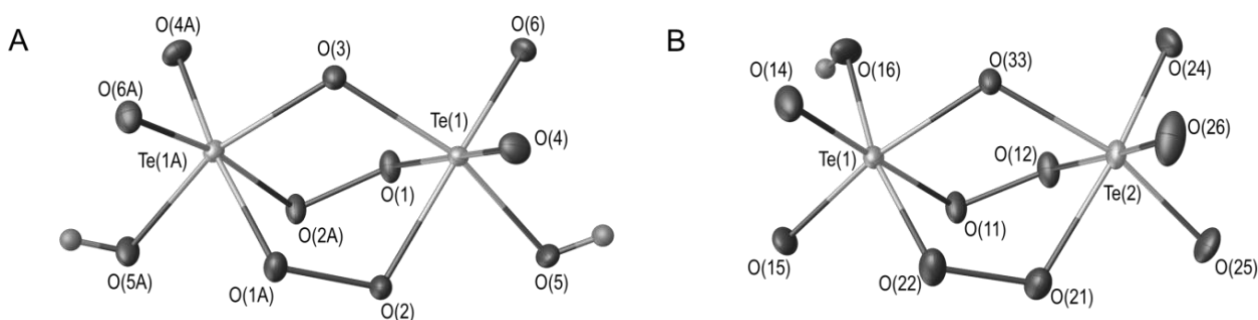
Гришанов Д.А.,¹ Михайлов А.А.,^{1,2} Медведев А.Г.,^{1,2} Чураков А.В.,¹ Трипольская Т.А.,¹ Приходченко П.В.,¹ Лев О.²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Казали центр Прикладной химии, Еврейский университет в Иерусалиме, Иерусалим, Израиль

grishanovdm@gmail.com

Неорганические пероксокомплексы теллура до настоящего времени не были известны. Нами впервые были получены пероксотеллураты аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})\text{O}_4(\text{OH})_2$ (**1**) и $(\text{NH}_4)_5\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})\text{O}_5(\text{OH})\cdot 1.28\text{H}_2\text{O}\cdot 0.72\text{H}_2\text{O}_2$ (**2**) из 5% водно-пероксидного раствора теллурата аммония и охарактеризованы методами РСА, РФА, КР-спектроскопии и термическим анализом. Пероксотеллурат-анионы **1** и **2** содержат биядерный фрагмент $\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})$ с одним μ -оксо- и двумя μ -пероксо мостиковыми группами [1].



А) Биядерные анионы $[\text{Te}_2\text{O}_{11}\text{H}_2]^{4-}$ в структуре **1** и В) $[\text{Te}_2\text{O}_{11}\text{H}]^{5-}$ в структуре **2**.

Тепловые эллипсоиды даны с 50%-ной вероятностью.

Водные растворы, содержащие пероксотеллураты аммония, являются подходящими системами для получения композиционных наноматериалов пероксидным методом [2,3].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 16-13-00110), Российского фонда фундаментальных исследований (№№16-33-01109, 14-29-04074, 14-03-00279, 15-33-70041) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (SP-995.2015.1, МК-5796.2016.3).

[1] Mikhaylov, A.A.; Medvedev, A.G.; Churakov, A.V.; Grishanov, D.A.; Prikhodchenko, P.V.; Lev, O. *Chemistry A European Journal* 2016, **22**, 2980-2986.

[2] Sladkevich, S.; Mikhaylov, A.A.; Prikhodchenko, P.V.; Tripol'skaya, T.A.; Lev, O. *Inorganic Chemistry* 2010, **49**, 9110.

[3] Sladkevich, S.; Gun, J.; Prikhodchenko, P.V.; Gutkin, V.; Mikhaylov, A.A.; Medvedev, A.G.; Tripol'skaya, T.A.; Lev O. *Carbon* 2012, **50**, 5463.

РОЛЬ КАТИОНА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКЕ [Nb₆O₁₉]⁸⁻ В ПРИСУТСТВИИ ИСТОЧНИКА ВАНАДИЯ

Давлетгильдеева А.Т.

Институт неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
Новосибирский государственный университет

davleta94@mail.ru

Химия полиядерных оксокомплексов переходных металлов (полиоксометаллатов, ПОМ) является одной из важнейших частей современной химической науки. Каталитическая, биологическая активность, разнообразие структурных типов – все это определило интерес к ПОМ как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1]. Однако, обширная группа полиядерных оксокомплексов металлов пятой группы (ниобия и тантала), принадлежащая к ПОМ, лишь в последнее время стала привлекать внимание исследователей из-за своей малой изученности и труднодоступности. Изучение координационной химии полиоксонииобатов началось совсем недавно, с описания K₁₂[Ti₂O₂][SiNb₁₂O₄₀]·16H₂O и Na₁₄[H₂Si₄Nb₁₆O₅₆]·45,5H₂O [2] – аналогов хорошо изученных силиковольфраматов. Однако химия гетерополисоединений со структурой Кеггина и родственными ей до сих пор остается одной из самых малоизученных.

В ходе данной работы были разработаны методы синтеза новых полиоксонииобатов, содержащих {VO₄} строительные блоки:

1) С помощью реакции натриевой соли гексаниобата [Nb₆O₁₉]⁸⁻ с источником ванадия при 220 °С было получено соединение [VNb₁₂O₄₀{NbO(CO₃)₂}₂]¹³⁻. Структура полученного соединения представляет собой двухшапочный анион типа Кеггина.

2) С помощью аналогичной реакции с калиевой солью гексаниобата был получен уникальный комплекс [K@ V₄Nb₂₄O₇₆]¹¹⁻. Структура полученного соединения содержит четыре атома ниобия внутри своего остова. Примечательно, что в структуре присутствуют атомы ниобия с КЧ 7, что встречается довольно редко.

3) В целях изучения реакционной способности [VNb₁₂O₄₀{NbO(CO₃)₂}₂]¹³⁻ была проведена его реакция с [(C₆H₆)RuCl₂]₂. В результате был получен комплекс [{(C₆H₆)Ru}₄[VNb₁₂O₄₀]}, структура которого представляет собой анион типа Кеггина с координированными к нему фрагментами {(C₆H₆)Ru}²⁺.

Таким образом, в ходе работы была обнаружена зависимость структуры получаемого в результате высокотемпературной перестройки $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ в присутствии источника ванадия продукта от катиона в исходном комплексе ниобия.

[1] “Polyoxometalates: Reactivity”: C.L. Hill in Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3-6, Vol.4 (Ed.: A.G. Wedd), Elsevier Science, New York, 2004.

[2] M. Nyman, F. Bonhomme, T.M. Alam, M.A. Rodriguez, B.R. Cherry, J.L. Krumhansl, T.M. Nenoff, A.M. Sattler, *Science*, **2002**, 279, 996.

Работа была выполнена при поддержке проекта РФФ 14-13-00645.

ЗАВИСИМОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{X}$ В КОМПЛЕКСАХ ФТОРИДОВ d^0 -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ПРИРОДЫ ТЕРМИНАЛЬНОГО ФРАГМЕНТА X.

Данилов В.В., Паршаков А.С., Ильин Е.Г.

Лаборатория координационной химии переходных элементов ИОНХ РАН

ysevoloddanilov@hotmail.com

В представленном докладе, на примере реакции TiF_4 с одним из простейших представителей недавно открытого нового класса фосфорорганических лигандов – диорганилфосфорилалканонов – дифенилфосфорилацетоном, изучено комплексообразование лигандов этого типа с фторидами d -переходных металлов методом ЯМР. Определен способ координации лиганда, строение комплексов в растворе и установлено влияние на координационные свойства функционализированных фосфиноксидов типа $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{X}$ природы терминального фрагмента ($\text{X} = \text{NR}_2, \text{Me}$).

Синтез TiF_4 проводился путём фторирования металлического порошка элементарным фтором. Дифенилфосфорилацетон - $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (L) синтезирован в ИНЭОС РАН. Спектры ЯМР ^{19}F и ^{31}P записывались на спектрометре «Bruker Avance-300». Химсдвиги измеряли относительно CCl_3F и 85% - ной H_3PO_4 соответственно.

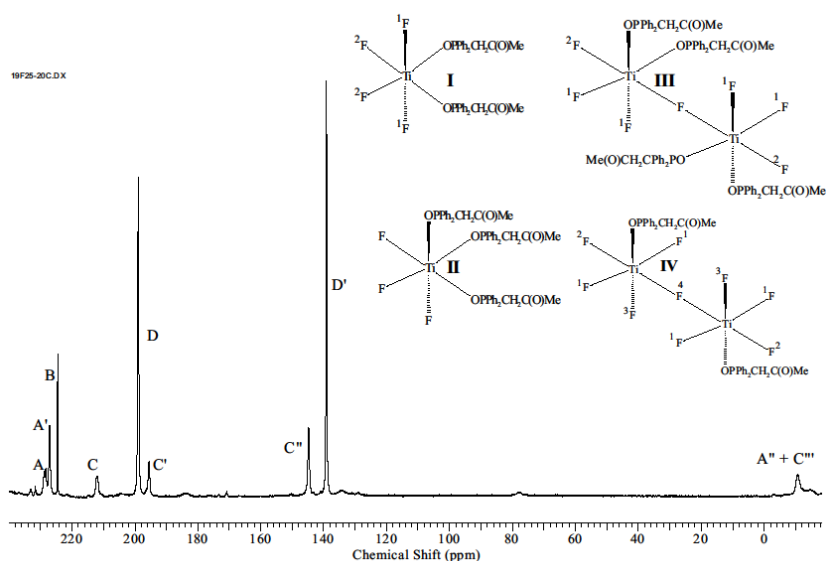


Рис. 1. Спектр ЯМР- ^{19}F раствора $\text{TiF}_4:\text{L} = 2:1$

По данным ЯМР- ^{19}F , в растворе основной формой был молекулярный комплекс *цис*- TiF_4L_2 (I), в котором лиганды координированы к иону титана монодентатно через фосфорильные группы и которому в спектре ЯМР- ^{19}F отвечали два широких сигнала равной интенсивности («D» и «D'»). Сигнала транс-изомера тетрафторокомплекса TiF_2L_2 обнаружено не было. Узкий синглет («C») в области 223.10 м.д. был отнесен к катиону *face*- $[\text{TiF}_3\text{L}_3]^+$ (II), в котором атомы фтора расположены на грани октаэдра, в транс-положении к фосфорильным группам лиганда. Три группы линий - дублет триплетов («A»), дублет дублетов («A'») и триплет триплетов («A''») с соотношением интенсивностей 2:4:1 связаны с присутствием в растворе димерного катиона, $[(\mu\text{-F})(\text{TiF}_3\text{L}_2)_2]^+$ (III), содержащего семь атомов фтора. Дублет дублетов триплетов («C»), дублет дублетов триплетов («C'»), дублет дублетов дублетов («C''») и триплет триплетов кватетов («C'''») с соотношением интенсивностей 2:2:4:1 отвечают присутствию в растворе димерного аниона, содержащего девять атомов фтора, один из которых - мостиковый - $[(\mu\text{-F})(\text{TiF}_4\text{L}_2)]^-$ (IV).

Ранее [1] нами было исследовано методом ЯМР- ^{19}F взаимодействие TiF_4 , с другим предшественником модифицированных фосфиноксидов, отличающимся природой заместителя у $\text{C}=\text{O}$ группы - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu-n}_2$ (I) в CH_2Cl_2 .

В отличие от L, координирующегося только через более сильную по основным свойствам фосфорильную группу, в случае L', в качестве основного продукта было обнаружено образование хелатного молекулярного комплекса *цис*- $(\eta^2\text{-L}')\text{TiF}_4$, а аддукт *цис*- $\text{TiF}_4\text{L}'_2$, где две молекулы лиганда координированы к титану монодентатно через более сильные по основности $\text{P}=\text{O}$ группы присутствовал в растворе лишь в незначительной концентрации. Наряду с этими формами, были обнаружены стереоизомеры димерного катиона $\{(\mu\text{-F})[\text{Ti}(\eta^2\text{-L}')\text{F}_3]_2\}^+$, в котором лиганд, также координирован в форме хелата.

Таким образом, природа заместителя при группе $\text{C}=\text{O}$ определяет характер координации лигандов этого типа в комплексах тетрафторида титана.

[1] Ильин Е.Г., Ковалев В.В., Нестерова Н.П., Смирнова С.А., Нифантьев Э.Е. Влияние природы растворителя на состав продуктов реакций TiF_4 , $\text{ZrF}_4(\text{DMCO})_2$ и $\text{HfF}_4(\text{DMCO})_2$ с окисями карбамаилметилфосфинов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ (R=Et, Bu). Стереоизомерия димерных катионов титана $(\mu\text{-F})[\text{Ti}(\eta^2\text{-L})\text{F}_3]_2^{+//}$ ДАН. 2008. Т. 423. № 4. С.493-497

[2] Е.Г.Ильин, А.С. Паршаков, В.Г. Яржемский, В. В. Данилов, Г.В. Бодрин, Е.И.Горюнов, Э.Е. Нифантьев, Первые комплексы дифенилалканонов с тетрафторидом титана // ДАН, 2015, Т. 465, №. 3, С. 314–31

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiC/SiC С ЗАДАНЫМ ХАРАКТЕРОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ МАТРИЦЫ

Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

alexander.derbenev@mail.ru

Карбид кремния является одним из наиболее распространённых и перспективных тугоплавких соединений в качестве компонента бескислородной керамики благодаря стойкости к окислению, механической прочности, фазовой стабильности в широком интервале температур и химической инертности. На сегодняшний день SiC является одним из наиболее востребованных веществ в таких областях применения, как авиа-, ракето-, автомобиле-, приборостроение, электроника, изготовление абразивных и режущих инструментов. При этом получение данного соединения в нанокристаллическом состоянии позволяет значительно расширить область его применения. Одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза нанокристаллического карбида кремния является золь-гель технология, позволяющая получать высокодисперсный SiC как в виде порошка [1], так и в виде тонких плёнок, а также высокодисперсных матриц композиционных материалов [2]. Как известно, важными параметрами, определяющими характеристики получаемого материала, являются характер распределения карбидной матрицы в объёме каркаса, толщина модифицированного слоя и термическое поведение. Поэтому, разработка методик синтеза карбида кремния в нанокристаллическом состоянии, а также создания функционально-градиентных композиционных материалов на его основе является перспективной задачей.

В ходе исследования к раствору тетраэтоксисилана и фенолформальдегидной смолы в различных соотношениях добавлялась вода и катализатор – муравьиная кислота, в результате чего инициировались процессы гидролиза и поликонденсации, сопровождающиеся гелеобразованием. Изменение реологических свойств растворов при этом контролировалось с помощью ротационной вискозиметрии. В результате была определена зависимость кинетики процесса поликонденсации от концентрации катализатора и воды. Полученные гели далее подвергались сушке с образованием ксерогелей и последующей термообработке при пониженном давлении, приводящей к формированию высокодисперсных смесей «SiO₂ – C». На следующем этапе при 1400°C в условиях динамического вакуума производился

карботермический синтез порошков карбида кремния, рентгенофазовый анализ которых подтвердил образование продуктов с кубической кристаллической решёткой. Степень конверсии оксида кремния при карботермическом восстановлении контролировалась с помощью ИК-спектроскопии. С применением синтезированного высокодисперсного порошка методом горячего прессования сформированы карбидокремниевые керамические образцы. Путём заполнения порового пространства изготовленных образцов SiC-керамики при различных условиях гелеобразования получены функционально-градиентные композиционные материалы с различным характером распределения высокодисперсной SiC-матрицы в их объеме.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-00906 и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

[1] *E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.V. Derbenev, V.A. Nikolaev, D.V. Grashchenkov, V.G. Sevastyanov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov.* Russ. J. Inorg. Chem, 2013, 58, 1143-1151.

[2] *Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенко Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н.* Композиты и наноструктуры. 2011. №4. С. 52–64.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

Доманина Е.Н., Дао Тхе Нам, Ерзунов Д.А., Угаров В.С., Пуховская С.Г.

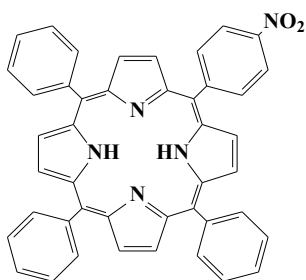
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

domanina-kate@yandex.ru

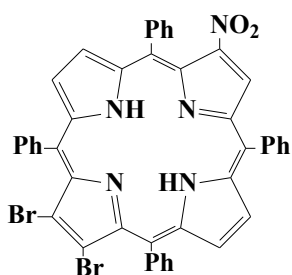
Пространственно-затрудненные 2,6-диалкилфенолы являются известными, широко применяемыми в промышленности антиоксидантами. Эффективность 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов в ингибировании процессов окислительной деструкции углеводов определяется природой органической группы в *пара*-положении фенольного кольца. Введение различных заместителей влияет на стабильность образующихся феноксильных радикалов, ответственных за механизм антиоксидантного действия фенолов, величину энергии связи О-Н, растворимость 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов в водных, органических или липидных средах, а также другие свойства. В связи с этим ведется активный поиск систем, обладающих комплексным набором характеристик, предъявляемых к антиокислительным агентам. С другой стороны, известно, что металлопорфирины являются катализаторами окисления органических субстратов [1]. Было показано, что антиоксидантная активность металлопорфиринов сильно зависит от природы металла и от наличия 2,6-ди-*трет*-бутилфенольного фрагмент в молекуле [2]. Это определяет актуальность исследований процессов координации порфиринов, имеющих в своём составе заместители различной природы солями переходных металлов.

В настоящей работе по оригинальным методикам синтезированы 5-(*п*-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин, β -нитро-5,10,15,20-тетрафенилпорфин, 5-(*п*-нитрофенил)-10,15,20-три(3',5'-дитретбутил-4'-гидроксифенил)-порфин. Строение и индивидуальность, полученных соединений подтверждены методами ТСХ, ИК-, ^1H ЯМР – спектрометрии. ЭСП соответствовали литературным данным [2].

Спектрофотометрическим методом исследована координирующая способность несимметрично замещенных производных тетрафенилпорфирина, содержащих активные группы в фенильных фрагментах и в β -положении макроцикла.



5-(*n*-нитрофенил)-10,15,20-
трифенилпорфина (I)



β -нитро-5,10,15,20-
тетрафенилпорфина (II)

5-(*n*-нитрофенил)-10,15,20-
три(3',5'-дитретбутил-4'-
гидроксифенил)-порфина(III)

Получены кинетические параметры реакции образования медных и цинковых комплексов порфиринов в уксусной кислоте. Результаты показали, что введение даже одной нитро-группы в β -положение порфиринового макроцикла, приводит к значительному увеличению скорости реакции комплексообразования. Энергия активации практически не изменяется, основной вклад, вероятно, вносит энтропийная составляющая. Снижение энтропии активации на 10 Дж/(моль·К) в случае образования комплексов цинка, по-видимому, связано с большей степенью сольватации переходного состояния порфирина **II** и объясняется смещением электронной плотности в сторону акцептора электронов и образованием более поляризованной системы в переходном состоянии. Введение сильных электронодонорных заместителей в фенильные кольца (**III**) в целом снижают скорость образования металлопорфирина по сравнению с (**I**), что согласуется с классическими представлениями о влиянии заместителей на координирующую способность порфиринового лиганда.

[1] Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Petrosyan V.S. *Macromol. Symp.*, 2003, С. 191-204.

[2] Vladimir Yu. Tyurin, Jingwei Zhang, Anna Glukhova, and Elena R. Milaeva *Macroheterocycles*, 2011, 4(3), С. 211-212.

БИОНАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Евдокимова О.Л., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

olga_evdokimova@outlook.com

Гибридные наноматериалы представляют собой новый класс наноструктурированных материалов, синергетически сочетающих в себе качества органического субстрата и неорганического модификатора, что позволяет реализовать новые специфические функциональные и структурные свойства, отличные от чистых компонентов, а также расширить области применения традиционных материалов.

В последнее время модификация TiO_2 разнообразными органическими молекулами привлекает значительный интерес, поскольку позволяет расширить спектр его практического применения и получить новые фундаментальные знания о влиянии структуры гибридных материалов на фотокаталитическую и биологическую активность. Новым развивающимся направлением является биомедицинское использование наночастиц TiO_2 для биоинкапсуляции и создания новых систем доставки лекарственных препаратов с контролируемым высвобождением. Благодаря экологичности, биосовместимости и нетоксичности, материалы на основе наноцеллюлозы имеют значительный потенциал для применения в области биомедицины в качестве биочернил для 3D принтинга биоимплантов, перевязочных материалов и систем для доставки лекарственных веществ. В настоящее время, гибридные наноматериалы на основе наноструктурированного TiO_2 и наноцеллюлозы представляют огромный интерес в области современных исследований, обусловленный, прежде всего, расширенными функциональными свойствами и структурными особенностями, которые приобретает наноматериал в результате совмещения свойств этих отдельных компонентов

Настоящая работа посвящена разработке новых гибридных бионаноконкомпозитов на основе нанокристаллической целлюлозы и привитых к ней наночастиц TiO_2 посредством использования сшивающего агента (1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты) в качестве систем доставки лекарственных препаратов с включением различных классов лекарственных веществ (диклофенак натрия, пеницилламин Д, фосфомицин и тетрациклин). Полученные

бионаноконпозиты были исследованы различными методами физико-химического анализа: сканирующей электронной микроскопией, ИК-спектроскопией, термогравиметрическим анализом, рентгенофазовым анализом, низкотемпературной адсорбции/десорбцией азота. Проведена сравнительная характеристика фотохимических и биологических свойств наноконпозитов, модифицированных лекарственными препаратами.

Показана потенциальная возможность трансдермального применения данных гибридных наноматериалов, предполагающих повышение локальной концентрации антибиотиков и других лекарств в области нанесения без необходимости частых смен. Установлено, что изменяя маршрут синтеза, можно управлять скоростью и концентрацией лекарственных препаратов, высвобождающихся из наноконпозита в растворы, моделирующие биологические жидкости. Выявлено, что использование диоксида титана в качестве связующего агента между молекулой лекарственного препарата и биополимерной матрицей необходимо для достижения условий устойчивого долгосрочного высвобождения лекарственного препарата.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 4-БИФЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

*Евстифеев И.С.¹, Кискин М.А.¹, Ефимов Н.Н.¹, Александров Г.Г.¹, Вараксина Е.А.²,
Тайдаков И.В.², Еременко И.Л.¹*

¹ Лаборатория координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

i.evstifeev@gmail.com

Соединения, содержащие ионы лантанидов, обладают уникальным сочетанием различных физико-химических свойств, что позволяет их использовать для получения различных магнитных, люминесцентных, сорбционных и других материалов [1,2]. Характер этих свойств зависит от различных факторов, таких как лигандное окружение металла, строение комплекса, упаковка. На интенсивность люминесценции ионов лантанидов большое влияние оказывает наличие в их координационной сфере так называемых «лигандов-антенн», которые способствуют более эффективному переносу возбуждающей энергии к иону лантанида. В качестве «лигандов-антенн» могут выступать карбоксилатные лиганды с ароматическими заместителями: они способны к нескольким типам координации, что позволяет, варьируя условия синтеза, получать как моно-, так и полиядерные соединения различного строения; существует широкий круг заместителей при карбоксилатной группе, в том числе возможность использования дикарбоновых кислот; имеется возможность введения в состав карбоксилатных комплексов дополнительных анионных или нейтральных ароматических лигандов, что может усилить эффект сенсбилизации люминесценции лантаноида.

В настоящей работе нами исследованы системы на основе 4-бифенилкарбонистой кислоты и лантанидов. Были разработаны методики синтеза координационного полимера $[\text{Eu}(\text{PhC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]_n$ (**1**), в котором ионы европия(III) связаны ароматическими карбоксилатными мостиками в полимерную цепочку (Рис. 1). Также с высоким выходом удалось получить серию аналогичных соединений $[\text{Ln}(\text{PhC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**1**), Gd (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**), Ho (**5**), Sm (**6**)) реакцией нитрата лантанида(III) с калиевой солью 4-бифенилкарбонистой кислоты.

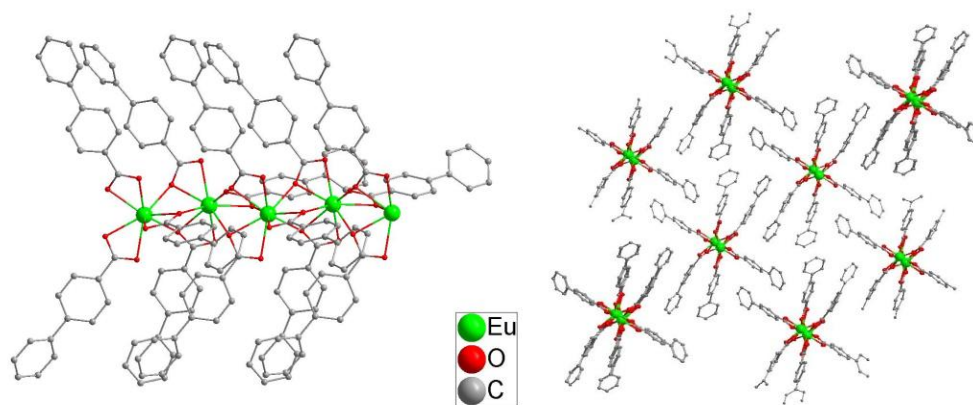


Рис. 1. Строение $[\text{Eu}(\text{PhC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]_n$ (**1**).

Для соединений **1-5** проведены исследования магнитных и люминесцентных свойств. В спектрах люминесценции соединений **1**, **3** и **4** проявляется металл-центрированная люминесценция европия(III), тербия(III) и диспрозия(III) соответственно. Соединение диспрозия (**4**) проявляет свойства одноядерного мономолекулярного магнетика (SIM).

[1] *Bünzli J. C. G., Eliseeva S. V.* Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chemical Science*. – 2013. – Т. 4. – №. 5. – С. 1939-1949.

[2] *Feltham H. L. C., Brooker S.* Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Т. 276. – С. 1-33.

9,10-ФЕНАНТРЕНДИИМИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Егорова Е.Н., Дружков Н.О., Абакумов Г.А.

ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия

ee@iomc.ras.ru

По разработанной оригинальной методике был синтезирован ряд фенантрендииминовых лигандов с различными (арил-арил-, арил-алкил- и алкил-алкильными) заместителями у атомов азота [1]. Установлено, что они способны образовывать металлокомплексы в трех различных редокс-состояниях: нейтральном, моновосстановленном (анион-радикальном) и дивосстановленном (дианионном) состояниях.

Совокупность донорно-акцепторных и стерических характеристик данного рода лигандов позволяет стабилизировать низковалентные производные металлов 14 группы, т.н. металлены – N- гетероциклические аналоги карбенов. Методом спектроскопии ЭПР исследовано присоединение к ним различных кислород-центрированных радикальных частиц. Кроме того показано, что полученные металлены способны выступать в качестве лигандов с образованием гетеробиметаллических комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-43-02351_p_поволжье_a)

[1] *Vladimir K. Cherkasov, Nikolay O. Druzhkov, Tatiana N. Kocherova, Andrey S. Shavyrin, Georgii K. Fukin.* N,N'-Disubstituted phenanthrene-9,10-diimines: synthesis and NMR spectroscopic study - *Tetrahedron*. 2012. V. 68. P. 1422-1426.

ТРОЙНЫЕ ФАЗЫ СИСТЕМЫ ТУЛИЙ-СЕРЕБРО-ОЛОВО: СОСТАВ, СТРУКТУРА, УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Ельняков Д.Д.¹, Тарелкин С.А.²

¹ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
химический факультет, Москва, Россия

² ФГБНУ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
Москва, Троицк, Россия

dmitriyelnyakov@rambler.ru

В последние три десятилетия наблюдается устойчивый интерес исследователей – физиков и химиков - к тройным фазам $RE_xT_yX_z$ (RE – редкоземельный элемент, T – d-металл, X – p-элемент), многие из которых проявляют необычные электрические, магнитные и транспортные свойства, перспективные с точки зрения создания на их основе новых материалов [1]. К их числу относятся и интерметаллиды, образующиеся в системах $RE-Ag-Sn$, которые в случае самых тяжёлых лантаноидов ($Er - Lu$) практически не изучены. Целью настоящей работы было уточнение состава и структуры тройных фаз $Tm_xAg_ySn_z$ и фазовых равновесий с их участием, а также установление возможности их перехода в магнитоупорядоченное состояние и определение температуры соответствующего превращения.

В результате систематического изучения сплавов заданного состава методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и рентгенофазового анализа было построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы $Tm-Ag-Sn$ при 873 К (рис. 1).

В ней подтверждено существование тройных фаз: $TmAgSn$ (τ_1) в виде её низкотемпературной (LT) модификации (тип $ZrNiAl$, $P-62m$, $Z=3$) и $TmAgSn_2$ (τ_2) (тип Cu_3Au , $Pm-3m$, $Z=1$), для которой были уточнены границы области гомогенности ($TmAg_{1-x}Sn_{2+x}$, где $0.04 \leq x \leq 0.24$) и установлена зависимость параметра элементарной ячейки от состава ($a = 4.4814 + 0.1836x \text{ \AA}$).

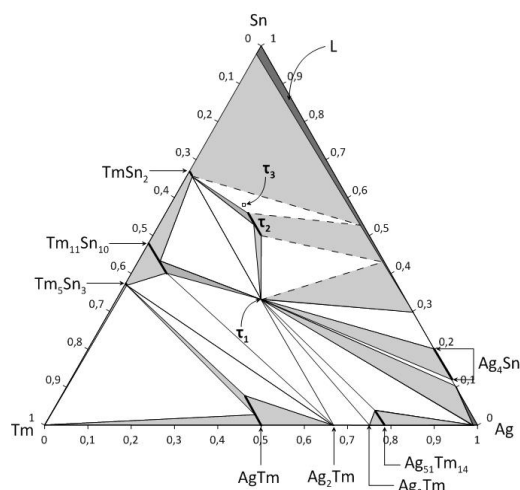


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий системы Tm-Ag-Sn при 873 К.

Также обнаружены две фазы, являющиеся при выбранной температуре метастабильными: высокотемпературная (LT) модификация интерметаллида TmAgSn (тип LiGaGe, $P6_3mc$, $Z=2$), присутствие которой в исследованных сплавах объясняется низкой скоростью полиморфного перехода $LT \rightarrow HT$ [2], и новая фаза $TmAg_{0.68}Sn_{2.32}$ (τ_3) (тип CuFePt₂, $P4/mmm$, $a = 4.369(1) \text{ \AA}$, $c = 4.906(1) \text{ \AA}$) (рис. 2).

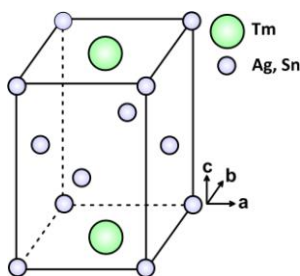


Рис. 2. Модель кристаллической структуры фазы $TmAg_{0.68}Sn_{2.32}$.

Кроме того, установлен структурный тип ($Ag_{51}Gd_{14}$, $P6/m$), определены параметры элементарной ячейки ($a=12.5924(6)$, $c=9.1939(5)$) и координаты атомов для двойного соединения $Ag_{51}Tm_{14}$.

Исследование температурных зависимостей удельного электрического сопротивления и удельной теплоёмкости стабильных при 873 К тройных фаз $Tm_xAg_ySn_z$ подтвердило, что LT-TmAgSn является антиферромагнетиком при $T < T_N \approx 4.2$ [3], а также не выявило свидетельств перехода в магнитоупорядоченное состояние для HT-TmAgSn и TmAgSn₂ вплоть до 1.78 К.

[1] Morosan E., Natelson D. // Adv. Mater. 2012. V. 24, P. 4896-4923.

[2] Elnyakov D. D., Kalmykov K. B., Pokholok K. V., Dunaev S. F. // Rus. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60, P. 1173-1178.

[3] Kaczorowski D., Szytula A //2014. V. 615, P. 1-3.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ КОМПОНЕНТОВ В ПРОТИВОТОЧНО-ЦИКЛИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ПОДАЧЕЙ ПИТАНИЯ

Ерастов А.А., Костянян А.Е.

Лаборатория химии и технологии экстракции ИОНХ РАН

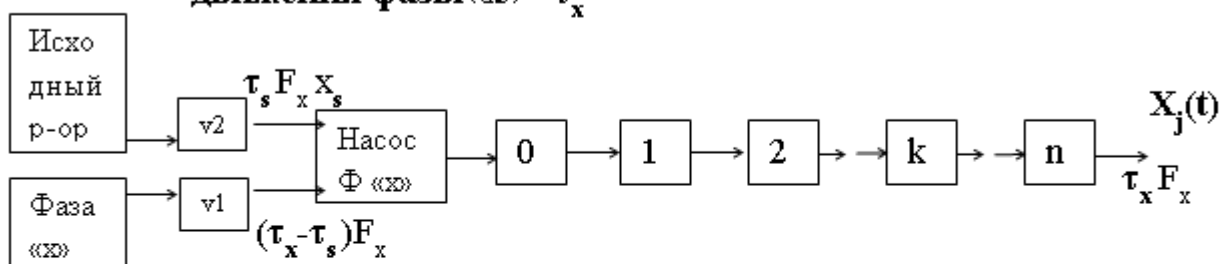
kost@igic.ras.ru

Разделение смесей на отдельные компоненты или выделение и очистка целевого компонента из смеси является одной из основных технологических операций в производствах химической, фармацевтической и других родственных отраслях промышленности. Особый интерес представляют противоточные циклические процессы разделения, которые можно осуществить в центробежных хроматографических аппаратах, представляющих собой каскад камер, расположенных на поверхности цилиндра или дисков, закрепленных на валу центрифуги или в системе последовательно соединенных многоступенчатых колонн. Эффективность в таких аппаратах составляет до нескольких сотен теоретических тарелок. Благодаря подвижности обеих фаз возможно огромное количество различных вариантов реализации циклических многоступенчатых процессов разделения.

Была предложена модифицированная модель равновесных ступеней, учитывающая два основных механизма, определяющих процессы разделения веществ в экстракции и жидкостной хроматографии без твердого носителя – осевое перемешивание и межфазный массообмен.

Каждый цикл противоточно-циклического процесса состоит из двух стадий: 1–стадия движения 1–ой фазы; 2 – стадия движения 2–ой фазы. В отличие от рассмотренных ранее процессов[1], в котором смесь компонентов вводится в аппарат только в первом цикле, в данном варианте[2] для повышения производительности смесь подается в начале каждого цикла. Схема противоточно-циклического процесса с периодической подачей разделяемой смеси приведена на рис. 1.

Первая стадия цикла: период подачи питания τ_s ; период движения фазы «х» - τ_x



Вторая стадия цикла: период движения фазы «у» - τ_y

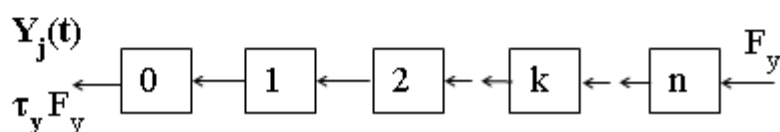


Рис 1. Схема процесса

Эксперименты проводили на четырехколоночной установке с использованием образцов, состоящих из кофеина, кумарина и аспирина. В качестве двухфазной системы растворителей использовали гексан – метанол – этилацетат – воду в соотношении 1:1:1:1. Сопоставление эксперимента и теории, показало хорошее согласие между ними.

[1] *А.Е. Костянян, А.А. Ерастов, В.В. Белова, А.И. Холькин* / Новые экстракционно-хроматографические процессы разделения органических и неорганических веществ // Химическая технология, №4, 2015 г. С. 239 – 245.

[2] *А.Е. Kostanyan, А.А. Erastov* / Steady state preparative multiple dual mode counter-current chromatography: Productivity and selectivity. Theory and experimental verification // J. of Chromatography A. – 2015. – V. 1406. P. – 118-128.

СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЕЙ И КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)

Ёров Х.Э.¹, Баранчиков А.Е.², Шекунова Т.О.¹

¹Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

khursandy@gmail.com

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) в трехвалентном состоянии находят широкое применение в различных высокотехнологичных отраслях, в первую очередь для создания люминесцентных материалов, сцинтилляторов для детектирования рентгеновского и гамма-излучения, биоматериалов и др. Ортофосфаты РЗЭ в других степенях окисления (+4) описаны только для церия, но даже они малоизучены, несмотря на то, что церий является одним из самых распространенных редкоземельных элементов. Кислые ортофосфаты Ce^{+4} склонны к существованию в виде аморфных соединений переменного состава, представляющих собой гелеобразные вещества. Несмотря на то, что давно известным фактом является образование гелей при смешении фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой, до настоящего времени не было известно, что гель также может быть получен с использованием неводных, в т.ч. апротонных растворителей.

Целью настоящей работы является получение и изучение структуры церийсодержащих фосфорнокислых гелей, полученных с использованием различных гелирующих агентов, а также получение и анализ физико-химических свойств аэрогелей и ксерогелей на основе фосфатов Ce^{+4} .

Для синтеза исходных церийсодержащих фосфатных лиогелей проводили растворение высокодисперсного диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор различных растворителей, в том числе воды, этанола, изопропанола, ацетона, ацетонитрила, диэтилового эфира, метил-*трет*-бутилового эфира, гексана и гептана. После формирования лиогелей проводили их старение в течение 2 недель при комнатной температуре. Сверхкритическую сушку в CO_2 и получение аэрогелей проводили после дополнительной замены растворителя.

Формирование гелей не наблюдали при использовании в качестве растворителей ацетонитрила и алканов (гексан, гептан). При использовании алифатических спиртов и

ацетона формирование геля происходит, однако в течение 3–4 дней он полностью разрушается, что мы связываем с окислением растворителя четырехвалентным церием в кислой среде (H_3PO_4). Монолитные гели были получены в воде и в простых эфирах (диэтиловый и метил-*трет*-бутиловый эфиры), которые были успешно высушены в СК CO_2 с получением соответствующих аэрогелей. Геометрическая плотность полученных АГ составила около $0,01 \text{ г/см}^3$. Рентгеновская дифракция полученных АГ показала наличие во всех случаях выраженного уширенного пика в области $7\text{--}8^\circ(2\theta)$, что может свидетельствовать о существовании в нем упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием $\sim 1,2 \text{ нм}$. Удельная площадь поверхности полученных АГ составляет около $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, в работе с использованием различных растворителей были впервые получены аэрогели на основе фосфатов Ce^{+4} , характеризующиеся низкой плотностью и высокой удельной площадью поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-8977.2016.3).

¹H ЯМР И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА АРИЛОКСИДОВ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

Жарков И.В., Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Черняк А.В.

Лаб. катализа полимеризационных процессов, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

igor.zharkov@phystech.edu

В докладе приведены экспериментальные и расчетные данные по гидролизу стерически затрудненных арилоксидов изобутилалюминия, которые являются алюминийорганическими соединениями, содержащими одновременно Al–O и Al–C связь. Реакция может идти по двум путям: через разрыв (i) Al–O, либо (ii) Al–C связи, как показано на Схеме 1:

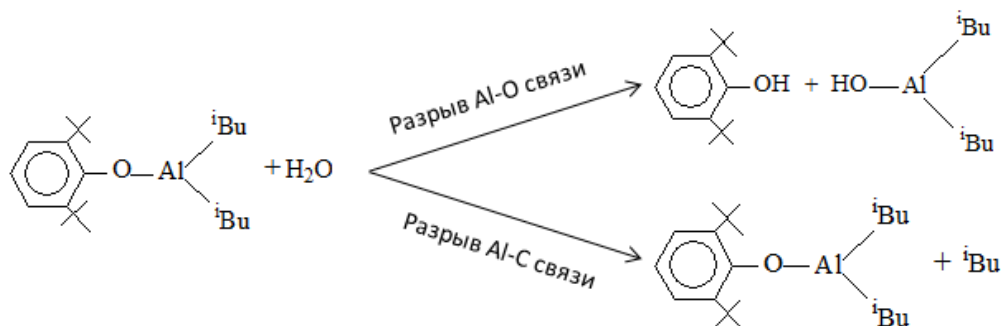


Схема 1. Возможные пути гидролиза арилоксида изобутилалюминия.

Исходя из того, что Al–O связь более прочная, чем Al–C, [1] можно ожидать, что гидролиз будет проходить по Al–C связи, с образованием гидроксида, из которого на последующих стадиях формируются изобутилалюмоксаны, содержащие арилокси группы. Ранее нами было показано, что и изобутилалюмоксаны [2], и арилоксиды изобутилалюминия [3] являются эффективными активаторами металлоценовых каталитических систем для полимеризации олефинов. Предполагается, что алюмоксаны, содержащие стерически объемные арилокси группы будут менее устойчивы к процессам ассоциации, характерным для таких веществ. Однако, как показали эксперименты, гидролиз арилоксидов идет по неожиданному маршруту – с разрывом более прочной Al–O связи.

Гидролиз осуществляли с использованием кристаллогидрата медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) или частиц водяного льда, диспергированных в толуоле при мольном отношении $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}=2$ по методикам, использованным нами ранее [2] для синтеза

изобутилалюмоксанов. Выбор мольного отношения определялся направленностью на получение арилоксидных алюмоксановых продуктов.

¹H ЯМР исследование продуктов гидролиза арилоксидов изобутилалюминия показало, что гидролиз мономерных арилоксидов диизобутилалюминия (2,6-^tBu₂-C₆H₃O)Al^tBu₂ и (2,6-^tBu₂-4-Me-C₆H₂O)Al^tBu₂ проходит селективно по связи Al-OAr с образованием фенола и полиизобутилалюмоксана. При мольных соотношениях Al/H₂O=2 образующийся фенол медленно реагирует с избыточным моноарилоксидом диизобутилалюминия с образованием диарилоксида изобутилалюминия. Показано, что димерный арилоксид [(2-^tBu-C₆H₄O)Al^tBu₂]₂ в аналогичных условиях не подвержен гидролизу.

Экспериментальные данные сопровождаются квантово-химическим расчетом. Методом DFT построен профиль поверхности потенциальной энергии гидролиза арилоксида ^tBu₂Al-O-(2,6-^tBu₂)Ar. Анализ переходных состояний, соответствующих прохождению гидролиза по связи Al-C и Al-O(Ar) показал, что энергетический барьер гидролиза по Al-C связи значительно выше, чем по Al-O (25.76 и 14.35 ккал/моль, соответственно), что подтверждает селективное прохождение гидролиза по Al-Oсвязи. Меньший барьер реакции обусловлен образованием водородной связи между протоном воды и кислородом арилокси фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты: № 13-03-01281-а, 15-03-02307-а).

[1] 28. Y.R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca, Raton, 2007.

[2] N.M. Bravaya, A.N. Panin, E.E. Faingol'd, S.L. Saratovskikh, O.N. Babkina, I.V. Zharkov, E.O. Perepelitsina, *Polym. Bull.*, 2016, 73, 473

[2] 20. E.E. Faingol'd, N.M. Bravaya, A.N. Panin, O.N. Babkina, S.L. Saratovskikh, V.I. Privalov *J.Appl.Polym.Sci.*, 2016, 133, 43276.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОПОРИСТОГО КАТОДА В ВОДОРОДЕ

Захарова Е.С.¹, Кучина И.Ю.¹, Полушин Н.И.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

elenazakharova93@gmail.com

Изучение системы тройных соединений $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ представляет собой практический и теоретический интерес, поскольку она широко используется в различных областях техники. В частности, в электровакуумных приборах в качестве материала для металлопористых катодов [1]. В данной работе были проведены исследования фазового состава исходной смеси карбонатов BaCO_3 , CaCO_3 и Al_2O_3 при нагреве в среде водорода.

Металлопористые катоды состоят из металлической губки тугоплавкого металла (W), которая пропитана соединениями активных материалов, таких как BaO , CaO , Al_2O_3 и др [2].

Повышение эффективности работы металлопористого катода возможно путем образования однородного оксида, образующегося при нагреве смеси карбонатов. Для изучения данной проблемы необходимо исследование фазового состава при изготовлении катода.

В качестве образца была использована смесь (BaCO_3 – 77,59 вес. долей, %, CaCO_3 – 6,35 вес. долей, %, Al_2O_3 – 16,06 вес. долей, %), которую нагревали в водороде. Исследование рентгенофазового анализа проводилось на ДРОН-3М.

Изготовление металлопористого катода состояло из нескольких этапов:

- нагрев до температуры 800 °С с выдержкой 60 мин;
- последующий нагрев до 1200 °С с выдержкой 60 мин;
- последующий нагрев до 1450 °С с выдержкой 120 мин;
- добавление порошка W и последующий нагрев до 1850 °С с выдержкой 4 мин.

В качестве образцов для исследования использовалась приближенная модель металлопористого катода, так как настоящие катоды на последнем этапе получают путем пропитывания вольфрамовой губки путём погружения её в расплав активного эмиссионного материала [3], в то время как в данном эксперименте вместо губки добавляется порошок вольфрама.

При температуре нагрева 800 °С, карбонат кальция частично разлагается, образуя тем самым оксид кальция, так же появляется новая фаза BaAl_2O_4 , фаза BaCO_3 сохраняется. При

температуре 1200 °С доподнительно с существующим фазам были определены $5 \text{ BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. При температуре 1450 °С происходит полное разложения карбонатов кальция и бария с образованием единственной фазы $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$. При температуре 1850 °С наблюдаются фазы W, $5 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ и $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$.

[1] Никонов Б.П. Оксидный катод. – М.: Энергия, 1979.

[2] Дюбуа Б.Ч., Королёв А.П. Современные эффективные катоды. // Электронная техника. – Сер.1. СВЧ – техника. – 2011, вып.1(508). – С. 5-24.

[3] Чистяков М.А., Подкопаева Н.Н., Коникова Р.А. Исследование структурно-фазовых превращений оксидных покрытий катода в процессе формирования и срока службы. // Электронная техника. Электровакуумные и газоразрядные приборы. – 1977. – №4. – С. 106-113.

БИЯДЕРНЫЕ *o*-СЕМИХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С МОСТИКОВЫМИ ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К.

Лаборатория химии элементоорганических соединений ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева,
Нижний Новгород, Россия

aaz@iomc.ras.ru

Интерес к бис-*o*-семихиноновым комплексам переходных металлов обусловлен, прежде всего, тем, что данные соединения являются сравнительно простыми моделями для исследования закономерностей внутримолекулярных магнитных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами металла и анион-радикальными лигандами [1]. С другой стороны, для *o*-семихиноновых комплексов таких металлов, как кобальт и марганец, наблюдается явление редокс-изомерии, то есть внутримолекулярного переноса электрона лиганд-металл, обуславливающее изменение электронных и структурных параметров комплекса под действием внешних факторов [2].

В рамках данной работы был осуществлен синтез новых биядерных бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта, в которых роль мостика между металлоцентрами выполняют бис-бидентатные иминопиридиновые лиганды с различными группировками между координационными узлами.



Все полученные соединения были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Результаты магнетохимических измерений показали, что комплексы характеризуются наличием

антиферромагнитных обменных взаимодействий трех типов: лиганд-металл, лиганд-лиганд и металл-металл. Установлено, что энергия обмена между атомами металла существенно зависит от длины группировки между координационными узлами мостикового лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00911 мол_а).

[1] Dei, A. Magnetic and spectral properties of paramagnetic metal-ion polyoxolene radical complexes // *Inorg. Chim. Acta* 1992. 198-200. P.813-822.

[2] Boskovic, C. Valence tautomerism in metal complexes: stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2014. 268. P.23-40.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

*Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А.,
Ерёменко И.Л.*

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН, Москва, Россия

kamphor@mail.ru

В основе большинства описанных в литературе комплексов 3d-металлов с анионами малоновой кислоты лежит так называемый бисхелатный фрагмент состава $M^{II}(Mal^{2-})_2$ (где Mal^{2-} – дианион малоновой кислоты), в котором два аниона кислоты координируются к атому переходного металла. Использование замещённых малоновых кислот приводит к расширению структурного разнообразия получаемых соединений.

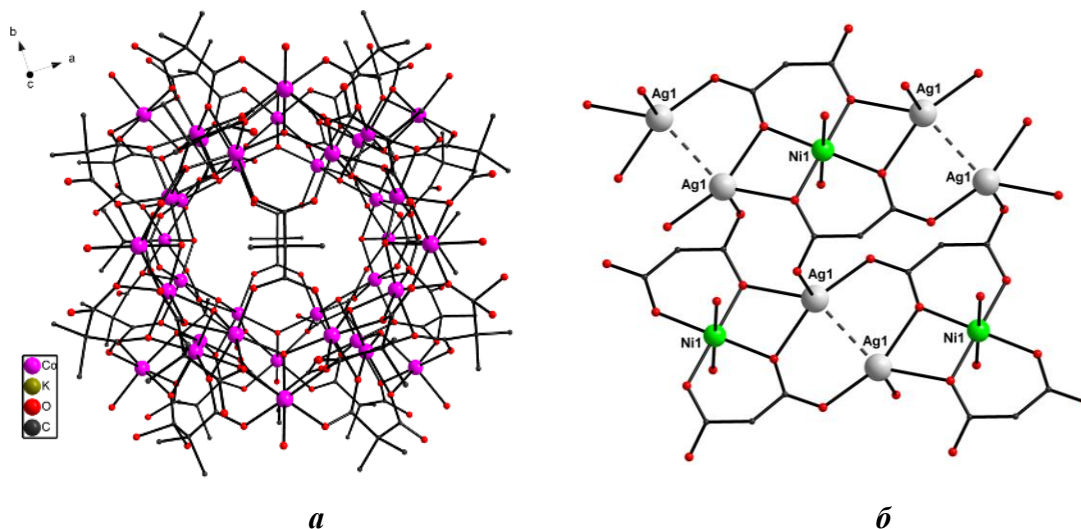


Рис. 1. Строение полианиона $\{Co^{II}_{36}\}$ (а) (атомы водорода не показаны);
строение металлоостова 36-ядерных соединений (б)

Нами получен ряд соединений кобальта(II) и никеля(II) с анионами замещённых малоновых кислот и однозарядными катионами различной природы – атомами щелочных металлов, серебра(I), катионом тетрабутиламмония [1-3]. Взаимодействием солей кобальта(II) и никеля(II) с диметилмалонатом калия или тетрабутиламмония могут быть получены комплексы, в основе строения которых лежит 36-ядерный гидроксомалонатный полианион $[M_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{20}(HMe_2Mal)_2(Me_2Mal)_{28}]^{6-}$ или $[M_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{20}(Me_2Mal)_{30}]^{8-}$ (M

= Co^{II} , Ni^{II}) (рис. 1.а) [1,2]. Если в системе $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-R}_2\text{mal}$ (где $\text{R}_2\text{mal}^{2-}$ – дианион диметилмалоновой ($\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$) или циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (Cbdc^{2-})) в качестве однозарядного катиона выступает атом серебра(I), то в получаемых соединениях структурообразующим фрагментом являются бисхелатные фрагменты с атомами никеля(II), характерные для соединений незамещённой малоновой кислоты (рис. 1.б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33-60179) и Президиума Российской академии наук.

[1] *Zorina E.N., Zauzolkova N.V., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Lermontov A.S. et al // Inorg. Chim. Acta. 2013, V. 396, С. 108.*

[2] *Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Изв.Ак.наук. Сер.хим. 2015, № 3, С. 636.*

[3] *Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Александров Е.В., Александров Г.Г., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Изв.Ак.наук. Сер.хим. 2016, № 3, С. 759.*

ФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ МЕДИ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КАНАЛАХ, КАК НОВЫЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ

Зыкин М.А.¹, Казин П.Е.²

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

mzykin@gmail.com

Мономолекулярные магниты, демонстрирующие свойства объемных магнитных материалов (в частности, способные сохранять макроскопическую намагниченность в течение определенного времени после снятия внешнего намагничивающего поля), магнитными центрами в которых, однако, выступают не магнитные домены, а единичные молекулы или ионы, рассматриваются в данный момент как перспективные материалы для спинтроники, а также для магнитных носителей информации сверхвысокой плотности [1]. Однако подавляющее большинство современных мономолекулярных магнитов представляет собой неустойчивые на воздухе комплексы ионов d- или f-элементов с объемными органическими лигандами. Предметом исследования в данной работе являются фосфаты со структурой апатита $M_{10}(PO_4)_6(CuO_2)_x(O_2)_y(OH)_{2-3x-2y}(O)_{x-\delta}$, ($M = Ca, Sr, Ba$; $x = 0-0,6$), в гексагональные каналы которых встроены линейные ионы $[O-Cu-O]^n$, формально замещающие гидроксид-ионы. Введение ионов меди в гексагональные каналы сопровождается появлением интенсивной окраски [2, 3], а также возникновением парамагнитного отклика, однако наличие медленной релаксации спина, характерное для мономолекулярных магнитов, в данных соединениях до сих пор исследовано не было.

В ходе работы получены и исследованы с точки зрения выявления свойств мономолекулярных магнитов фосфаты кальция, стронция и бария со структурой апатита, содержащие в гексагональных каналах ионы меди. Образцы были подвергнуты ряду дополнительных отжигов на воздухе, в токе аргона и в токе кислорода при различных температурах от 900 до 1200°C.

Согласно величине парамагнитного отклика, медь сосуществует в диамагнитном и парамагнитном состоянии во всех образцах, отожженных при различных условиях, однако отжиг в токе кислорода позволяет повысить долю парамагнитной меди, а отжиг в токе

аргона – диамагнитной, при этом температура отжига слабо влияет на соотношение количества диа- и парамагнитной меди. Методами дифракции рентгеновского излучения на монокристаллических и поликристаллических образцах, а также методами колебательной спектроскопии подтверждено, что медь встраивается в центр гексагональных каналов в виде линейных группировок [O-Cu-O], ориентированных вдоль оси канала, как в диамагнитном, так и в парамагнитном состоянии. Методами спектроскопии поглощения рентгеновского излучения около К-края меди и магнитометрии показано, что парамагнитной меди соответствует степень окисления +3, а диамагнитной +1.

Исследование зависимостей намагниченности образцов от внешнего магнитного поля при различных температурах показало, что для образцов характерна сильная магнитная анизотропия с большим отрицательным значением параметра расщепления в нулевом поле D , величина которого зависит от типа щелочноземельного катиона и растет в ряду барий-стронций-кальций.

Продемонстрировано наличие медленной релаксации спина для исследованных образцов. Показано, что для ионов меди, встроенных в апатитовую матрицу, характерно наличие интервала оптимальных внешних магнитных полей, в которых время релаксации намагниченности максимально. Из результатов измерений магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле при различных температурах установлена высота энергетического барьера перемагничивания, которая коррелирует с величиной параметра D и составляет 31, 48 и 71 см⁻¹ для бариевого, стронциевого и кальциевого фосфата соответственно, при этом высота энергетического барьера не зависит от концентрации магнитных ионов, однако разбавление позволяет существенно повысить максимальное время релаксации намагниченности за счет подавления процессов туннелирования. Максимальное достигнутое время релаксации в исследованных образцах составило величину порядка 0,3 с.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 14-03-00643.

[1] *D. Gatteschi, R. Sessoli. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials// Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Т. 42. № 3. С. 268-297.*

[2] *P. Kazin, A. Karpov, M. Jansen, J. Nuss, Y. Tretyakov. Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels// Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, Т. 629, № 2. С. 344-352.*

[3] *A.S. Karpov, J. Nuss, M. Jansen, P.E. Kazin, Y.D. Tretyakov. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels// Solid State Sci. 2003, Т. 5, № 9. С. 1277-1283.*

РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭКСТРАКТИВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Иванов И.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

garikkoms@gmail.com

Разделение смесей – неотъемлемая часть многих технологий в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической и др. отраслях промышленности. В большинстве случаев жидкие и газовые смеси разделяют дистилляцией. В последнее время, для разделения смесей с низкими коэффициентами относительной летучести (α), а так же азеотропных смесей, широкое распространение получают специальные методы дистилляции, основанные на введении в систему третьего вещества – растворителя (РА), который, влияя на статику и кинетику процесса дистилляции, позволяет сократить капитальные и эксплуатационные затраты на разделение.

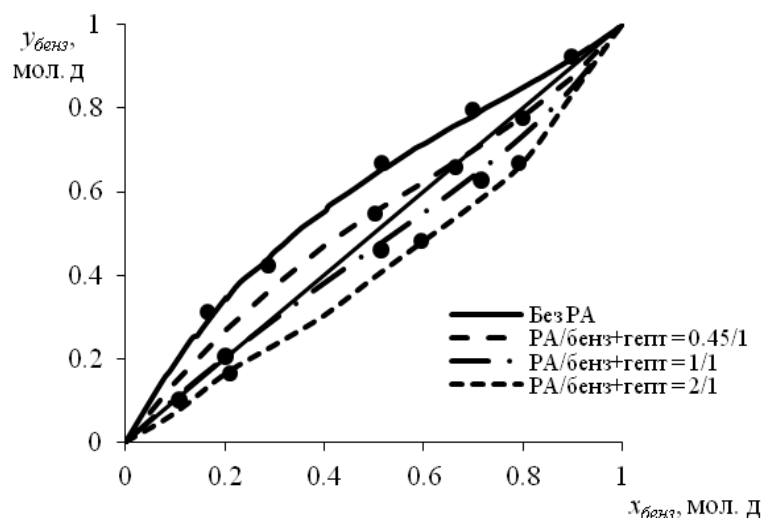


Рис. 1. Равновесие жидкость пар в системе бензол – гептан в присутствии N-МП:

точки – эксперимент, линии – расчет по NRTL

На примере разделения модельной смеси бензол – гептан было экспериментально исследовано влияние растворителя N-метилпирролидона (N-МП) на статику и кинетику процесса экстрактивной дистилляции. На рис.1 показано влияние растворителя на статику процесса. По мере добавления к бинарной смеси бензол – гептан растворителя существенно изменяется фазовый портрет разделяемой системы: происходит инверсия летучестей таким образом, что при определенных концентрациях растворителя гептан становится более летучим по отношению к бензолу во всем диапазоне концентраций. Так, например, при

$x_{бенз} = 0.4$ в отсутствие растворителя $\alpha = 2$, при добавлении растворителя в соотношении $P/бенз + гент = 2/1$ - $\alpha = 0.6$.

На рис. 2 показано влияние растворителя на кинетику процесса экстрактивной дистилляции. На графике построена зависимость отношения высот единицы переноса (h'_x - высота единицы переноса в жидкости в присутствии растворителя, h_x - высота единицы переноса без растворителя) от соотношения потоков жидкости (L - расход флегмы, S - расход растворителя) при простой и экстрактивной дистилляции. На графике можно выделить три области. Первая область – область низких расходов жидкости, в которой преобладает массопередача путем молекулярной диффузии, характеризуется ухудшением переноса вещества, вследствие снижения коэффициента диффузии и увеличения вязкости жидкой фазы при добавлении в нее растворителя. Вторая область – область средних расходов жидкости - переходная, в которой начинает возрастать доля конвективного массопереноса, выражающаяся в существенной интенсификации переноса вещества по сравнению с простой дистилляцией. И наконец, в третьей области достигается режим движения фаз близкий к автомодальному, благодаря чему h'_x/h_x достигает своего минимального значения равного 0.472

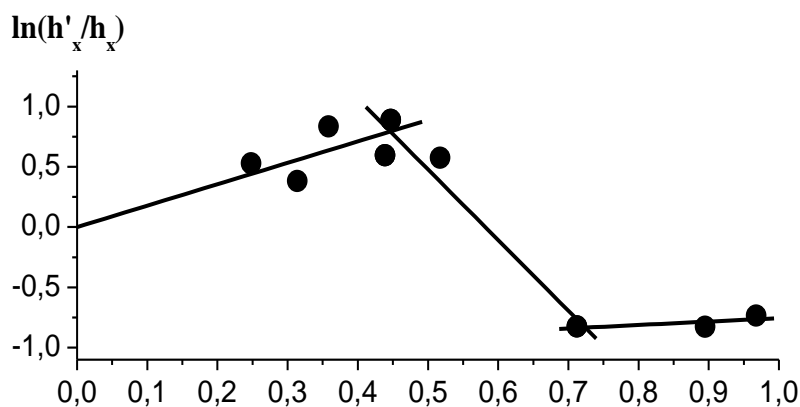


Рис. 2. Влиянии растворителя на кинетику экстрактивной дистилляции: точки – эксперимент, линии – расчет по NRTL

Добавление растворителя к разделяемой системе приводит к изменению движущей силы процесса дистилляции, повышает вязкость жидкости, снижает коэффициент диффузии, затрудняя диффузионный массоперенос. Большие добавки растворителя способствуют турбулизации жидкостного потока, за счет чего происходит существенная интенсификация конвективного массопереноса.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В МЕМБРАННОМ ЭКСТРАКТОРЕ

*Изюмова К.В.*¹, *Кутаев Г.Г.*², *Тычинин Д.И.*², *Муратова Г.А.*²,
*Рамазанова М.А.*², *Заходяева Ю.А.*³

¹ФГБОУ ВО Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

²ФГБОУ ВО Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ),
Москва, Россия

³ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия

krustuna09@bk.ru

Молочная кислота находит широкое применение в различных областях – в пищевой промышленности, для получения лекарственных средств и др. Производство молочной кислоты основано на технологии микробиологического синтеза, при этом для ее выделения и очистки используют такие методы, как осаждение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, диализ, электродиализ, ионный обмен, дистилляцию [1, 2]. В качестве альтернативного подхода к отделению молочной кислоты от продуктов ферментации, а также последующей ее очистки, предлагаются экстракционные методы [3, 4]. В этом случае чаще всего используют нейтральные экстрагенты, высокомолекулярные алифатические амины и соли четвертичных аммониевых оснований. Однако, для получения молочной кислоты пищевого качества целесообразно отказаться от использования токсичных органических реагентов, в этой связи особую актуальность приобретает мембранная экстракция с использованием экологически безопасных систем на основе водорастворимых полимеров [5, 6].

В данной работе были определены возможности экстракционного извлечения молочной кислоты в двухфазной водно-полимерной системе полиэтиленоксид 1500 – сульфат натрия – вода в мембранном экстракторе с управляемой структурой потоков.

Выполнены исследования влияния режимов проведения процесса в аппарате на эффективность извлечения молочной кислоты в двухфазной водной системе. Анализ полученных данных показал, что в экспериментах достигалось примерно равновесное распределение извлекаемой кислоты в камерах, т.е. обеспечивалась эффективность близкая к теоретически возможной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-33-70048 «мол_a_мос».

- [1] *Wasewar K.L., Yawalkar A.A., Moulijn J.A., Pangarkar V.G.* Fermentation of glucose to lactic acid coupled with reactive extraction: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 5969–5982.
- [2] *Wasewar K.L., Pangarkar V.G., Heesink A.B. M., Versteeg G.F.* Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid by reactive extraction // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 3385–3393.
- [3] *Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V., et al.* The extraction of lactic acid from technological (concentrated) solutions // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2010. V. 44. No. 5. P. 805–808.
- [4] *Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V. and Khol'kin A.I.* Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2011. V. 45. No. 5. P. 739–743.
- [5] *Hatti-Kaul R.* Aqueous two-phase systems: review // *Molecular Biotechnology.* 2001. V. 19. P. 269–276.
- [6] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Вошкин А.А., Шкинев В.М.* Экстракция сульфосалициловой кислоты в мембранном экстракторе // «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности»: матер. VII Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева. Москва. 2015. С. 53–55.

РОЛЬ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ЖЕЛЕЗА (III)

Иканина Е.В., Марков В.Ф.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина

ikael@yandex.ru

Среди способов переработки сырья в металлургической отрасли все большее применение находит выщелачивание – гидрохимический способ, сопровождающийся образованием растворов сложного состава. После его проведения необходимо разделить металлы, содержащиеся в растворах. Для успешного выполнения этой задачи необходимо знать точный состав полученных растворов. Так как железо относится к широко распространенным элементам, в гидрометаллургии практически всегда приходится сталкиваться с проблемой аналитического определения железа в присутствии других металлов. Благодаря электронной конфигурации $3d^6$ железо является активным комплексообразователем с координационным числом от 1 до 6, что вносит дополнительные сложности в проведение анализа.

Широкое распространение получил спектрофотометрический метод определения железа в растворах. Слабая сторона метода – это зависимость точности от условий проведения: температуры, концентрации, смещения ионных равновесий. Лигандный состав анализируемого раствора имеет большое значение, так как от состава зависят процессы комплексообразования железа, следовательно, и оптические свойства раствора.

Нами разработана математическая модель для расчета ионных равновесий в растворах железа (III) с точностью $\varepsilon = 0.005$, особенность которой – учет всех возможных реакций, а также ионов, обеспечивающих изменение pH раствора. Модель позволяет прогнозировать комплексообразование железа (III) в растворах выщелачивания с высокой степенью надежности, а также необходимые вариации состава растворов для целенаправленного изменения комплексных форм.

С помощью модели выполнен расчет распределения железа (III) по ионным формам в растворах различного состава, и опытным путем исследована зависимость оптических свойств растворов от комплексообразования. Установлено, преобладание каких ионных форм оказывает наибольшее влияние на оптические свойства.

В качестве примера на рис. 1 представлена рассчитанная долевая концентрация моносульфатного комплекса железа (III) α и определенная из опыта оптическая плотность D при $\lambda = 500$ нм в зависимости от pH 0.01 М раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

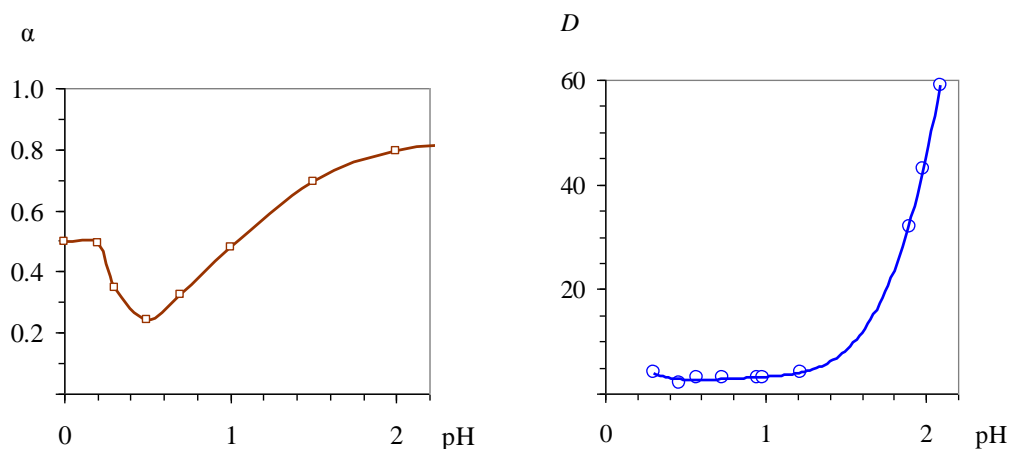


Рис. 1. Зависимость долевой концентрации FeSO_4^+ α и оптической плотности D от pH 0.01 М раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Согласно рис. 1, при $\text{pH} > 1.4$ комплекс FeSO_4^+ становится преобладающим ($\alpha \geq 0.7$), что приводит к скачкообразному росту оптической плотности D .

Результаты исследований показывают, что использование разработанной математической модели ионных равновесий железа (III) позволяет по минимуму экспериментальных данных определить оптимальные условия для проведения спектрофотометрического анализа и повысить точность анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, СП-622.2015.1.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ БИОМАССОЙ БАКТЕРИЙ И ЦИАНОБАКТЕРИЙ

Ильин В.А.^{1,2}, Сафонов А.В.¹, Герман К.Э.^{1,2}, Тарасов В.П.²

¹ Лаборатория химии технеция, ИФХЭ РАН

² Лаборатория физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений, ИОНХ РАН

docktorvrach@mail.ru

Попадание техногенных металлов в окружающую среду в результате аварийных выбросов и неправильного хранения отходов радиохимических и горнодобывающих производств приводит к их включению в биогеохимические циклы и миграции в пищевых цепях. Наиболее токсичными являются радиоактивные долгоживущие изотопы урана, технеция в высших степенях окисления. Организмами, оказывающими влияние за миграцию металлов, являются распространенные представители водных экосистем - одноклеточные бактерии и цианобактерии (сине-зелёные водоросли), которые за счет различных механизмов биологической (биовосстановления ферментами клетки, биоаккумуляции) и физико-химической природы (биоосаждения с продуктами метаболизма, биосорбции на клетке, биогенного превращения минерального состава пород) способны приводить к их иммобилизации.

Целью данной работы является изучение физико-химических параметров биосорбции и биоаккумуляции урана и технеция (и его аналога рения), а также хрома и лантана клетками бактерий и сине-зеленых водорослей.

В работе использованы чистые культуры микроорганизмов, выделенных из загрязненных нитратами и металлами подземных вод в районе хранилища Б-2 АО «СХК» и водоносных горизонтов водоема Б-9 ПО «Маяк». Для определения валентного состояния и формы биогенных соединений металлов используется широкий круг современных физико-химических методов: ЯМР, рентгеновская дифракция, радиоспектрометрия, электронная микроскопия с элементным анализом, нейтронно-активационный анализ.

Проведена оценка коэффициента распределения и сорбционной емкости биомассы по отношению к металлам с разными степенями окисления. Установлено, что при нейтральных значениях рН за счет химических сорбционных процессов биомассой бактерий из раствора может быть извлечено до 50% урана, лантана, при этом вклад химической адсорбции на

клеточной стенке технеция и рения в виде анионов был минимальный. Для последних наблюдается извлечение только в условиях ростового эксперимента, то есть при активной деятельности ферментных систем клетки, приводящих к их восстановлению и активной аккумуляции внутрь клетки.

Методом ИК спектроскопии с Фурье преобразованием выявлены сдвиги пиков, характеризующие функциональные группы на поверхности клеточной стенки. Предположительно, основная роль в связывании металлов на поверхности клеток относится к карбоксильным и амидным группам.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ [Ir(cod)L] КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ МОСVD ПРОЦЕССОВ

Ильин И.Ю.¹, Викулова Е.С.¹, Караковская К.И.^{1,2}

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

² НГУ, Новосибирск, Россия

ilyin@niic.nsc.ru

За последние несколько десятилетий область применения Ir-содержащих пленочных покрытий была значительно расширена. В частности, иридиевые покрытия интересны в качестве слоев, защищающих углеродные материалы (графит, волокна и т.д.) от окисления [1], важных частей современных оптических элементов [2] и зародышевых или буферных слоев для ряда функциональных покрытий, таких как медь, диоксид гафния, алмаз, графен и другие [3]. Оксид иридия широко используется в качестве электрохимического слоя в электрохромных окнах [4], датчиках pH электродов [5] и медицинских электродах [6].

Среди способов получения пленочных покрытий, метод химического осаждения из паровой фазы (МОСVD – Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) и его модификации (Atomic Layer Deposition и другие) являются одними из наиболее предпочтительных методов для получения тугоплавких покрытий, таких как Ir, IrO₂ с требуемыми характеристиками [7]. В случае покрытий из благородных металлов особенно важно, что МОСVD характеризуется высоким коэффициентом использования исходного соединения (предшественника).

Изучение разнолигандных моноядерных комплексов иридия(I), как потенциальных прекурсоров для МОСVD, актуально по причине их высокой летучести и относительной синтетической доступности [7]. Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию влияния лиганда на структуру и термических свойств разнолигандных комплексов иридия(I) [Ir(cod)L] (cod – циклооктадиен-1,5, L = β -дикетонат R¹C(O)CHC(O)R²).

В результате работы синтезирован ряд комплексов с шестью β -дикетонатными лигандами (hfac **1**, tfac **2**, ptac **3**, btfac **4**, acac **5**, thd **6**) (рис 1). Соединения **3** и **4** получены впервые. Все комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии. С помощью термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии (МС) исследованы термические свойства соединений в конденсированной и газовой фазах (рис. 1). По данным ТГ построен

качественный ряд летучести: $L = \text{hfac } \mathbf{1} > \text{tfac } \mathbf{2} \approx \text{ptac } \mathbf{3} > \text{асас } \mathbf{5} > \text{thd } \mathbf{6} > \text{btfac } \mathbf{4}$. Для комплексов с $L = \text{hfac}$, асас , thd , ptac методом потока изменены температурные зависимости давления насыщенного пара, рассчитаны термодинамические параметры парообразования. Полученные данные хорошо соотносятся с результатами ТГ исследования. С помощью метода МС показано, что пары комплексов **1** и **6** характеризуются минимальной и максимальной относительной термической стабильностью, соответственно.

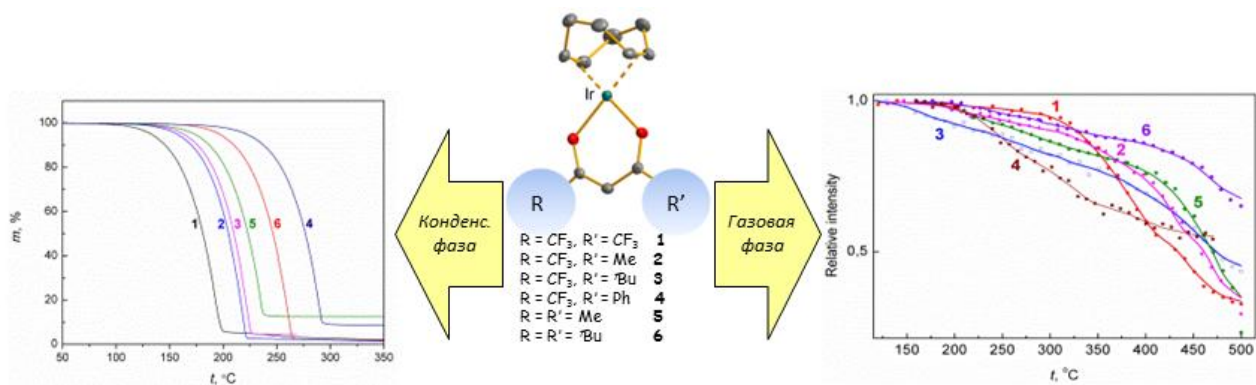


Рис. 1. Структура полученных комплексов и их термические свойства

В качестве предварительных экспериментов из $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{асас})]$ методом МOCVD в окислительной и восстановительной атмосферах получены металлические Ir покрытия на катодных и анодных полюсах электродов ЭКС. Образцы охарактеризованы методами энергодисперсионного и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии. Методами ЦВА и имметансметрии показано, что полученные покрытия обладают высокими значениями удельных ёмкости ($7.57\text{-}24.7 \text{ мкФ/мм}^2$) и ёмкости накопления заряда ($40.9\text{-}61.5 \text{ мКл/см}^2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение №14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080)

- [1] Baklanova N.I., Morozova N.B., Kriventsov V.V., Titov A.T. // Carbon. V.56. P. 243.
- [2] Jefimovs K., Vila-Comamala J., Pilvi T. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 264801.
- [3] Zeller P., Dänhardt S., Gsell S., Schreck M., Wintterlin J. // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 1475.
- [4] Wen R.T., Niklasson G.A., Granqvist C.G. // Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 2014. V. 120. P. 151.
- [5] Chung H.J., Sulkin M.S., Kim J.S., Rogers J.A. // Adv. Healthc. Mater. 2014. V. 3. P. 59.
- [6] Dias N.S., Carmo J.P., Mendes P.M. // Sensor. Actuat. A-Phys. 2010. V. 164. P. 28.
- [7] Vasilyev V.Y., Morozova N.B., Basova T.V., Igumenov I.K. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 32034.

НАНОРАЗМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ДЛЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Капаев Р.Р.¹, Новикова С.А.¹, Чеканников А.А.²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

kapayev_roman@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы получили широкое распространение в качестве носителей энергии. Однако литий неравномерно распределён в земной коре и не является распространённым элементом [1]. Натрий-ионные аккумуляторы могут послужить хорошей альтернативой литиевым аналогам в связи с распространённостью натриевых солей в природе и легкостью их добычи [1]. Среди материалов, пригодных в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов, следует отметить фосфат натрия-ванадия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) со структурой NASICON [2]. Структура соединения предполагает относительно высокую ионную проводимость, что может обеспечить большую ёмкость при высоких плотностях тока [2]. Уменьшение размера частиц материала будет способствовать возможности быстрой зарядки/разрядки аккумулятора. NVP имеет теоретическую ёмкость в 117.6 мАч/г и практически постоянный потенциал зарядки/разрядки в ~3.4 В относительно Na^+/Na , отвечающий переходу $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ [2]. Кроме того, NVP может использоваться в качестве основы для анодных материалов (переход $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ находится при ~1.5 В относительно Na^+/Na), что делает возможной разработку симметричных электрохимических элементов, более дешёвых за счёт упрощённого производственного цикла [2].

В данной работе мы представляем подход к синтезу наноразмерного композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, основанный на методе Печини. Метод прост в исполнении и позволяет получать частицы размером до 30 нм за счёт образования полимерной матрицы, препятствующей росту частиц при отжиге и являющейся источником углерода. Синтезированный композит был аттестован методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), КР-спектроскопии. Показано, что синтезированный $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в ромбоэдрической модификации структуры NASICON. Композит $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ состоит из частиц размером преимущественно от 30 до 100 нм и имеет удельную площадь поверхности 25 м²/г. Содержание углерода составило 8,7 масс. %. По данным КР-спектроскопии

углеродное покрытие является равномерным, хорошо сформированным и частично представлено структурой графита (sp^2 -углерод).

Полученный материал протестирован в качестве катодного материала для натрий-ионного аккумулятора в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов 2.7-3.8 В относительно Na^+/Na . Циклическая вольтамперометрия проведена в диапазоне потенциалов 2.6-3.9В. Кулоновская эффективность циклирования составляет 98–99%. Процесс заряда/разряда протекает в области потенциалов 3.36 – 3.40 В по двухфазному механизму, что подтверждается наличием ярко выраженных плато на зарядно-разрядных кривых, а также данными РФА. Материал, содержащий 8,7% углерода имел разрядную ёмкость 108 мАч/г при плотности тока 0.1 С, что соответствует внедрению-экстракции 2 ионов Na^+ на формульную единицу $Na_3V_2(PO_4)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-38-70042_мол_а_мос).

[1] *N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba*, Chem. Rev., 2014, 114 (23), 11636-82

[2] *Z. Jian, et al.*, Adv. Energy Mater., 2013, 3 (2): 156-60

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ Zn_2Ln КОМПЛЕКСОВ САНИОНОМ ПИВАЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-ФЕНИЛПИРИДИНОМ

*Кираев С.Р.¹, Николаевский С.А.¹, Ананьев И.В.², Кискин М.А.¹, Сидоров А.А.¹,
Еременко И.Л.¹*

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

skiraev@yandex.ru

Интерес к 3d-4fгетерометаллическим комплексам обусловлен возможностями получения функциональных систем, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, которые могут найти применение при получении люминесцентных и/или магнитных материалов, как на основе исходных комплексов, так и продуктов их разложения, т.н. гетерометаллических оксидов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств трехъядерных гетерометаллических комплексов состава $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$ ($Piv=O_2CCMe_3$, 2-PhPy=2-фенилпиридин, $Ln=Y, La-Nd, Sm-Yb$) (Рис. 1). Особый интерес к этим объектам вызван тем, что, меняя центральный ион металла, лантанида, можно получать соединения с различными физико-химическими свойствами (например, магнитными и/или фотофизическими), что обусловлено электронным строением иона лантанида. Получение ряда комплексов $\{Zn_2Ln\}$ позволяет исследовать влияние ионного радиуса на строение образующихся соединений и построить корреляции типа «структура-свойство». Целью данной работы является синтез серии трехъядерных комплексов $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$ ($Ln=Y, La-Nd, Sm-Yb$), изучение влияния 2-фенилпиридина на их структурные характеристики и кристаллические упаковки.

Нами были синтезированы и структурно охарактеризованы 12 новых координационных соединений. Определено, что комплексы с Sm(III) и Gd(III) претерпевают структурный фазовый переход (ф.п.) в температурном интервале 135–140К.

Несмотря на наличие фенильного заместителя в молекуле N-донорного лиганда, межмолекулярные стэкинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами 2-фенилпиридина присутствуют только в комплексах с La, Ce, Pr и Nd. Интересно, что по сравнению с другими соединениями, в этих комплексах углы между плоскостями

пиридинового цикла и ароматического заместителя равны для обоих терминальных лигандов и составляют 48° (Ln=La), 52° (Ln=Ce) и 52.5° (Ln=Pr, Nd). Следует отметить, что наличие/отсутствие подобных стэкинг-взаимодействий согласуется со значительными различиями кристаллической упаковки молекул комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-PhPy})_2]$ в зависимости от размера иона лантанида: так, кристаллы комплексов с меньшим радиусом иона лантанида (Y, Sm, Gd, Dy–Yb), не образующие стэкинг-взаимодействий, оказываются изоструктурными выше температуры ф.п.(пр.гр. $P2_1/c$). В то же время, изоструктурные кристаллы комплексов Ce, Pr и Nd характеризуются формально менее симметричной упаковкой (пр.гр. $P\bar{1}$), а молекула комплекса лантана в кристалле оказывается в частном положении на оси второго порядка (пр.гр. $C2/c$).

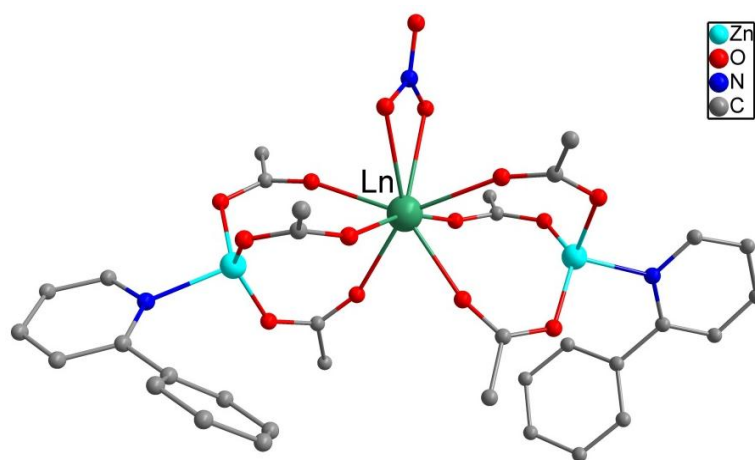


Рис. 1. Структура комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-phPy})_2]$ (метильные заместители в Piv и атомы водорода не показаны).

Для координационных соединений с Ln=Eu, Tb проведены предварительные исследования фотолюминесцентных свойств. Обнаружено, что канал переноса энергии с лиганда на металл менее эффективен, чем напрямую в полосы редкоземельного иона, причем, оба, и Eu и Tb, демонстрируют практически одинаковую интенсивность фотолюминесценции. Понижение температуры ниже точки фазового перехода не приводит к значимым изменениям в спектрах люминесценции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00176.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНИДОВ И ИТТРИЯ $R\text{MnO}_3$

Кирдянкин Д.И., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В.

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

kird.den@rambler.ru

Гексагональные манганиты (пр.гр. $R\text{b}_3\text{cm}$) известны только для редкоземельных элементов иттриевой подгруппы (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Структура гексагональных манганитов (пр. гр. $R\text{b}_3\text{cm}$) может быть представлена в виде чередующихся слоев тригональных бипирамид $\{\text{MnO}_5\}$, соединенных общими вершинами, и слоев катионов R^{3+} . Особенности их магнитного поведения основаны на специфической природе сильного взаимодействия между $3d$ -электронами Mn^{3+} и $4f$ -электронами Ln^{3+} . Эти соединения являются сегнетоэлектриками с высокими (в районе 800 К) температурами Кюри; при низких температурах (в районе 80 К) имеет место упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} [1].

Данная работа посвящена получению гексагональных манганитов $R\text{MnO}_3$ и изучению их магнитных свойств. Прекурсорами для манганитов служили цимантренкарбоксилатные комплексы с соотношением ионов металлов, равным 1:1. Термолиз прекурсоров проводили в печи сопротивления на воздухе. Подбор температуры и времени отжига проводился эмпирическим путем; по результатам РФА, были оптимизированы условия получения целевых фаз (1100 °С, 16 ч). Термолиз при более низких температурах приводил к появлению примеси орторомбической фазы, а при температурах ниже 700 °С формирование кристаллического продукта не было отмечено. Следует отметить, что получить индивидуальный гексагональный HoMnO_3 удалось только после четырех отжигов при 1118 °С (по 48 ч).

РФА продуктов термического разложения цимантренкарбоксилатных комплексов проведен на Bruker D8 ADVANCE X-Ray Diffractometer (CuK_α , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, в геометрии на отражение). Содержание фаз определено уточнением по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS [2] и cif-файлами из базы PDF-2012. Измерения магнитных свойств проводили на магнетометре PPMS-9 (Quantum Design). Были получены температурные ($T=2\text{-}300$ К, $H=500$ Э), и полевые ($T=4$ К, $H=-50000 - +50000$ Э) зависимости намагниченности (рис.).

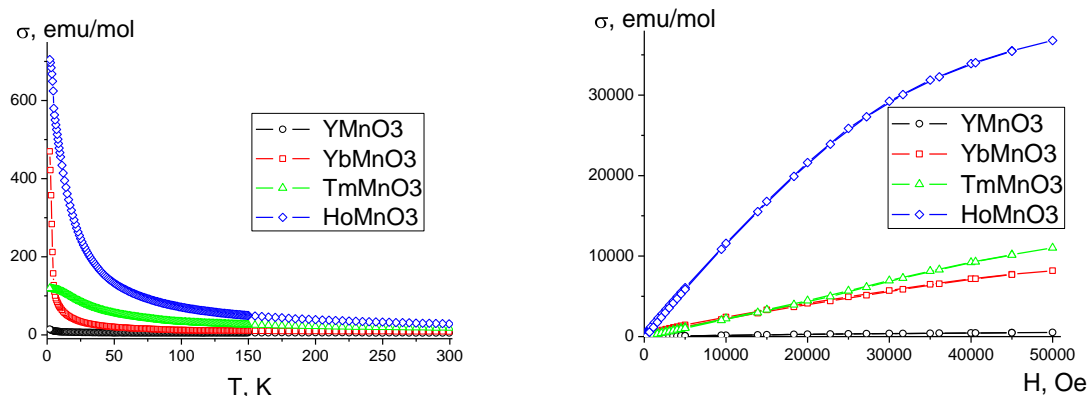


Рис. Температурная (слева) и полевая (справа) зависимости намагниченности

На кривых температурных зависимостей намагниченности четко отмечается только одна аномалия, связанная с антиферромагнитным взаимодействием в подрешетке R^{3+} ($T_N \approx 4.5$ К), кроме Y^{3+} . Аппроксимация зависимости $1/\chi(T)$ по закону Кюри-Вейса $\chi(T) = C/(T-\theta)$ в интервале температур $T = 100-300$ К позволила определить значения эффективного магнитного момента (μ_{eff}) и парамагнитной температуры Кюри-Вейса (θ). Соотношение температур Кюри-Вейса и Нееля велико, что свидетельствует о существовании в $YbMnO_3$ и $TmMnO_3$, так называемых, геометрически фрустрированных систем. Экспериментальное значение эффективного момента при комнатной температуре близко к теоретическому. Парамагнитная температура Кюри-Вейса отрицательна, что свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий между магнитными ионами. В области температур 70-100 К наблюдаются искажения кривых намагниченности, что вызвано антиферромагнитным порядком в подрешетке Mn^{3+} . Для установления температуры магнитного перехода была исследована температурная зависимость производной обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi$). Для $HoMnO_3$ в силу экранирования более сильным магнитным ионом Ho^{3+} данный переход не найден. Что так же проявляется на полевой зависимости, где образец $HoMnO_3$ проявляет скошенный антиферромагнетизм, подобный ферримагнетизму.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 14-13-00938

[1] J. R. Sahu, A. Ghosh, A. Sundaresan, C.N.R. Rao. Multiferroic properties of $ErMnO_3$. Mat. Res. Bull. 2009. V.44. P. 2123–2126.

[2] AXS B. TOPAS. Karlsruhe, Germany, 2005.

МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ В ХИМИИ f-ЭЛЕМЕНТОВ: ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСОВ В НОВОМ ЛИГАНДНОМ ОКРУЖЕНИИ

Клементьева С.В.

Лаборатория органических производных непереходных металлов ИМХ РАН,
Нижний Новгород, Россия

sklementyeva_2010@mail.ru

Изучение реакционной способности комплексов f-элементов по отношению к различным малым молекулам является одним из интенсивно развивающихся направлений современной координационной химии. В работе представлены результаты исследования реакционной способности комплексов низковалентных лантаноидов по отношению к малым молекулам – окислителям. Установлено, что декаметиллантаноцены ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\text{THF})_2]$, Ln = Sm, Eu, Yb) реагируют с диоксидом серы с образованием смеси сульфидных и дитионитных комплексов, тогда как восстановление производных тиодиммида приводит количественно к комплексам с анион-радикальными лигандами.

Показано, что при взаимодействии комплексов европия(II) и иттербия(II) на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена $[\text{dpp-bianLn}(\text{dme})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) с элементарной серой, закисью азота и диоксидом серы происходит последовательное окисление дииминового лиганда с образованием на первой стадии бислигандных комплексов состава $[(\text{dpp-bian})_2\text{Ln}(\text{dme})]$ и элиминированием свободного аценафтен-1,2-диимина в нейтральной форме при добавлении второго эквивалента реагента-окислителя.

Изучено взаимодействие $[\text{dpp-bianLn}(\text{dme})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}$) с ацетиленовыми углеводородами. Установлено, что незамещенный ацетилен в обоих случаях протонирует dpp-bian лиганд до соответствующего диамина, тогда как в реакциях с фенилацетиленом наблюдается образование гетеролигандных ацетиленидных комплексов.

Предложен новый подход к получению молекулярных комплексов лантаноидов с «неорганическими» лигандами, основанный на взаимодействии оксида декаметилсамароцена $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-O})$ с соответствующими кислотными оксидами и родственными соединениями. В рамках данного метода синтезированы карбонатный, тиокарбонатные, сульфитный, сульфатный и перренатный комплексы самария. Этот подход был также распространен на органический ангидрид и получен бензоатный комплекс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00465 мол_а) и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (СП-201.2016.1).

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ОКСОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Клюкин И.Н.¹, Жданов А.П.¹, Жижин К.Ю.¹

Лаборатория легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

klukinil@gmail.com

Данная работа посвящена разработке новых подходов к получению бионеорганических систем на основе производных кластерных анионов с экзо-полиэдрической связью бор-кислород, а также исследованию их физико-химических свойств. Оксониевые производные клозо-декаборатного аниона активно исследуются в последнее время [1-4]. Особый интерес представляют производные со степенью замещения больше 1 [5-7]. В литературе описаны дизамещенные оксониевые производные, соединения с более высокой степенью замещения неизвестны. Для получения подобных производных предложено множество подходов [7,8]. В качестве индуктора могут использоваться кислоты Льюиса, органические и неорганические кислоты, карбокатионы [9,10]. Однако все они имеют ряд недостатков: низкая региоселективность, а также сложность экспериментального оформления.

В ходе выполнения работы нами предложены новые методы синтеза оксониевых производных, основанные на взаимодействии клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с циклическими эфирами в присутствии CF_3SO_3H [11].

Общая схема получения оксониевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ ($R' = CH_2CH_2$, $R'' = OCH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3) в присутствии 2 эквивалентов индуктора включает несколько последовательных стадий. На первой стадии образуется клозо-декаборат общей формулы $[B_{10}H_{12}]^0$, где. В соответствии механизму EINS (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение) следующая стадия должна включать отщепление молекулы H_2 и образование интермедиата $[B_{10}H_{10}]^0$. Данный интермедиат очень реакционноспособен, из-за наличия вакантной орбитали на одном из атомов бора, и немедленно реагирует с молекулой циклического эфира с образованием $[B_{10}H_{10}OR'R'']^0$. Затем происходит еще одна стадия отщепления молекулы H_2 , образуется интермедиат $[B_{10}H_8OR'R'']^0$, который затем немедленно превращается в производное общего вида $[2,7-B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ ($R' = CH_2CH_2$, $R'' = OCH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3)

Общая схема получения дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 14-03-00864, 16-33-00714 мол_а.

1. Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. Suppl.1. pp.S68-S104.
2. Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2003. Т.48. №7. с.1102-1109;
3. К. Yu. Zhizhin, A. P. Zhdanov, and N. T. Kuznetsov. // Russ. J. Inorg. Chem, 2010, Vol. 55, No. 14, pp. 2089–2127.
4. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова и Н.Т. Кузнецов // Журн.неорг.хим. 2005. №50. С.243;
5. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Н.А. Вотинова, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова и Н.Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2004. №49. С.221;
6. К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, М.В. Лисовский, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорг. хим. 2002. Т.47. №8. С.1279-94;
7. И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2013. №12. С.1559;
8. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.Ю. Матвеев, В.В. Дроздова, Н.А. Вотинова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим.. 2003. Т.48. №5. С.760-764;
9. В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов. // Коорд. хим. 2001. Т.27. №9. С.622-624;
10. К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорг. хим. 2002. Т.47. №3. С.401-403;
11. I.N.Klyukin, A.S.Kubasov, I.P. Limarev, A.P.Zhdanov, E.Yu.Matveev, I.N. Polyakova, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov // Polyhedron 2015, 101, 215–222

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОРФА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Козлова В.А.^{1,2}, Симакина Я.И.¹

¹Лаборатория инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН, Москва,
Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Viktoria29-05@mail.ru

Россия занимает одно из первых мест в мире по заболоченности территорий и запасам торфа. Долгое время торф использовали только в качестве топлива, позже стало известно, что он имеет много полезных свойств, использование которых откроет новые перспективы в практическом применении (медицина, сельское хозяйство, экология и др.). Считается также, что торф – это природный фильтр, который задерживает вещества, в т.ч. и вредные, такие как тяжелые металлы или антибиотики. Поэтому охрана торфяных залежей и восстановление болот – первоочередная задача и цель работы – это получение новых данных по элементному составу верхового торфа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Торф до сих пор остается одним из интересных природных объектов аналитической химии. Прежде всего, это сложная и неоднородная по химическому составу, свойствам и агрегатному состоянию система. Несмотря на большую потребность в неорганическом анализе торфа, точных данных практически нет. Иногда для единичных исследований в научных центрах применяют высокочувствительные методы. В лабораториях же массового анализа до сих пор применяют длительные, трудоемкие и энергозатратные химические методы "мокрого химического" анализа. Все имеющиеся методики разработаны в 50-60-х годах XX века для анализа почвы и грунтов, что часто не отвечает требованиям анализа торфа. Известные приемы анализа торфа физическими методами в большинстве – полуколичественные. На наш взгляд, необходимо обратить больше внимания на специфическую физическую структуру торфа.

Образцы торфа отобраны в 2015 г. на верховом болоте заказника "Журавлиная Родина" (север Московской области) (рис. 1) с поверхности (мох, 0-15 см) и с глубины (торф, 15-25 см) [1].

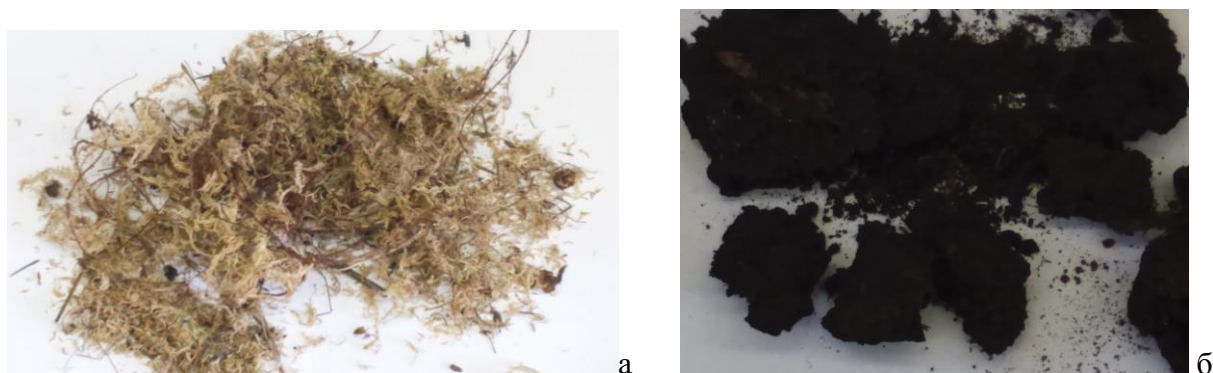


Рис. 1. Мох (а) и торф (б) с болота Журавлиная Родина

Для высушивания и сжигания торфа использовали печь двухкамерную программируемую серии ПДП-Lab (ТУ 3443-032-39681863-2015) производства ООО "НПП "Томьаналит" г. Томск, РФ. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) "Varian 720-ES" ("Agilent Technologies, Inc." США), с аксиальным наблюдением плазмы. Полученные данные обрабатывали с помощью программы "ICP Expert II". *Методика анализа.* Отбирали 5 г. воздушно-сухого торфа, помещали в кварцевые стаканы и определяли содержание гигроскопической влаги и зольность образца. Затем сухой торф разлагали в смеси азотной и соляной кислот. Переносили полученный раствор в колбу вместимостью 50 см³, доводили до метки бидистиллированной водой. Затем отбирали аликвоту и анализировали на приборе. Некоторые результаты представлены в таблице. Влажность составила 9,6 %, зольность – 19,1 %.

Таблица. Элементный состав озоленной части торфа (n=4; P=0.95)

Определяемый элемент	Найдено, %	S _r
Mn	0.0004±0.00002	0.03
Pb	0.00028±0.00016	0.39
S	0.029±0.01	0.25
Sr	0.00860±0.00001	0.001
Al	0.112±0.006	0.04
Ca	0.152±0.011	0.05
Cr	0.00016±0.00004	0.25
Cu	0.00016±0.0001	0.4
Fe	0.074±0.006	0.06
K	0.011	0

Выводы: Получены новые экспериментальные данные торфа заказника Журавлиная Родина. Предложенный способ позволяет точно определить малые содержания элементов.

[1] Гринченко О.С. Официальный сайт государственного заказника "Журавлиная Родина".

<http://www.craneland.ru/>.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ В-ДИКЕТОНАТЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Колос А.В., Шаповалов С.С., Тихонова О.Г., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

2

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

ikolos2.0@gmail.com

Комплексы ферроценсодержащих β -дикетонатов с переходными металлами (Тб, Ду, Но) обладают свойствами молекулярных магнетиков [1]. Поэтому важно изучить влияние других металлсодержащих лигандов на свойства комплексов.

В результате взаимодействия с енолятом ацетилферроцена были получены 1-цимантренил-3-ферроценил-1,3-пропандион и 1- η^6 -бензилхромтрикарбонил-3-ферроценил-1,3-пропандион из метиловых эфиров соответствующих металлосодержащих кислот.

В результате взаимодействия полученного 1-цимантренил3-ферроценил-1,3-пропандиона с $(\text{CymRuCl}_2)_2$ в присутствии Cs_2CO_3 синтезирован новый гетерометаллический комплекс состава $\text{CymRuCl}[\text{CpMn}(\text{CO})_3\text{COCHCOFc}]$ (Схема 2). Комплекс имеет строение типа искаженной «трехногий табуретки», где рутений координирует η^6 -ареновый лиганд, атом хлора и два атома кислорода β -дикетоната. Также при кипячении полученного 1-цимантренил3-ферроценил-1,3-пропандиона с $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в EtOH был выделен 3-цимантренил-5-ферроценилпиразол (Схема 2).

Схема 2. Получение комплекса $\text{CymRuCl}[\text{CpMn}(\text{CO})_3\text{COCHCOFc}]$ и $\text{FcCCHCNHNCpMn}(\text{CO})_3$.

Авторы благодарны за финансовую поддержку ФАНО, РФФИ (грант РФФИ 16-03-16-03-00798) и Совету по грантам Президента Российской Федерации (грант Президента РФ МК-5105.2015.3).

[1] *P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin et al.* Dalton Transactions. 2016. in press.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЛЛАТА МАГНИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Кондратьева О.Н., Тюрин А.В., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

ol.kondratieva@gmail.com

Галлат магния принадлежит к группе соединений AB_2O_4 со структурой кубической шпинели. Известно, что $MgGa_2O_4$ является перспективным материалом для создания микроволновых подложек, резонаторов и фильтров [1]. Кроме того, на основе галлата и феррита магния могут быть получены пленочные структуры для устройств спинтроники [2]. Для корректного описания процессов, протекающих при кристаллизации пленочных структур, необходимы сведения о термодинамических параметрах $MgGa_2O_4$ в широком интервале температур. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению $C_p^0(T)$ $MgGa_2O_4$ методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии и определению температурных зависимостей термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Образец $MgGa_2O_4$ был получен по методике, описанной в [2]. Отсутствие примесей в образце контролировали рентгенографически с помощью дифрактометра Bruker Advance D 8. На дифрактограммах присутствуют только рефлексы, отвечающие $MgGa_2O_4$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 8.287 \text{ \AA}$), которые хорошо согласуются с данными [3].

Для изучения $C_p^0(T)$ $MgGa_2O_4$ в области 6.93–347.06 К использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ–3 (АОЗТ “Термис”). Теплоемкость в области высоких температур была изучена с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH 449 F1 Jupiter®. Экспериментальные данные $C_p^0(T)$ в области 6.93–347.06 К сглаживали с помощью уравнения:

$$C_p^0(T) = n \left[(1/3) \sum_{j=1}^3 a_j D(\Theta_j/T) + a_4 E(\Theta_E/T) \right]. \quad (1)$$

Экспериментальные данные $C_p^0(T)$ $MgGa_2O_4$, определенные методом ДСК в области 321.9–1201.9 К, были сглажены с помощью уравнения (2). Величины параметров определяли методом наименьших квадратов:

$$C_p^0(T) = 175.8395 - 56.4723 \times 10^{-5} T - 44.11053 \times 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

В качестве точки стыка ($T = 364$ К, рис. 1) была выбрана середина отрезка, на котором наблюдается минимальное расхождение кривых теплоемкости (значения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии отличаются на $0,002$ Дж К⁻¹ моль⁻¹, $0,1$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ (0,07%) и 28 Дж моль⁻¹ (0,11%), соответственно).

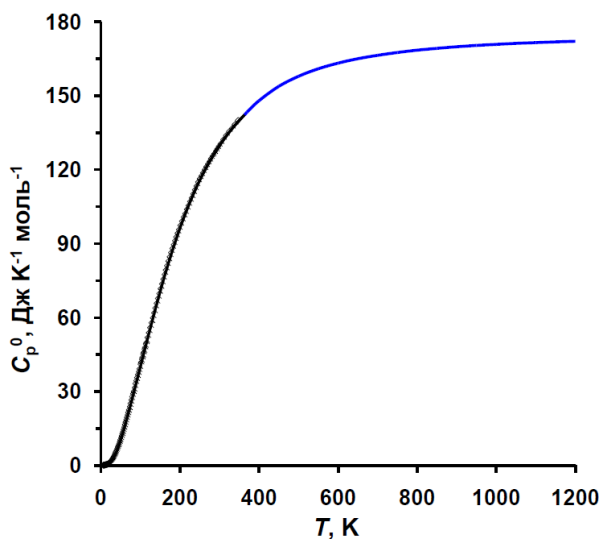


Рис. 1. Зависимость $C_p^0(T)$ $MgGa_2O_4$ в области 0–1200 К

Проведено согласование низко- и высокотемпературной ветвей теплоемкости. На основе полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические функции. Определено значение энергии Гиббса образования из простых веществ $\Delta_f G^0(298.15$ К).

Характеристическая температура Дебая галлата магния определена двумя способами 1) из экспериментальных данных по теплоемкости путем трансформирования зависимости $C_p^0(T)$ в зависимость $\Theta_D(T)$ по модели Дебая, и 2) из данных по кристаллической структуре и упругим константам вещества. Полученные значения удовлетворительно согласуются между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00933) с использованием научного оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

[1] Wu S., Xue J., Wang R. et al. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of spinel $MgGa_2O_4$ ceramic materials // J. Alloy. Compd. 2014. V. 585. P. 542.

[2] Нунан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки // Усп. хим. 2012. Т. 81. №. 5. С. 458.

[3] Ito T., Nakatsuka A., Maekawa H., Yoshiasa A. et al. Site Preference of Cations and Structural Variation in $MgAl_{2-x}Ga_xO_4$ ($0 \leq x \leq 2$) Spinel Solid Solution, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. P. 42.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА(I)
С АНИОНОМ $B_{12}H_{12}^{2-}$ И АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ L (L = *VIpy*, *O-PHEN*, *BPA*):
СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ**

Кочнева И.К., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

ИОНХ РАН, Москва

Ira.kochneva@gmail.com

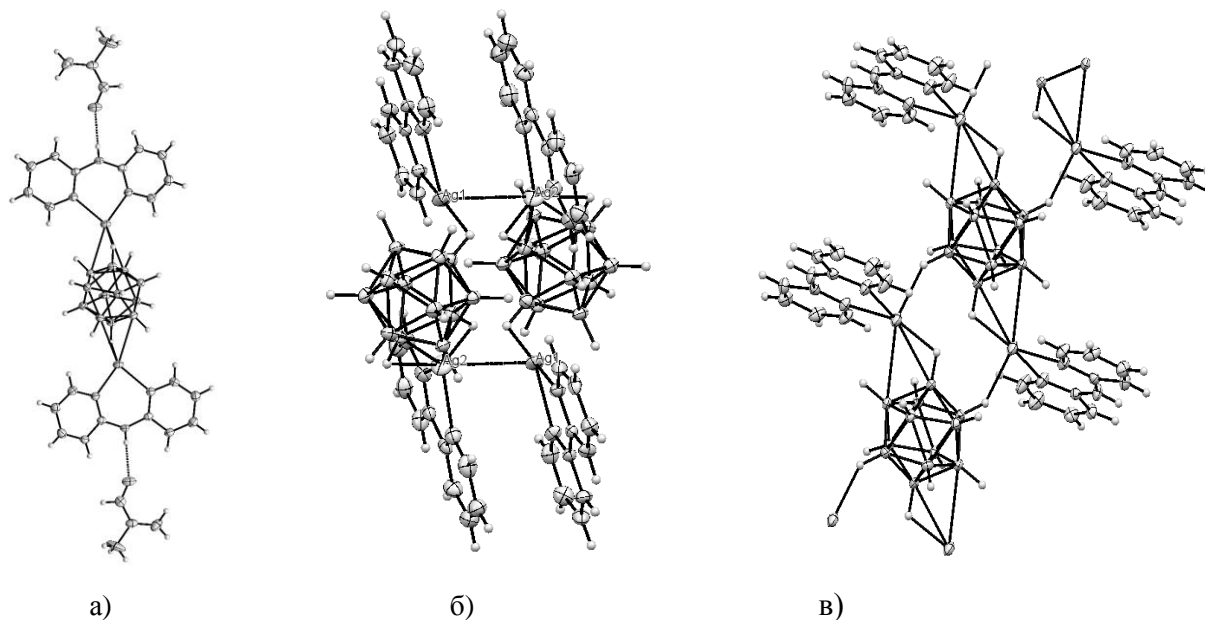
В результате систематического исследования процессов комплексообразования в системах $Ag^+/B_{12}H_{12}^{2-}/L/solv.$ (L = *bipy*, *bpa*, *phen*;) синтезировано и охарактеризовано, в том числе методом РСА, ряд биядерных комплексов и комплексов полимерного строения, общей формулы $[Ag_2(L)_2[B_{12}H_{12}]]_n$. Было изучено влияние природы азагетероциклических лигандов на процесс комплексообразования и строение и состав конечных соединений.

Для изучения происходящих процессов применяли ониевые клозо-додекабораты, анионные комплексы серебра с клозо-додекаборатным анионом состава $[CatAg[B_{12}H_{12}]]$ или комплекс $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$. Лиганды применяли в свободном виде или в составе комплексов Ag, которые получали предварительно. В качестве растворителей применяли CH_3CN , DMF или смеси растворителей. Полученные комплексы анализировали при помощи аналитических и спектральных методов анализа (ИК, КР, УФ-спектроскопия, РСА, элементный анализ).

Независимо от природы азагетероциклических лигандов, соотношения металл-лиганд и размера органического катиона стартовых реагентов были выделены полимерные комплексы общей формулы $[Ag_2(L)_2[B_{12}H_{12}]]_n$. Выявлено, что выделение биядерных комплексов возможно при введении терминального лиганда, такого как Ph_3P . В результате были выделены монокристаллы комплексов состава $[Ag_2(Ph_3P)_2(L)_2[B_{12}H_{12}]]$. В качестве терминального лиганда могут выступать так же молекулы растворителя. Выделен комплекс состава $\{[Ag_2(bpa)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2DMF\} (I)$ (рис. а), в котором молекулы DMF участвуют в дальних контактах с атомами координированных лигандов.

Среди синтезированных комплексов обращает на себя внимание соединение $[Ag_4(bipy)_4(B_{12}H_{12})_2]$ (II) (рис. б), выделенное из реакционной смеси $[(C_4H_9)_3NH]_2B_{12}H_{12}$ с $[Ag(bipy)_2]NO_3$. Строение полученного тетраядерного комплекса представляет собой два центросимметричных биядерных комплекса, связанных между собой связью Ag-Ag.

Координация клозо-додекаборатного аниона в синтезированных комплексах возможна вершиной, ребром или гранью икосаэдра за счет многоцентровых связей (МНВ), М-Н(В), М-В(Н).



Строение комплексов I (а) и II (б). Фрагмент полимерной цепи $[Ag_2(L)_2[B_{12}H_{12}]]_n$ (L=Вра) (в).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН № 0088-214-0001.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Краев А.С., Редозубов А.А., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.

ask@isc-rac.ru

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокompозиты и т.д.

Наноразмерные порошки диоксида титана, являются перспективными наполнителями электрореологических жидкостей. Вместе с тем, величина электрореологического эффекта в значительной мере зависит от метода получения диоксида титана. Целью данного исследования являлось выявление условий синтеза на физико-химические характеристики наноразмерного диоксида титана и зависимость от этих характеристик величины электрореологического эффекта. Для получения диоксида титана использовали золь-гель синтез в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопропилату титана $H_2O/Ti(C_3H_7O)=673$ и определенными значениями pH, равными 2, 4, 7 и 11. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для измерения нагрузки при растяжении-сжатии в условиях наложения на межэлектродный зазор постоянного электрического поля. В качестве характеристики электрофизических свойств электрореологической жидкости использовали диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц, которые измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

Нанопорошки синтезированного диоксида титана охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, определения предела текучести и диэлектрических измерений.

Проведен сопоставительный анализ влияния физико-химических характеристик диоксида титана на величину электрореологического эффекта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ ФОСФАТ-ВАНАДАТ РЗЭ

Крицкая А.П.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

4iteleport@gmail.com

Широкие синтетические возможности по созданию твердых растворов на основе безводных ортофосфатов и ортованадатов редкоземельных элементов обусловлены близостью структурных типов монацита и ксенотима, характерных для этих соединений [1]. Изменение термодинамических характеристик при образовании твердого раствора представляет интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и материаловедческой. Система «фосфат лантана – ванадат лантана» является системой типа «монацит-монацит», «фосфат иттрия – ванадат иттрия» - типа «ксенотим-ксенотим», термодинамические характеристики представителей которых и были исследованы. В рассматриваемых системах образуются непрерывные твердые растворы.

Образцы были получены при помощи твердофазного метода синтеза при температуре 1273 К. В системе ортофосфат-ортованадат лантана образцы с замещением 25, 50 и 75 мольных процентов были изучены при помощи адиабатической калориметрии в области от 5 до 340К. Аномалий на кривых теплоемкости обнаружено не было. Полученные значения теплоемкости сравнили с исходными LaPO_4 [2] и LaVO_4 [3] и с рассчитанными смесями по методу Неймана-Коппа. Экспериментальные значения были сглажены при помощи полиномиальной зависимости. Получены величины термодинамических функций (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса), определены их значения при стандартных условиях. Определен линейный вид зависимости теплоемкости и энтальпии при стандартных условиях от степени замещения, подтверждающий близкий к идеальному характер твердого раствора в исследуемой системе.

В системе ортофосфат-ортованадат иттрия при помощи адиабатической калориметрии от 6 до 332К был изучен твердый раствор с замещением 50 мол. %. Аномалий на кривой теплоемкости также обнаружено не было. Полученные экспериментальные значения теплоемкости были сглажены с использованием полиномиальной аппроксимации, получены величины термодинамических функций в изученном интервале. Отмечено гораздо более значимое отклонение рассчитанных по методу Неймана-Коппа значений от полученных в

эксперименте по сравнению с лантановой системой. Большое отклонение от линейности для зависимостей теплоемкости и энтальпии от степени замещения при стандартных условиях может свидетельствовать о большем отклонении от идеального твердого раствора.

[1] *Ni, Y., Hughes, J. M., Mariano, A. N.* Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. // *Am. Mineral.* 1995. Vol.80. P.21–26

[2] *Gavrichev K. S., Ryumin M. A., Tyurin A. V., Gurevich V.M., Komissarova L.N.* Refined heat capacity of LaPO_4 in the temperature range 0–1600K. *Thermochim. Acta.* 2008. Vol.474. P.47-51

[3] *Gavrichev K. S., Ryumin M. A., Tyurin A. V., Komissarova L. N.* Heat Capacity and Thermodynamic Functions of LaVO_4 and LuVO_4 from 7 to 345 K. *Inorg. Mater.* 2010 Vol. 46. No.7. P.781-788

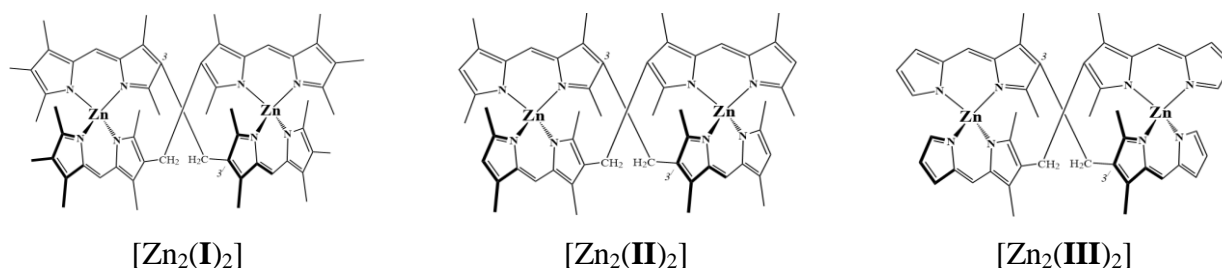
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БИС(ДИПИРРИНАТОВ) ЦИНКА(II) В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ЦИКЛОГЕКСАН – БЕНЗОЛ, ТОЛУОЛ, М-КСИЛОЛ

Ксенофонтов А.А., Нуранеева Е.Н., Созонов Д.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

ivalex.09@mail.ru

Успешное решение современных задач аналитико-экологического мониторинга требует разработки и создания новых высокочувствительных сенсоров для детектирования следовых количеств токсичных аналитов. Проблема распознавания летучих ароматических углеводородов, загрязняющих окружающую среду, особенно актуальна. Биядерные геликаты цинка(II) с бис(дипирринами) – одна из наиболее перспективных платформ для создания флуоресцентных сенсоров. Это новый класс олигопиррольных красителей с четкими, индивидуальными спектрами поглощения и испускания, близким к 100% квантовым выходом флуоресценции в неполярных средах. В полярных средах флуоресценция комплексов тушится почти полностью вследствие дополнительной координации атомами комплексообразователя молекул электроно-донорных соединений. Индивидуальность изменения спектрально-люминесцентных характеристик бис(дипирринов) цинка(II) в зависимости от свойств среды обеспечивает соединениям высокую чувствительность, селективность и быстрый оптический отклик. В связи с этим, целью работы стало спектрофлуориметрическое исследование эффекта тушения флуоресценции бис(дипирринов) цинка(II) в бинарных смесях циклогексан – X (X – бензол, толуол, м-ксилол). В качестве объектов исследования выбраны бис(дипирринов) цинка(II), различающиеся числом метильных заместителей в пиррольных циклах:



Спектрофлуориметрические исследования показали, что при увеличении концентрации аналита X максимум интенсивной полосы в спектрах поглощения геликатов $[Zn_2(\text{I})_2]$ –

$[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ сдвигается в синюю область на 1 – 2 нм. В спектрах $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ в бинарных смесях циклогексана с исследованными аналитами (бензол, толуол, м-ксилол) наблюдается длинноволновый сдвиг (от 1 до 3 нм) максимума полосы испускания и резкое понижение интенсивности флуоресценции (Рис. 1 а, б). Основной эффект тушения флуоресценции люминофоров $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ наблюдается при добавках до 0.2 мольной доли тушителя X в циклогексан.

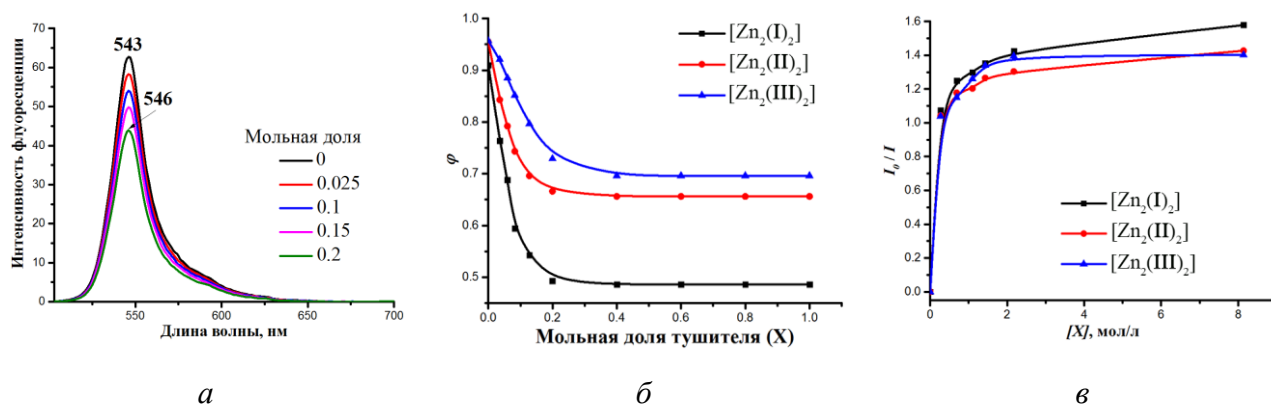


Рис. 1. Спектры флуоресценции комплекса $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ в растворах циклогексана с различной мольной долей м-ксилола (а); зависимость квантового выхода флуоресценции $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ от мольной доли м-ксилола в бинарном растворителе м-ксилол – циклогексан (б); зависимость относительной интенсивности I_0/I растворов $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ в циклогексане от концентрации м-ксилола (в)

Зависимости тушения флуоресценции $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ от концентрации тушителя X описаны в рамках модели Штерна-Фольмера. Изгиб графика Штерна-Фольмера вниз к оси x (Рис. 1 в) указывает на наличие недоступной для тушения фракции флуорофоров $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$. Данный эффект обусловлен наблюдаемым ~ 50–70% квантовым выходом флуоресценции геликатов в чистых растворителях бензола, толуола, м-ксилола. Кажущиеся константы тушения флуоресценции были определены путем обработки линейного участка зависимости I_0/I от $[X]$ для диапазона добавок компонентов X от 0 до 1 моль/л. Предел детектирования ароматических углеводородов X составил 10^{-7} – 10^{-4} моль/л.

Таким образом, высокая индивидуальность изменения спектрально-люминесцентных характеристик геликатов $[\text{Zn}_2(\text{I})_2]$ – $[\text{Zn}_2(\text{III})_2]$ в присутствии бензола, толуола и м-ксилола обеспечивает возможность их применения при разработке новых высоко чувствительных и селективных хемосенсоров следовых количеств летучих ароматических углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00852 мол_а).

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Московский технологический университет институт тонких химических технологий

fobosax@mail.ru

Возможности нейтронозахватной терапии злокачественных новообразований (НЗТ) активно изучаются уже более полувека. При этом клинические исследования касаются, почти исключительно, НЗТ с использованием соединений бора-10.[1] В настоящее время наибольшие успехи в клинической практике получены при использовании производных кластерных соединений бора.[2] Это связано с высоким массовым содержанием бора в полученных соединениях, нетоксичностью *клозо*-боратных анионов и разнообразием методов их модификации. Серосодержащие замещенные производные *клозо*-додекаборатного аниона (например, сульфанил-*клозо*-додекаборат натрия) могут успешно выступать в качестве целевых соединений для ^{10}B -НЗТ злокачественных опухолей. Синтез подобных производных других *клозо*-боратных анионов также актуален, так как они представляют собой удобный синтон для дальнейшей модификации.[3-12]

В данной работе были исследованы реакции взаимодействия аниона и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с тиомочевинами и тиоамидами, в результате были получены производные *клозо*-додекаборатного аниона с экваториальным расположением экзо-полиэдрического заместителя [13-14].

Реакция тетрабутиламмониевой соли *клозо*-додекаборатного аниона с тетраметилтиомочевинной (TMTU) и тиодиметилформамидом (TDMF) протекает в присутствии кислоты

Бренстеда (трифторуксусной кислоты) в среде дихлорметана и осложнена образованием побочных продуктов. Подобные реакции с участием аниона (n-Вс₄N)[В₁₀Н₁₁] не требуют присутствия кислоты, протекают быстрее и приводят к большим выходам целевых продуктов.

Полученные замещенные производные были восстановлены гидразином до сульфанильного производного [В₁₀Н₉SH]²⁻. Разработанные методики синтеза данного соединения отличаются селективностью и более высокими выходами по сравнению с ранее известными.

Били изучены реакции алкилирования и ацилирования полученного сульфанильного производного алкил- и арилгалогенидами. Установлены особенности и закономерности протекания данных реакций.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-7075.2016.3.

1. R.F. Barth, M.G.H. Vicente, O.K Harling, et at. Radiation Oncology 2012, 7:146;
2. In Boron Science: New Technologies & Applications. Edited by Hosmane NS.: CRC Press; 2011:203–232;
3. Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2003. Т.48. №7. с.1102-1109;
4. Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, И.Н. Полякова, М.В. Лисовский, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2002. Т.47. №8. с.1275-1284;
5. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова и Н.Т. Кузнецов // Журн.неорг.хим. 2005. №50. С.243;
6. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Н.А. Вотинова, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова и Н.Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2004. №49. С.221;
7. К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, М.В. Лисовский, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорг. хим. 2002. Т.47. №8. С.1279-94;
8. И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2013. №12. С.1559;
9. К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорг. хим. 2002. Т.47. №3. С.401-403;
10. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.Ю. Матвеев, В.В. Дроздова, Н.А. Вотинова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим.. 2003. Т.48. №5. С.760-764;
11. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2005. Т.50. №1. С.29-34;
12. В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов. // Коорд. хим. 2001. Т.27. №9. С.622-624;
13. Е.Ю.Матвеев, А.С. Кубасов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т.Кузнецов // Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 7, с. 858-868;
14. А. С. Кубасов, Е. Ю. Матвеев, И. Н. Полякова, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 2, с. 238–242.

ГОМОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2-МЕРКАПТОЭТАНОЛА

Кузьмин И.А., Черепова Ю.А., Майзлис В.Е., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

wondrerful_37@list.ru

Усовершенствование химической технологии переработки природного сырья является на сегодняшний день актуальной и междисциплинарной задачей, решения которой востребованы во многих областях современной промышленности. Поэтому поиск оптимальных условий химико-технологических процессов и создание новых материалов, необходимых для минимизации затрат на производство, актуально в настоящее время.

Одной из наиболее важных областей современной химии является тонкий органический синтез, многие процессы которого предполагают использование катализаторов, в том числе металлокомплексных. Например, при синтезе дисульфидов из меркаптанов использование металлофталоцианинов, как катализаторов, позволяет проводить процесс в мягких условиях.

В настоящей работе были проведены кинетические исследования окисления 2-меркаптоэтанола в присутствии ряда сульфокислот фталоцианина кобальта при варьировании рН среды, температуры, концентраций катализатора, субстрата и кислорода в системе.

Установлено, что все исследуемые макроциклы являются гомогенными катализаторами окисления 2-меркаптоэтанола. По сравнению с некаталитическим процессом скорость реакции увеличивается до трех порядков в зависимости от природы периферического заместителя макроцикла и рН среды. Наиболее перспективными оказались бифункциональные металлофталоцианины, замещенные в 4 и 5 положениях аннелированного бензольного кольца электроноакцепторными заместителями.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки РФ (2293).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

NiO – Ag – РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ Bi₂O₃:

СИНТЕЗ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Кульбакин И.В., Федоров С.В., Петров П.Г., Белоусов В.В.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия

ivkulbakin@mail.ru

В настоящей работе исследованы и охарактеризованы композиционные материалы NiO – 15-30 мас.% Ag – 40 мас.% Bi₂O₃, обладающие высокой смешанной ионно-электронной проводимостью при 700 - 800 °С, показана возможность их использования в качестве кислородопроницаемых ионно-транспортных мембранных материалов, а также в качестве катодов для среднетемпературных топливных элементов. Изучено влияние трех различных способов синтеза композиционных порошков NiO – Ag – Bi₂O₃ на микроструктуру и транспортные свойства керметов, получаемых на их основе. На основе анализа данных «состав-микроструктура-функциональные свойства» в зависимости от предыстории синтеза образцов предложена оптимальная технология создания высокоселективных кислородопроницаемых мембран, заключающаяся в использовании в качестве исходных компонентов оксидов соответствующих металлов субмикронного размера (200-300 нм) с узким распределением частиц, в их последующей консолидации методом горячего прессования при 400 °С, сопровождающейся значительным уменьшением пористости исходных заготовок (до 2-3%) и, соответственно, полным залечиванием пор с появлением жидкой фазы при рабочих температурах 700 - 800 °С. С другой стороны, показано, что для применения материалов в качестве среднетемпературных катодов топливных элементов предпочтительным является широкое распределение компонентов по размеру, позволяющее получать на их основе керметы с высокой пористостью (до 25-30%), обладающие, с появлением в них жидкой фазы при рабочих температурах 700 - 800 °С, склонностью к неравномерному залечиванию пор под действием градиента парциального давления кислорода и перераспределению расплавленной фазы по объему. На наш взгляд, этот эффект позволит в дальнейшем «управлять» концентрацией тройных стыков "газ-электрод-электролит" и получать диффузионные градиентно-функциональные катодные покрытия с неравномерной пористостью и иерархической асимметричной микроструктурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-03-06296-а).

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ЗАДАННОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ПОР НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Курбатова С.А.¹, Сафронова Т.В.^{1,2}, Евдокимов П.В.¹, Путляев В.И.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

kurbatova.snezhana@yandex.ru

Регенеративная медицина является новым этапом в эволюционном развитии медицинских технологий. Данная технология имеет мощный потенциал для лечения прежде неизлечимых болезней, таких как сахарный диабет, сердечно-сосудистые заболевания, хроническая почечная недостаточность, остеопороз и повреждения спинного мозга. Материалы для регенеративной медицины должны временно выполнять функции поврежденной ткани (органа) и обеспечивать ее восстановление и рост. В рамках такого подхода материалы для костной имплантации должны быть биосовместимыми, резорбируемыми и обладать высокой проницаемостью. За счет сходства с естественной костной тканью фосфаты кальция биосовместимы и не оказывают вредного влияния на организм. Способность к резорбции (растворению) у фосфатов кальция наблюдается при соотношении $Ca/P < 1,67$ и возрастает с уменьшением этого соотношения; так, материалы на основе трехкальциевого фосфата ($Ca/P = 1,5$) обладают недостаточной скоростью резорбции, что указывает на перспективы изучения таких фосфатов кальция как пирофосфат кальция ($Ca/P = 1$) и полифосфат кальция ($Ca/P = 0,5$). Также очень важным требованием для биоматериала является остеокондуктивность – способность обеспечивать прорастание кости, сосудов и нервных волокон в имплантат. Для обеспечения остеокондуктивных свойств материал должен быть пористым (пористость более 60%) и иметь проницаемую архитектуру. Создание полностью проницаемых материалов возможно с использованием технологий быстрого прототипирования, например, стереолитографии.

Целью работы стало создание макропористых биорезорбируемых керамических материалов на основе фосфатов кальция с соотношением $0,5 \leq Ca/P \leq 1$. Для достижения поставленной цели необходимо было разработать методику синтеза порошков фосфатов кальция, изучить свойства порошков, получить и изучить суспензии для стереолитографической печати, на их основе получить образцы макропористой резорбируемой керамики и исследовать ее свойства.

Для синтеза исходных порошков к растворам кислот (поли- или пирофосфорной), полученных с помощью ионного обмена из поли- или пирофосфата натрия, приливали раствор ацетата кальция и подщелачивали полученный раствор до $\text{pH} = 10$. Это приводило к образованию аморфных осадков гидратированных фосфатов кальция, которые фильтровали, высушивали, дезагрегировали и подвергали термической обработке. Полученные после обжига ($500 - 900^\circ\text{C}$) порошки дезагрегировали с ПАВ и использовали для приготовления светоотверждаемых суспензий для стереолитографии. Для оценки свойств суспензий на основе порошков фосфатов кальция был выбран пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

По данным ТА потеря массы порошка пирофосфата кальция при нагревании до 1000°C происходила в интервале от 40 до 600°C и составила около 25% . По данным РФА фазовый состав образцов после обжига в интервале $500-1000^\circ\text{C}$ представлен $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы после обжига при $T < 900^\circ\text{C}$ имеют окраску, обусловленную присутствием карбонизированного углерода, образовавшегося при термообработке из побочного продукта реакции - ацетата аммония, адсорбированного поверхностью частиц синтезированного порошка.

Для изучения свойств светочувствительных суспензий на основе пирофосфата кальция на них действовали различной дозой излучения через специальную маску. Полученные в результате композиты «полимер-порошок» исследовали с помощью оптической микроскопии, по итогам которой были построены зависимости ширины полимеризации (вертикальной и горизонтальной составляющей) от дозы излучения и определены характеристики суспензий: светочувствительность и критическая энергия полимеризации. Так, например, для суспензии на основе порошка, полученного обработкой при 600°C , и при загрузке суспензии порошком 20% для вертикальной составляющей светочувствительность равна $41,75$ мкм, критическая энергия полимеризации $0,145$ мДж/см², а для горизонтальной составляющей светочувствительность равна $34,02$ мкм, критическая энергия полимеризации $0,066$ мДж/см².

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана методика синтеза гидратированных фосфатов кальция с использованием ионного обмена; впервые получены стабильные и однородные суспензии на основе окрашенных порошков фосфатов кальция для создания макропористых керамических материалов с заданной архитектурой методом стереолитографии; показано, что варьирование светочувствительности суспензий путем изменения окраски порошка ПФК позволяет улучшить разрешение стереолитографии.

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ АЛМАЗА МАРКИ АС50

Кучина И.Ю.¹, Захарова Е.С.¹, Полушин Н.И.¹

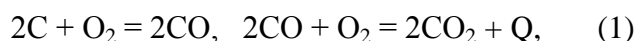
¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

kuchinaira@ya.ru

Порошки из природных алмазов нашли широкое применение в отечественной промышленности. Изучению процесса окисления алмазов посвящено много работ. В данной работе показаны стадии окисления алмаза марки АС50, определена энергия активации термогравиметрическим методом, рассчитана степень окисления.

Анализ характеристик процесса окисления и термостойкости алмаза был проведен на дериватографе Q -1500D, нагрев осуществлялся со скоростью 10 °С/мин в алундовом тигле. Погрешность определения температуры ±5 °С. Для исследования был выбран алмазный шлифпорошок марки АС 50 63/50.

Дериватограмма окисления говорят о сложности протекаемых процессов. Окисление алмазов начинается при температуре выше 590 °С, сопровождается экзотермическим эффектом и убылью массы. В начальный период, пока отсутствуют транспортные ограничения для кислорода к поверхности алмаза, превалирует экзотермическая реакция:



При дальнейшем нагреве начинается эндотермическая реакция, скорость окисления изменяется незначительно. Изменение механизма процесса окисления алмаза происходит в следствии увеличения концентрации CO₂ в межзеренных порах и над алмазной навеской, что приводит к ограничению доступа кислорода:



В таблице 1 представлены характеристики процесса окисления алмазного шлифпорошка марки АС 50.

Таблица 1 – Характеристики процесса окисления алмазных образцов на воздухе

Т начала окисления, °С	m _{исх} , мг	Т окончания окисления, °С	Потеря массы, % (при Т=1200 °С)
590	430	771	41,5

Термогравиметрический метод позволяет определить энергию активации с помощью кривой ТГ [1]:

$$\ln m - 2 \cdot \ln T = A_0 - E/(R \cdot T), \quad (3)$$

где m – уменьшение массы вещества, определяемое по ТГ, % или мг;

A_0 – константа;

T – температура, К.

По результатам расчета начального участка процесса окисления построен график в координатах « $\ln m - 2 \cdot \ln T$ от $1000/T$ » с помощью программы Microsoft Office Excel. Отсюда по формуле $E_a = 2,3 \cdot R \cdot k$ (где R - универсальная газовая постоянная, k - тангенс угла наклона кривой) определена энергия активации: E_a (ТГ) = 163 кДж/моль.

[1] Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ/ В.С. Горшков, В.В. Гимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА NiCu.

Левшанов А.А., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Агафонов А.В.

ИХР РАН им. Г.А. Крестова РАН

ava@isc-ras.ru

Гетеронаноматериалы в виде биметаллических нанокристаллов представляют собой новый перспективный объект для создания перспективных электродных материалов для электрохимических накопителей, преобразователей электрической энергии и суперконденсаторов. В свете этой проблемы исследователи особое внимание уделяют получению порошкообразных композитов на основе никеля с высокой удельной поверхностью и изучению их электрохимического поведения в растворах электролитов.

В данной работе:

- (а) – методом химического восстановления комплексных солей никеля и меди, получен наноразмерный порошок композита NiCu;
- (б) - полученный порошок охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа;
- (в) - из полученного порошка NiCu сформирован объемно-пористый электрод и методом циклической вольтамперометрии изучено их электрохимическое поведение в 1М КОН.

Наноразмерный порошок NiCu был получен методом восстановления нитратов никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и меди $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ в водном растворе аминов. Для этого, в 20 мл 15М водного раствора NaOH были поэтапно добавлены по 1 мл 0,1М водных растворов нитратов никеля и меди, 0,3 мл этилендиамина и 0.05 мл гидразина. Конечный раствор был нагрет до 80°C при медленном перемешивании (200-250 об/мин).

Для сравнения полученного нанопорошка композита NiCu с нанопорошком Ni были проведены сопоставительные исследования электрохимического поведения объемно-пористых электродов на их основе в 1М водном растворе КОН при температуре 24±0.5°C. Основной характеристикой электродных материалов - является удельная емкость. Для расчета удельной емкости были использованы циклические вольт-амперные кривые при скорости развертки потенциала 2 мВ/с (рис.1.). На основании расчетов удельная емкость

составила: для нанопорошка Ni-268 F/g и для нанопорошка композита NiCu-622 F/g. Таким образом нанокompозит NiCu является перспективным материалом для формирования электродов суперконденсаторов.

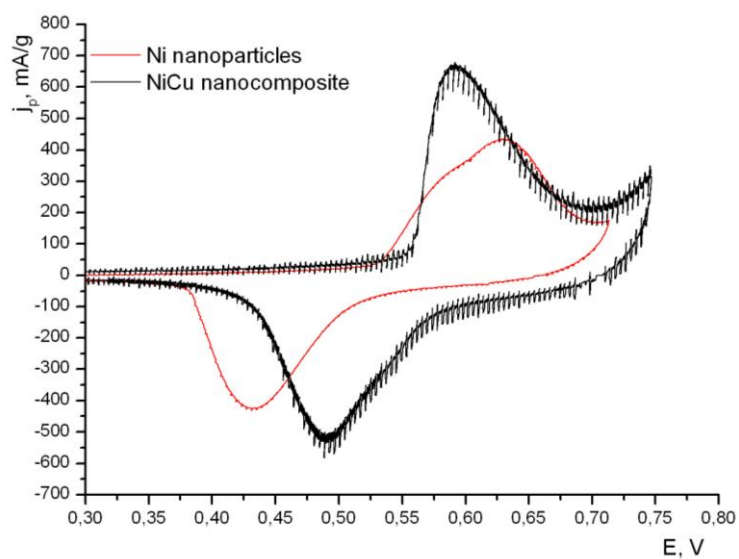


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые нанопорошок чистого Ni и композита NiCu в 1M KOH при скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pt(II), Pd(II) И Cu(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Лидер Е.В. ^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

lisalider@ngs.ru

Интерес к комплексам меди(II), платины(II) и палладия(II) с азотсодержащими лигандами вызван активно исследуемой в настоящее время биологической активностью этих лигандов. Данная работа посвящена новым координационным соединениям меди(II), платины(II) и палладия(II) с производными пиридина и изотиазола, изучению их кристаллической структуры и цитотоксической активности. Неизменный интерес к производным пиридина и изотиазола определяется тем, что среди них найдено много физиологически активных соединений. Особое место в химии пиридина занимают 2-ациламинопиридины, поскольку проведенные исследования доказали эффективность их действия на рост и деление клеток [1].

В качестве биологически активных лигандов были выбраны метилзамещенные производные 2-(N-ацетиламино)-пиридина ($L^1 - L^3$), амид 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислоты (L^4) и 3-(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)-5-метил-1,2,4-аксадиазол (L^5).

Различные соли меди(II) образуют с 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридином (L^1) комплексы различного строения: $[Cu_2(L^1)_2Cl_4]$ (1) (рис. 1а), $[Cu(L^1)_2Br]Br$ (2), $[Cu(L^1)_2(H_2O)](NO_3)_2$ (3), и $[Cu(L^1)_2(H_2O)](ClO_4)_2$ (4). Галогениды меди(II) с 2-(N-ацетиламино)-3-метилпиридином (L^2) образуют катионно-анионные комплексы $[Cu(L^2)_2(H_2O)][CuCl_4]$ (5) и $[Cu(L^2)_2][CuBr_4]$ (6). В процессе синтеза комплекса хлорида меди(II) с 2-(N,N-диацетиламино)-3-метилпиридином (L^3) происходит гидролиз лиганда, в результате чего образуются комплекс состава $[Cu(L^2)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ (7). Взаимодействие различных солей меди(II), палладия(II) и платины(II) с L^4 и L^5 приводит к образованию комплексов: $[Cu(L^4)Cl_2]_n$ (8), $[Cu(L^4)Br_2]$ (9), $[Cu(L^4)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (10), $[Cu(L^4)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$ (11), $[Cu_2(L^5)_2Cl_4]$ (12) (рис. 1б), $[Cu(L^5)Br_2]$ (13), $[Pd(L^5)Cl_2]$ (14) и

[Pt(L⁵)Cl₂] (**15**). Соединения были идентифицированы и охарактеризованы набором методов, включая элементный анализ, ИК-спектроскопию, РСА и метод статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 5 – 300 К.

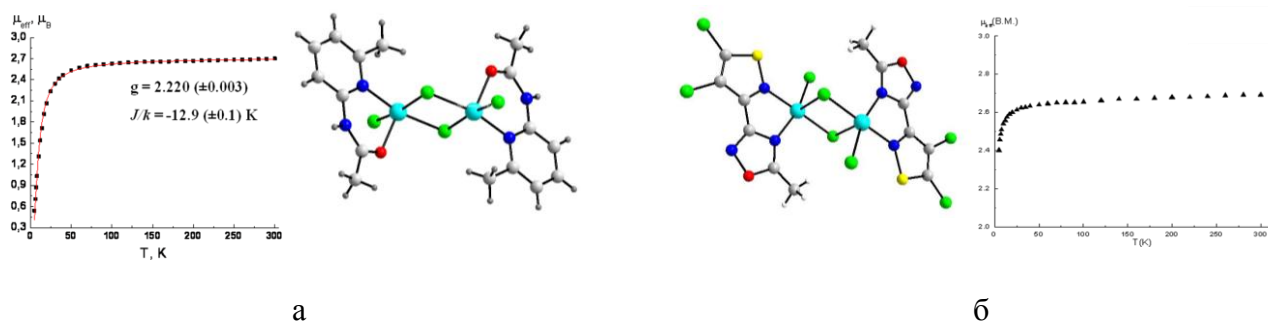


Рис. 1. Структура и магнитные свойства комплексов [Cu₂(L¹)₂Cl₄] (а) и [Cu₂(L⁵)₂Cl₄] (б).

Была изучена цитотоксичность некоторых комплексов в сравнении с цисплатином на клеточных линиях НЕК 293 (эмбриональные клетки почек человека) и U937 (гистиоцитарная лимфома). Результаты показали, что цисплатин и комплексы ингибируют НЕК 293, токсичность комплексов сопоставима с таковой для цисплатина (данные для [Pt(L⁵)Cl₂] представлены на рис. 2).

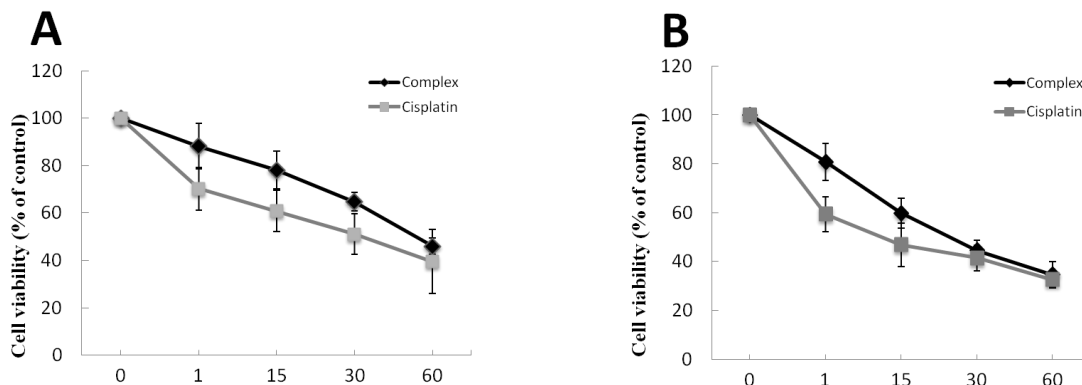


Рис. 2. Процент жизнеспособных клеток в клеточной линии НЕК293 в зависимости от концентрации [Pt(L⁵)Cl₂] и цисплатина в диапазоне 1-60 μM.

Клетки U937 были значительно менее чувствительны к комплексу по сравнению с цисплатином. Таким образом, для комплекса отмечена специфичная чувствительность к различным клеточным линиям, что может предполагать свойства селективности к различным опухолям.

Данная работа поддержана грантом РФФИ 16-33-00929 мол_a

[1] Li C., Rittmann L.S., Tsiftoglou A.S., Bhargava K.K., Sartorelli A.C. Pyridine derivatives as potent inducers of erythroid differentiation in Friend leukemia cells // J. Med. Chem. 1978. V. 21. I. 9. P. 874.

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Луначев Е.В.¹, Короленко П.П.², Квашнин С.Я.¹, Кулов Н.Н.¹

¹ Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

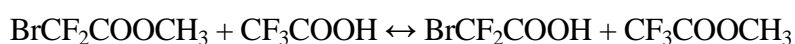
Egorlu91@gmail.com

Перфторорганические соединения, в общем, и перфторированные органические кислоты в частности, находят все более широкое применение в различных областях промышленности, медицины, сельского хозяйства. [1] Интерес к этим материалам вызвал потребность в изучении свойств и разработке методов получения и очистки большого спектра фторорганических соединений, в частности, фторорганических кислот.

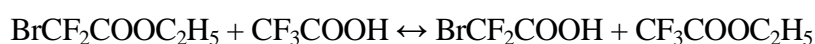
Перфторированные органические соединения не встречаются в природе и являются продуктами органического синтеза [2]. Активное развитие фторорганической химии началось в 30-х годах XX века. Оно было вызвано двумя открытиями: политетрафторэтилена (тефлона) и «Вещества Джо» (синтезировано Джоном Саймансом), вязкой смеси перфторуглеродов, которое использовалось как смазочный материал на установках по разделению изотопов урана. [3] Развитие этой области химии долгое время сдерживалось отсутствием безопасного и достаточно простого метода фторирования. Прямое фторирование газообразным фтором дает очень большой тепловой эффект и при неправильно организованном теплоотводе происходит со взрывом. Для фторирования по реакции Свартса [4] необходимо иметь полигалагенорганическое соединение в качестве сырья, которые следует получать синтетически. Данная проблема была решена открытием новых, менее активных чем газообразный фтор, фторирующих агентов таких как SbF_3 , CoF_3 , K_2SiF_6 и другие, а также разработанным Джоном Саймансом в 1948 году методом электрохимического фторирования. [5] Последний приводит к полному замещению атомов водорода и галогенов на фтор и присоединению фтора по кратным связям. В настоящее время именно он является наиболее распространенным промышленным методом получения перфторорганических соединений. Основным преимуществом этого метода является то, что конечный продукт получается в одну стадию, однако реакция электрохимического фторирования сопровождается частичной деструкцией молекулы исходного органического соединения что приводит к образованию значительного количества побочных продуктов [6].

По вышеприведенным причинам перфторорганические вещества – дорогостоящие продукты, которые можно получить только синтетически, что делает задачу удешевления их производства особенно актуальной. В предыдущей работе [7] нами было предложено заменить традиционный многостадийный метод производства перфторорганических кислот совмещенным процессом в колонне каталитической дистилляции, что позволяло бы уменьшить число технологических стадий и количество аппаратов.

В настоящей работе проведены эксперименты по получению бромдифторуксусной кислоты из ее метилового и этилового эфиров с помощью совмещенного процесса каталитической дистилляции в аппарате периодического действия. В результате удалось экспериментально показать преимущество совмещенного процесса по сравнению с традиционным: вследствие отвода легколетучего продукта из жидкой фазы в паровую, равновесие реакции смещается в сторону образования целевого компонента. В результате глубина конверсии и выход по целевому компоненту значительно возрастают по сравнению с превращением в обычном реакторе смешения. При получении бромдифторуксусной кислоты из ее метилового эфира по реакции



конверсия возрастает с 0,51 в реакторе смешения до 0,94-0,98 в колонне каталитической дистилляции, а при получении бромдифторуксусной кислоты из ее этилового эфира по реакции



с 0,52 в реакторе смешения до 0,87-0,95 в колонне каталитической дистилляции. Удалось получить фракции продуктов содержащие 99,7-99,9 % мольн. $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$, 99,4-99,9% мольн. $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и 97% мольн. BrCF_2COOH . Таким образом, показана возможность разработки технологии бромдифторуксусной кислоты на основе совмещенного процесса каталитической дистилляции.

Литература

- [1] Новое в технологии соединений фтора. Под ред. Н. Исикавы. Пер. с японск. В.В. Киселевой, М. В. Поспеловой, Л. В. Поспелова./Под. ред. академика А. В. Фокина – М.: Мир, 1984. – 592 с.
- [2] Химия фторуглеродов. Кнунянц И. Л., Фокин А. В. — М.: Знание, 1964.
- [3] Химический энциклопедический словарь. / гл. редактор И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1983.
- [4] Синтезы фторорганических соединений. / Г. Г. Беленький, В. М. Власов, Г. Ф. Гребенщикова и др.; под ред. И. Л. Кнунянца и Г. Г. Яковсона. — М.: «Химия», 1973.
- [5] Фтор и его соединения. Том 2 / Саймонс Дж. (ред.). — Москва: ИЛ, 1956. — С. 315.
- [6] Органическая химия фтора. Шеппард У., Шартс К. / под ред. И. Л. Кнунянца. — пер. с англ.. — М.: «Мир», 1972.
- [7] Сборник тезисов. V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. — Москва 2015.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦЕРИЯ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИАЗОЛА И ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА

Макулова С.А.¹, Караванова Ю.А.²

¹ Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

² Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

akula149@rambler.ru

Разработка водородных топливных элементов является одним из перспективнейших направлений современной науки. Для эффективной работы такого элемента необходима высокая температура, т. к. при низких температурах происходит отравление катализатора. Высокие температуры и пониженная влажность приводят к значительному ухудшению ионпроводящих свойств существующих мембран. Поэтому создание и изучение мембранных материалов, устойчивых в таких условиях, является актуальной задачей.

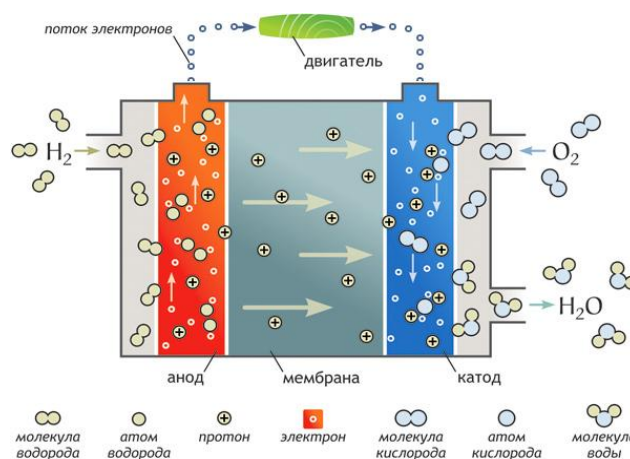


Рис.1. Схема строения водородного топливного элемента

Целью данного исследования является изучение ионной проводимости ряда мембранных материалов на основе политриазола и полинафтоиленимида, полученных в ИНЭОС РАН, при различной температуре и влажности.

В ходе исследования были изучены мембранные материалы на основе политриазола и полинафтоиленимида, допированные наночастицами оксида церия с помощью прекурсоров различной концентрации. Исследование проводили методом импедансной спектроскопии,

ионную проводимость определяли экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Измерения проводили в интервале температур 30 — 200°C и при 100% влажности в интервале температур 30 — 90°C.

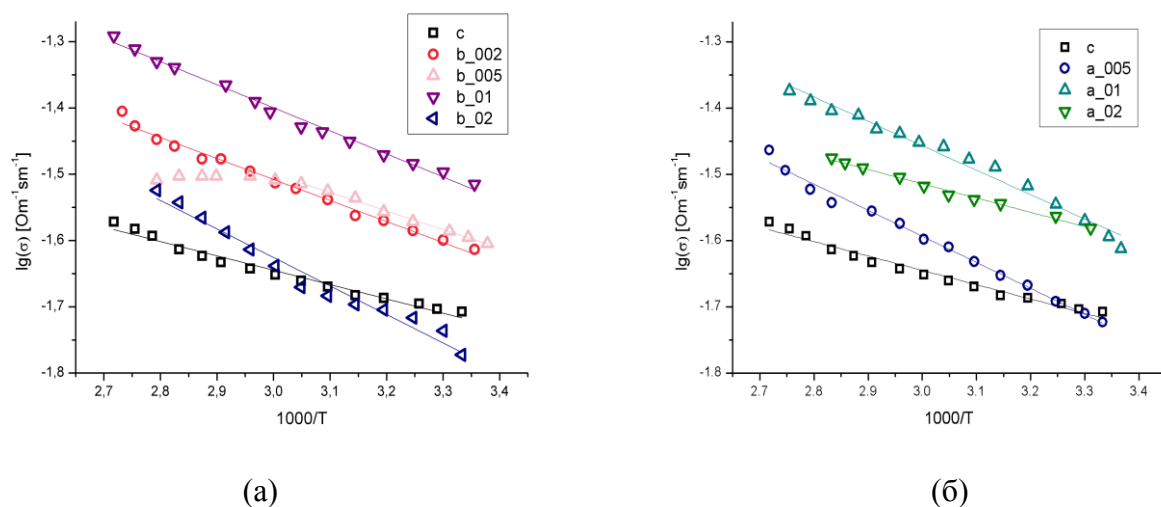


Рис.2. Зависимость ионной проводимости от температуры в водной среде мембранного материала на основе полиафтаиленимида, допированного оксидом церия прекурсором разной концентрации (а) катионной формы, (б) анионной формы.

Исследование показало, что допирование мембраны на основе полиафтаиленимида малыми концентрациями прекурсора приводит к существенному повышению ионной проводимости в водной среде, что согласуется с теорией ограниченной эластичности системы пор и каналов, согласно которой неорганические частицы способствуют повышению влагосодержания образца и некоторому расширению каналов мембраны, лимитирующих процесс ионного переноса. При повышении концентрации прекурсора ионная проводимость допированного образца мало отличается от контрольного, что может объясняться закупоркой каналов крупными частицами оксида. Также можно заметить, что допирование образца прекурсором более эффективно, чем анионной.

Из полученных данных можно сделать вывод, что допирование мембран оксидом церия с помощью прекурсоров малых концентраций существенно повышает ионную проводимость образцов.

Результаты проведенного исследования показали перспективность модификации мембранных материалов внедрением наночастиц неорганических оксидов, в частности, оксида церия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00127).

ЗОЛОТЫЕ ИНВЕРТИРОВАННЫЕ ОПАЛЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мартынова Н.А.

Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

natalia.nn21@gmail.com

Золотые инвертированные опалы, получаемые путем заполнения пустот коллоидных кристаллов Au с последующим удалением матрицы, являются перспективными подложками для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Эффект ГКР заключается в многократном усилении сигнала КР с молекул, адсорбированных на поверхности подложек, содержащих наночастицы благородных металлов, на которых возникает уникальное явление – поверхностный плазмонный резонанс (ППР). Необходимо учитывать, что различные анализируемые вещества поглощают (и флуоресцируют) на разных длинах волн, и при анализе будут использоваться лазеры с различной энергией. Следовательно, актуальной задачей является формирование ГКР-активной подложки с несколькими полосами плазмонного резонанса в широком энергетическом диапазоне. Для золотых инвертированных опалов характерно присутствие нескольких полос ППР на разных длинах волн в связи с созданием сложной системы Au кластеров различной формы и возможным наличием локализованных и делокализованных плазмонов, возникновение которых зависит от морфологии поверхности образцов. Перспективным методом получения инвертированных опалов с заданной структурой поверхности является метод электрохимического осаждения.

Целью работы является формирование золотых инвертированных опалов, изучение корреляции оптических свойств пленок с их морфологией, а также использование полученных образцов в качестве ГКР-активных подложек.

Следует заметить, что выбираемый состав электролита непосредственно влияет на положение ППР, поскольку влияет на форму и размер осаждаемых из него золотых частиц. Золотые инвертированные структуры формировали из хлоридного, сульфитного и цитратного электролитов золочения. Из коммерчески доступного цитратного электролита золочения марки 04-3Г с концентрацией металла 10 мг/л золото осаждали в гальваностатическом режиме. Установлено, что оптимальные значения катодной плотности тока лежат в интервале $0,4 \div 1$ мА/см², при которых формируются плотные электролитические осадки со сложной формой зерен золота в виде многогранников,

обладающих средней толщиной 100 ± 15 нм и средней длиной вдоль наибольшей диагонали 360 ± 50 нм. Из хлоридного электролита золото осаждали в потенциостатическом режиме. Для исследования зависимости структуры электролитических осадков от потенциала осаждения Au в работе была получена серия образцов золотых инвертированных опалов при $E_d = 0,3 \div 0,8$ В. Размеры зерен золотых осадков, полученных в данном диапазоне потенциалов, в пределах ошибки статистической обработки микрофотографий совпадают и составляют 40 ± 10 нм. Фазовый состав полученных образцов подтверждали данными рентгенофазового анализа. Золото кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранцентрированной элементарной ячейки $a = 4,0780(7)$ Å. Оценка величин областей когерентного рассеяния по формуле Шерера составила около 30 нм.

Для исследования влияния морфологии золотых инвертированных опалов на их оптические свойства и, соответственно, на усиление сигнала комбинационного рассеяния, была получена серия образцов с варьируемой толщиной осажденного металла путём изменения заряда, пропущенного в процессе электрокристаллизации. В работе были сформированы и протестированы в качестве подложек для усиления сигнала КР золотые инвертированные опалы с различными нормированными толщинами k в диапазоне $0,05 \div 1,1$ диаметра частиц матрицы.

На спектрах отражения золотых инвертированных опалов присутствует полоса ППР, связанная с возбуждением поверхностных плазмон-поляритонов, что отличает их от компактных пленок золота. Экспериментально подтверждено, что для Au инвертированных опалов с $k = 0,05 \div 0,5$ данные полосы имеют признаки брэгговских плазмонов, однако в большей степени соответствуют смешанному состоянию локализованных и брэгговских плазмонов [1], причем условие их возбуждения определяется только морфологией поверхности золотой пленки.

Результаты измерений рамановских спектров на полученных подложках показывают усиление интенсивности сигнала КР от красителей родамина бж и метиленового синего в концентрациях до 10^{-10} М (объем аликвоты ~ 1 мкл) путем их возбуждения зеленым ($\lambda = 514,4$ нм) или красным лазерами ($\lambda = 632,8$ нм). Коэффициент усиления сигнала составляет $G \sim 10^6$. С использованием полученных Au инвертированных опалов с $k = 0,3 \div 0,4$ успешно получены спектры гемина, гемоглобина и каталазы (концентрация 10^{-6} М, объем аликвоты ~ 1 мкл). Показано, что коэффициент усиления сигнала G зависит от стерического фактора молекулы аналита.

[1] *Kelf T A, Sugawara Y, Cole R M, Baumberg J J, Abdelsalam M E, Cintra S, Mahajan S, Russell A E, Bartlett P N. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74 (24). P. 245415.*

КОНКУРЕНЦИЯ ДИОКСОЛЕНОВОГО И ДИТИОЛЕНОВОГО КООРДИНАЦИОННЫХ САЙТОВ В *o*-ХИНОНЕ, АННЕЛИРОВАННОМ ДИТИЕТНЫМ ЦИКЛОМ

Мартьянов К.А., Куропатов В.А., Черкасов В.К.

Лаборатория химии элементоорганических соединений
ИМХ им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

konmart@iomc.ras.ru

Пространственно-затрудненный *o*-бензохинон, аннелированный дитиетным циклом (**1**) – бифункциональный лиганд, сочетающий в себе два разнородных координационных центра: диолатный и дитиолатный [1]. Поиск ответа на вопрос о том, какой из этих координационных узлов будет вовлечен во взаимодействие в реакции окислительного присоединения с тем или иным металлофрагментом, стал основной целью данного исследования. Ранее установлено, что типичные для *o*-хинонов восстановители, такие как Na, K, Li, Tl, Mn (в форме $Mn_2(CO)_{10}$) в первую очередь взаимодействуют с диоксоленовым узлом, в то время как нульвалентные комплексы благородных металлов $M(PPh_3)_4$ ($M = Pd, Pt$), координируются по серасодержащему сайту.

При замене трифенилфосфина на бидентатные лиганды 1,2-бис(дифенилфосфино)бензол и 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен направление координации палладия не изменяется: дитиолатные комплексы **2-3** выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы методом РСА, ЯМР- и ИК-спектроскопии. Примечателен тот факт, что при координации металлофрагмента по дитиоленовому сайту лиганда, реакционная способность хинонового фрагмента сохраняется, правда, следует отметить существенное снижение окислительной способности по сравнению с исходным соединением **1**. При восстановлении дитиолатных комплексов **2** и **3** образуются соответствующие парамагнитные гетеробиядерные аддукты. Методом ЭПР-спектроскопии зафиксировано образование *o*-семихинолятов таллия, а также соответствующих производных марганца **4-7**.

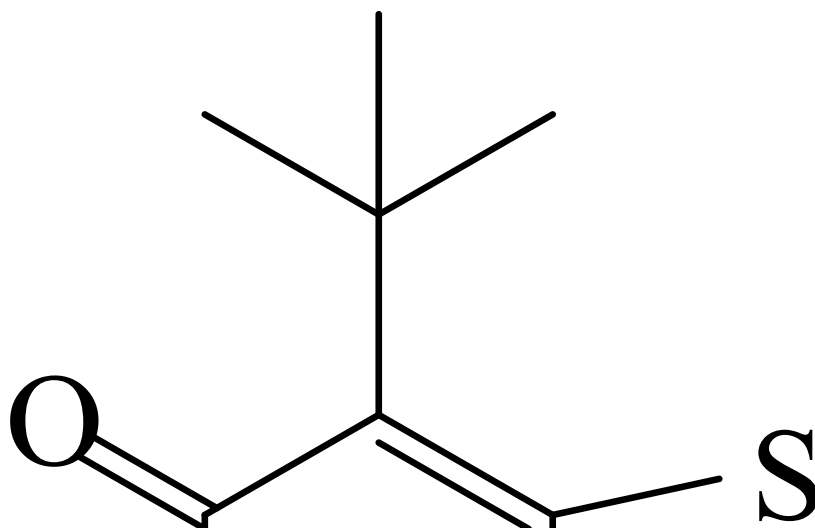


Схема 1. Дитиолатные комплексы **2-3** и биядерные марганцевые аддукты

Вариативность направления присоединения палладиевого металлофрагмента отмечена в случае использования бидентатных фосфинов с алкильным мостиком. Так, при взаимодействии лиганда **1** с $\text{Pd}(\text{dppe})_2$ (dppe – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан) образуется соответствующий катехолат **8**, структура которого подтверждена методами РСА и ИК-спектроскопии. Тем не менее, реакция **1** с дибензилиденацетоновым комплексом палладия в присутствии фосфина, в условиях, описанных авторами [2], приводит к образованию дитиолатного изомера **9**, являющегося более стабильным с термодинамической точки зрения согласно расчетам.

Схема 2. Взаимодействие лиганда **1** с производными Pd и dppe

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-43-02350 p_поволжье_a)

[1] V.A. Kuropatov, G.A. Abakumov, G.K. Fukin, S.V. Klementieva, V.K. Cherkasov. Sterically Hindered o-Quinone Annulated with Dithiete: A Molecule Comprising Diolate and Dithiolate Coordination Sites // Chem. Eur. J., 2012, V. 18, P. 13821

[2] J.D. Wrixon, J.J. Hayward, O. Raza, J.M. Rawson. Oxidative addition chemistry of tetrathiocines: synthesis, structures and properties of group 10 dithiolate complexes // Dalton Trans., 2014, V. 43, P. 2134

ЗАВИСИМОСТЬ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ 2D-НАНОМАТЕРИАЛОВ TiO₂-ZrO₂ ОТ СОСТАВА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Мокрушин А.С.¹, Попов В.С.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹,
Васильев А.А.², Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹*

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

² НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

Artyom.nano@gmail.com

Проблема получения новых чувствительных наноматериалов для химической газовой сенсорики с улучшенными характеристиками по-прежнему привлекает внимание ученых и технологов. Создание энергоэффективных, компактных датчиков для определения содержания кислорода на производстве и в медицине, а также их интеграция с МЭМС и носимой электроникой в настоящее время приобретает все большую актуальность.

В данной работе использовалась система ZrO₂-TiO₂, крайние точки которой ZrO₂ является ионным полупроводником, а TiO₂ (нестехиометрического состава) – электронным. Данная система выбрана для создания тонких наноструктурированных плёнок, способных детектировать различные аналиты (в нашем случае кислород и этанол) при низких температурах (300-350° С).

Целью нашей работы являлось – получение золь-гель методом 2D-наноматериалов системы ZrO₂-TiO₂ с различным составом и условиями кристаллизации и изучение их газочувствительных свойств.

Тонкие пленки ZrO₂-TiO₂ формировались на керамических подложках сенсорных элементов из оксида алюминия. 2D – наноматериалы ZrO₂-TiO₂ получали золь-гель методом, гидролитически активный раствор алкоксоацетилацетонатов циркония и титана наносили методом dip-coating. Для кристаллизации оксидов различных составов образцы подвергались термообработке при различных условиях (таблица 1).

Изучение сенсорных свойств полученных оксидных пленок, проводили на специально спроектированной установке. В качестве аналитов выбраны кислород и этанол, инертный газ – аргон.

Получены зависимости сопротивления сенсорных элементов в атмосфере газовых смесей от условий термообработки и состава. Установлено влияние величины отклика на кислород при введении к TiO₂ различных концентраций ZrO₂. Установлены оптимальные

условия кристаллизации для получения максимальной величины отклика для состава $10\%ZrO_2-TiO_2$ при относительно низких температурах $300-350^\circ C$.

Таблица 1. Состав и условия термообработки сенсорных элементов с нанесенным чувствительным слоем

№	Состав полученных покрытий	Условия кристаллизации
1	TiO_2	$750^\circ C$, 1 час
2	$10\%ZrO_2-TiO_2$	$500^\circ C$, 1 час
3		$750^\circ C$, 1 час
4		$750^\circ C$, 1 час в Ar; → → $500^\circ C$, 1 час воздух
5		$750^\circ C$, 5 час
6		$34\% ZrO_2-TiO_2$
7	$50\% ZrO_2-TiO_2$	$750^\circ C$, 1 час
8	$70\%ZrO_2-TiO_2$	$750^\circ C$, 1 час
9	$95\%ZrO_2-TiO_2$	$750^\circ C$, 1 час
10	ZrO_2	$750^\circ C$, 1 час

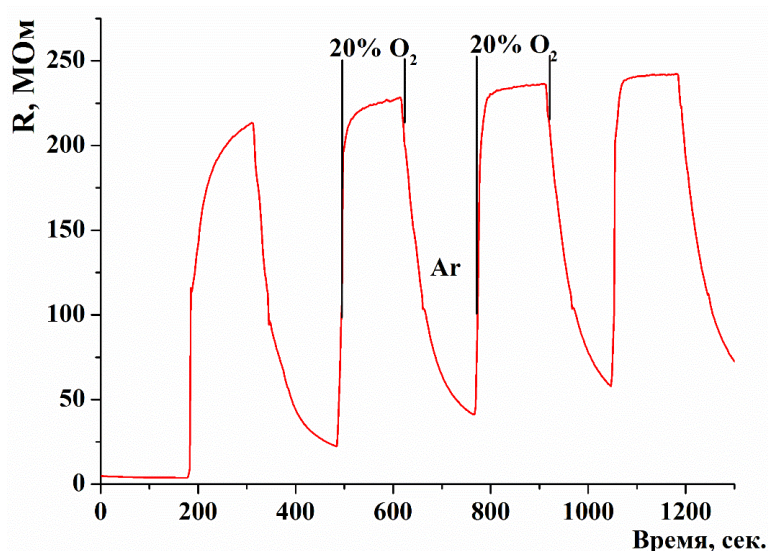


Рис.1 Отклик на кислород тонких наноструктурированных плёнок состава $10\%ZrO_2-TiO_2$ с условиями кристаллизации $500^\circ C$, 1 час на воздухе

Данный подход показал свою применимость в создании компактных датчиков на кислород и позволил использовать полезные свойства диоксида циркония и диоксида титана для получения стабильной системы, позволяющей детектировать указанные аналиты при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№№ 15-29-01213 и 14-03-00983).

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ И $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Мошарева М.А., Новикова С.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

moshareva.m@gmail.com

В настоящее время значительное внимание уделяется созданию электрохимических устройств, основанных на твёрдых электролитах. Соединения со структурой NASICON во многом отвечают требованиям, предъявляемым к электролитам, таким как высокая проводимость, стабильность, низкий коэффициент термического расширения. Общая формула класса соединений $\text{A}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$ и др. [1]. Материалы с протонной проводимостью ($\text{A} = \text{H}^+, \text{NH}_4^+$), могут рассматриваться в качестве твердых электролитов для среднетемпературных топливных элементов. Ранее было показано, что $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает термостабильностью в интервале температур $\sim 250 - 500^\circ\text{C}$ и относительно высокой ионной проводимостью [2]. Соединения гафния со структурой NASICON исследованы в гораздо меньшей степени. Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON.

Образцы $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы гидротермальным методом [3]. Показано, что в зависимости от pH смеси исходных реагентов полученные образцы имеют гексагональную $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{hex} (pH 3,4) или кубическую $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{cub} (pH 6,1) модификации.

Образец $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{hex} термически стабилен до 550°C . При термическом разложении $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{hex} по данным масс-спектропии отходящих газов, происходит последовательное выделение аммиака и воды. В результате термообработки $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{hex} при 550°C в течение 72 часов была получена триклинная форма фосфата $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{tricl} со структурой NASICON. На термограмме $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{tricl} можно выделить две ступени потери массы: первая ($\sim 200^\circ\text{C}$) соответствует удалению кристаллизационной воды, вторая ($700-900^\circ\text{C}$) – разложению безводного кислого фосфата. Газообразным продуктом разложения $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{tricl} является вода. Следует отметить, что в газообразных продуктах разложения отсутствует аммиак. Это свидетельствует о том, что процесс разложения $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{hex} до $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ –{tricl} произошёл полностью. По данным о потере массы кристаллизационной и структурной воды был рассчитан состав продукта $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ – {tricl}.

Разложение $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 - \{\text{cub}\}$ начинается при 200°C и не завершается при 900°C . При этом интенсивная потеря массы начинается при 550°C , а максимум приходится на 800°C . Аммиак выделяется в два этапа, второй из которых протекает при температуре разложения кислой соли, что делает невозможным получение $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$. В результате термообработки $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 - \{\text{cub}\}$ при 550°C в течение 72 часов был получен продукт частичного разложения, имеющий кубическую модификацию $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 - \{\text{cub}\}$. $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ триклинной модификации структуры NASICON был также получен ионным обменом из $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$. $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ предварительно синтезировали твёрдофазным методом [4]. Показано, что обменная реакция проходит полностью. Этот материал обозначен $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \{\text{tricl-o}\}$.

Исследована ионная проводимость полученных материалов. Показано, что проводимость водородных форм несколько выше по сравнению с аммонийными формами, а проводимость кубической модификации выше по сравнению с гексагональной или триклинной. Однако, кубическая модификация термически менее стабильна и постепенно разлагается при нагревании, начиная с 200°C . Проводимость образца $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O} - \{\text{tricl}\}$, полученного разложением $\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ несколько меньше, чем проводимость образца, полученного ионным обменом. Это может быть связано с большим размером частиц $\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \{\text{tricl-o}\}$, что согласуется с данными электронной микроскопии.

Таблица 1. Значения ионной проводимости полученных материалов при 450°C .

Состав	Ионная проводимость при 450°C , $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
$\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 - \{\text{cub}\}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{NH}_4\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 - \{\text{hex}\}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
$(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 - \{\text{cub}\}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O} - \{\text{tricl}\}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \{\text{tricl-o}\}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (проект I.14П26).

- 1) A. B. Yaroslavtsev, I. A. Stenina Rus. J. of Inorg. Chem., 2006, 51, 1, 97–116.
- 2) R. Slade, K. Youngand, N. Bonanos, Solid State Ionics, 1991, 46, 83.
- 3) A. Clearfield; B.D. Roberts; M.A. Subramanian, Mater. Res. Bull., 1984, 19, 219.
- 4) I.A. Stenina, I.Yu. Pinus, A.I. Rebrov, A.B. Yaroslavtsev, Solid State Ionics, 2004, 175 445 – 449.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

*Мухин Е.А.*¹, *Сафронова Т.В.*², *Путляев В.И.*²

¹ Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

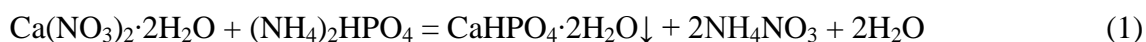
² Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

emukhin@lenta.ru

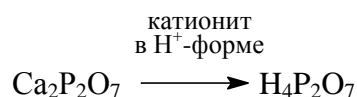
Создание неорганических материалов для искусственных костных имплантатов — одно из важнейших направлений развития современного медицинского материаловедения. В настоящее время одним из наиболее перспективных является регенеративный подход лечения костной ткани с применением биорезорбируемых керамических материалов. Данный подход предполагает постепенное замещение материала имплантата растущей костной тканью. При этом сам материал играет роль опоры и источника элементов фосфора, кальция и магния для восстановления утраченной ткани. Разработка новых видов керамики на основе фосфатов кальция с мольным соотношением $\text{Ca/P} \leq 1,5$ расширит основу для продвижения регенеративного метода лечения. Снижение соотношения Ca/P позволит повысить растворимость материалов на основе фосфатов кальция.

Целью данной работы является получение керамических материалов с низкой температурой обжига/спекания в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, содержащих фазу пирофосфата кальция.

Синтезирован прекурсор фазы пирофосфата кальция — дигидрат гидрофосфата кальция (брушит) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (реакция 1). Полученный порошок обжигали в течение 2 часов при 700°C (реакция 2). По данным РФА состав порошка после обжига был представлен $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Для получения керамических материалов подготовлены высококонцентрированные суспензии (пасты) из пирофосфата кальция. В качестве дисперсионной среды использовали кислоту, синтезированную из исходного полифосфата с использованием ионного обмена.



При формовании с использованием вибрации соотношение твёрдая фаза/жидкая фаза варьировали от 0,675 до 0,825 г/мл, концентрация кислоты составляла 0,5 М. Возможно, что при взаимодействии $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ образуется дигидропирофосфат кальция $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Однако, по данным РФА фазовый состав образцов после формования был представлен пирофосфатом кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Полученные объёмные образцы подвергали обжигу в интервале температур 700 – 1000 °С. Данные РФА показали, что фазовый состав керамики после обжига в интервале температур 700 – 1000 °С был представлен $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Установлено, что в результате обжига в интервале температур 900 – 1000 °С линейная усадка образцов составила 15 – 30%, что не является характерным для керамики на основе порошка пирофосфата кальция, не содержащего спекающих добавок. Таким образом, пирофосфорную кислоту, полученную с помощью ионного обмена, можно рассматривать в качестве добавки, понижающей температуру спекания керамики на основе пирофосфата кальция.

В настоящей работе предложен способ получения керамики с пониженной температурой спекания на основе порошка пирофосфата кальция с использованием формования из высококонцентрированных суспензий, содержащих пирофосфат кальция как прекурсор основной фазы и пирофосфорную кислоту в качестве спекающей добавки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАФИТИЗАЦИИ НАНОДИСПЕРСНОГО АЛМАЗНОГО ПОРОШКА

Нам А.О.¹, Полушин Н.И.¹, Кучина И.Ю.¹, Захарова Е.С.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

nam.anastasiya@bk.ru

В настоящее время углеродные наноматериалы и связанные с ними нанотехнологии являются перспективным направлением. В данной работе представлены результаты исследования процесса графитизации алмазного нанопорошка. Была установлена температура начала графитизации – 1100 °С. Также был проведен структурный анализ образца до и после нагрева.

Определение фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов проводили при комнатной температуре методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа на дифрактометре ДРОН-3М [1]. Исследование влияние температуры на нанодispersный алмазный порошок проводились на высокотемпературном дифрактометре Geigerflex фирмы Rigaku. Нагрев происходил в вакууме $4-6,6 \cdot 10^{-3}$ Па, в интервале температур 25 - 1300 °С. При установлении заданной температуры проводили съемку. Фазовый анализ материалов осуществлялся с помощью программ «PHAN» и «OUTSET».

В качестве образца был использован алмазный порошок УДА ГО-СП. Качественный фазовый анализ исходного образца представлен на рисунке 1.

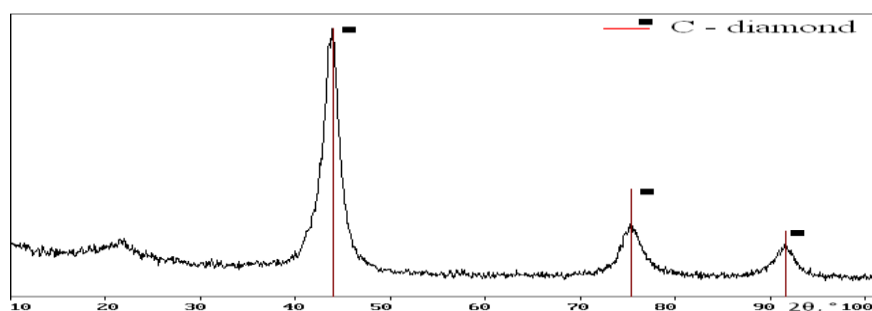


Рисунок 1 – Качественный анализ исходного порошка УДА ГО–СП

В области малых углов (2θ : 15 - 25 °) наблюдается гало, характерное для рентгеноаморфной фазы. Средний диаметр бездефектного сферического блока кристаллической фазы (ОКР) составил 4,8 нм, однородная среднеквадратичная микродеформация 0,124 %, хаотическая среднеквадратичная микродеформация 0,092 %

период кристаллической решетки $a = 0,3576$ нм. Данные по расчету межплоскостного расстояния (d_{002}), интегральной интенсивности (I), и размеру ОКР образовавшейся фазы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры структурных характеристик фазы не алмазного углерода

T, °C	τ , мин	d_{002} , нм	I, имп·град·с-1	ОКР(ср), нм
1100	-	$0,3411 \pm 0,0002$	335 ± 2	36 ± 3
1200	-	$0,3416 \pm 0,0002$	321 ± 2	25 ± 6
1200	15	$0,3416 \pm 0,0002$	377 ± 2	20 ± 3
1200	35	$0,3413 \pm 0,0002$	374 ± 2	35 ± 3
1200	65	$0,3411 \pm 0,0002$	391 ± 2	31 ± 3

После нагрева образец охладили закалкой. Размер ОКР составил 5 нм, однородная среднеквадратичная микродеформация 0,382 %, хаотическая среднеквадратичная микродеформация 0,049 %, период кристаллической решетки $a = 0,3575$ нм.

Выводы

Определена температура начала графитизации (1100 °C) и параметры образовавшейся фазы графита на поверхности нанодисперсного алмазного порошка марки УДА ГО-СП в процессе нагрева. Экспериментально установлено, что на поверхности нанодисперсного алмазного порошка при нагреве образуется хорошо упорядоченный графит. Установлено, что с увеличением времени выдержки нанодисперсного алмазного порошка при заданной температуре происходит упорядочение структуры образовавшегося графита (уменьшается межслоевое расстояние). После нагрева и выдержке при температуре 1200 °C для УДА ГО-СП наблюдается незначительное увеличение размера ОКР, увеличение однородной среднеквадратичной микродеформации и уменьшение хаотической среднеквадратичной микродеформации.

[1] Горелик С. С, Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.

ВЛИЯНИЕ СВЧ НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ БИОСОВМЕСТИМОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Невдаха А.И., Орлов М.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

alenanevdaha@mail.ru

Определено влияние воздействия СВЧ на размеры и морфологию нанокристаллов биосовместимого гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) в ходе его синтеза из водных растворов в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. На основе результатов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ДТА, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) продуктов синтеза проанализированы фундаментальные взаимосвязи состав – условия синтеза – структура – дисперсность – свойства при воздействии СВЧ в условиях синтеза, моделирующих процесс биоминерализации.

Таблица 1. Кристаллографические и морфологические характеристики НКГА, образующихся в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в ходе синтеза под воздействием СВЧ в продолжение 2, 5 и 10 мин.

($\parallel C$, $\perp C$ – размеры НКГА вдоль и перпендикулярно гексагональной оси “с”, соответственно)

Время синтеза, мин.	Состав (брутто, с учетом адсорбированной воды)	Параметры э.я., Å		Размеры кристаллов, нм		Соотношение $\parallel C / \perp C$
		a	c	$\parallel C$	$\perp C$	
2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 5,7\text{H}_2\text{O}$	9.425	6.873	30	17	1,77
5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$	9.423	6.878	29	16	1,81
10	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$	9.421	6.873	23	13	1,77

ГА является основной неорганической компонентой нативной костной ткани. Благодаря высокой биосовместимости и биоактивности ГА широко используется в медицине в качестве материала имплантатов. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей.

Синтез из водного раствора в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ проводили на воздухе в продолжение 2, 5 и 10 мин. в СВЧ устройстве (LGMS-1744W, $F=2450$ МГц; $W=700$ Вт). По окончании синтеза раствор отстаивали, декантировали и сушили на воздухе при 100°C . Продуктом синтеза являлся гексагональный (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) НКГА стехиометрического ($\text{Ca/P}=1.67$) состава, параметры элементарной ячейки которого находятся в удовлетворительном соответствии с табличными данными (JCPDS № 9-432: $a=9,418$ Å; $c=6,884$ Å) (табл. 1). В продуктах синтеза и отожженных (1000°C , 2 ч) образцах НКГА примеси посторонних фаз отсутствовали (рис. 1).

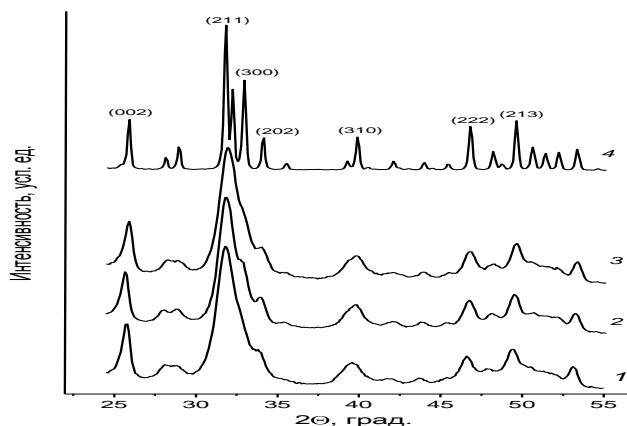


Рис. 1. Дифрактограммы НКГА, синтезированного под воздействием СВЧ излучения в продолжение 2 (1), 5 (2), 10 мин. (3), и мелкокристаллического ГА (термообработка 1000°C , 2 ч) (4)

Результатом воздействия СВЧ в ходе синтеза НКГА явилось некоторое уменьшение параметра решетки “с” (~ 6.875 Å) по сравнению с НКГА, синтезированным без внешних воздействий (~ 6.885 Å). Этот эффект сочетается с одновременным уменьшением размеров НКГА вдоль осей “с” и “а” и остающимся практически неизменным отношением “ $\parallel C / \perp C$ ” ~ 1.8 (рис. 2).

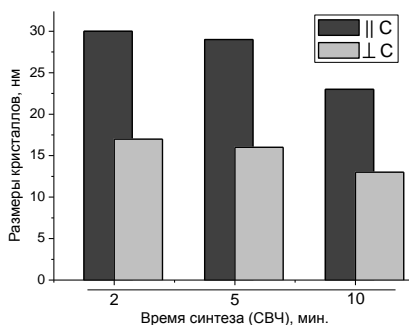


Рис. 2. Геометрические характеристики НКГА, синтезированных под воздействием СВЧ в продолжение 2, 5 и 10 мин

Эта информация может представлять интерес как для целей направленного синтеза материалов с заданными размерами и морфологией НКГА, так и для учета возможного влияния СВЧ излучения на процессы метаболизма (в частности, процессы остеогенеза).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Никифорова П.А.¹, Кузьмина А.А.², Стенина И.А.¹

¹ Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

mikevazovski23@gmail.com

В настоящее время титанат лития-цинка состава $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ представляется одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Главными его недостатками являются низкие величины коэффициента диффузии ионов лития и электронной проводимости. Значительного улучшения рабочих характеристик электродных материалов можно добиться при переходе к материалам с малым размером частиц за счет обеспечения быстрого транспорта ионов лития по межзеренному пространству. Целью данной работы являлось получение материалов на основе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ с различным размером частиц, в том числе нанометрового диапазона, и исследование их электрохимических характеристик.

Титанаты лития-цинка получали золь-гель методом, варьируя температуру финального отжига. Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, импедансной спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Формирование фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ начинается уже при 400°C . С ростом температуры конечного отжига размер частиц закономерно увеличивается, в то время как величины проводимости уменьшаются ввиду уменьшения вклада поверхностной составляющей проводимости. Форма зарядно-разрядных кривых материалов, полученных при низких температурах финального отжига, заметно отличается от таковых для $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, полученного при 800°C : как заряд, так и разряд протекает в существенно более широком диапазоне потенциалов при неуклонном его изменении. При этом исчезает плато как при 1.5 В на разрядных кривых, так и при 0.5 В на зарядных кривых. При циклировании в стандартном диапазоне потенциалов от 1 до 3 В наибольшими емкостями (50 мАч/г) характеризуются титанаты лития-цинка, полученные при 500°C . При циклировании в диапазоне потенциалов 0.01-3 В были получены наиболее высокие значения электрохимической емкости (180 мАч/г) для $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ после конечного отжига образцов как при 500, так и при 600°C .

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

vitnik68@mail.ru

В последнее время в мире активно ведутся работы, связанные с аккумулярованием солнечной энергии, детектированием примесей в воздухе, фоторазложением органических загрязнителей в воде и атмосфере. Во всех этих направлениях перспективным является применение диоксида титана, так как он обладает широкой запрещенной зоной и высоким показателем преломления, прозрачен в видимой области спектра. При этом важной задачей является разработка новых подходов, позволяющих синтезировать высокодисперсный TiO_2 с заданными свойствами как в виде порошка и волокон, так и в качестве тонких плёнок и объёмной керамики. Известно также, что эффективно получать наноматериалы различного типа позволяет золь-гель технология с применением алкоголятов, β -дикетонатов и гетеролигандных комплексов металлов [1-5]. Такие характеристики тонких плёнок диоксида титана как толщина, дисперсность частиц, равномерность структуры, а также фазовый состав в существенной степени определяют их эффективность и функциональные свойства. Контролировать данные параметры материала возможно на этапе синтеза прекурсоров, изменяя их структуру и, соответственно, реакционную способность. Таким образом, целью данной работы являлось установление влияния состава координационной сферы комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$ на реакционную способность и их применение при получении тонких наноструктурированных плёнок диоксида титана с применением золь-гель технологии.

Синтез гетеролигандных прекурсоров осуществлялся при частичном замещении алкоксильных групп на $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ -лиганды путём добавления ацетилацетона к раствору тетрабутоксититана в бутаноле. Влияние состава координационной сферы на гидролитическую активность комплексов изучалось с помощью ротационной вискозиметрии [6]. В результате была определена зависимость кинетики процесса гелеобразования раствора прекурсоров в ходе гидролиза от степени экранирования центрального атома.

Далее на поверхность полированных кремниевых подложек методом dip-coating наносились тонкие плёнки раствора алкоксоацетилацетоната титана, в объёме которых за счёт влаги воздуха далее протекали процессы гидролиза и поликонденсации с образованием

геля. После сушки и формирования ксерогеля производилась термообработка при различных температурах, в результате чего происходила кристаллизация диоксида титана. Таким образом были получены однослойные и двухслойные тонкие плёнки, фазовый состав которых изучался с применением рентгенофазового анализа. При этом показано влияние толщины покрытия на температуру фазового перехода «анатаз – рутил». Зависимость микроструктуры покрытий и дисперсности частиц от температуры синтеза изучена с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-29-01213 офи_м.

[1] *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов.* Патент РФ №2407705, 2010.

[2] *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. №3. P. 307–312. DOI: 10.1134/S0036023612030278.

[3] *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. №12. P. 1521–1528. DOI: 10.1134/S0036023612120194.

[4] *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко.* Патент РФ №2521643, 2013.

[5] *N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov.* *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, V. 60. №7. P. 795–803. DOI: 10.1134/S0036023615070153.

[6] *N.P. Simonenko, V.A. Nikolaev, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov.* *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, V. 61. №8 (in print).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФТОРБОРАТОВ ДИПИРРИНОВ И АЗА-ДИПИРРИНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

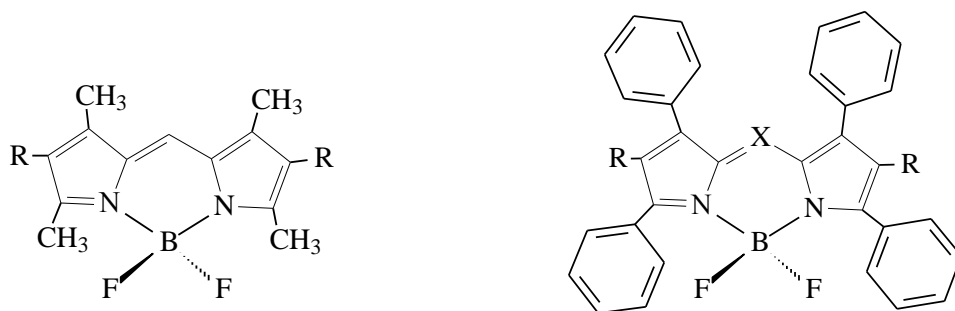
*Никонова А.Ю.*¹, *Бумагина Н.А.*², *Антина Е.В.*², *Нуранеева Е.Н.*², *Буркова С.Л.*²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

nad@isc-ras.ru

В настоящее время известны многочисленные классы органических люминофоров, среди которых BODIPY признаны наиболее универсальными красителями и флуорофорами, популярность которых на протяжении последних двух десятилетий неуклонно растет [1, 2]. Актуальное направление современной химии BF₂-дипиррометенов связано с поиском путей целевого регулирования физико-химических свойств BODIPY под конкретные прикладные задачи. К главным задачам можно отнести: смещение спектров поглощения и флуоресценции в длинноволновую область фототерапевтического окна или, наоборот, синюю область, усиление интенсивности поглощения, увеличение или снижение квантового выхода флуоресценции, инициирование фосфоресценции, генерации вынужденного излучения и др.



Группа I: R = H, CH₃, C₃H₇, C₅H₁₁, C₇H₁₅, Hal Группа II: X = CH, N; R = H, Cl, Br

Рис. 1. Структуры BODIPY.

В докладе представлены результаты сравнительного анализа методик синтеза и спектрально-люминесцентных характеристик в органических растворителях двух групп BODIPY (рис. 1), модифицированных гетероатомами и алкильными заместителями по пиррольным кольцам (группа I) или фенильными группами и гетероатомами (галогенов и азота) по всему дипирриновому остову, включая мезо-спейсер (группа II).

Типичная методика получения BODIPY (X = CH) и аза-BODIPY (X = N) основана на реакции соответствующего лиганда с эфиром трифторида бора(III) в среде хлористого метилена с последующей очисткой и идентификацией продукта методами ^1H ЯМР, элементного анализа, масс-спектрометрии и пр. Спектры поглощения и испускания рассматриваемых групп красителей находятся в видимой и ближней ИК-областях. Для BODIPY I-ой группы максимум интенсивной $S_0 \rightarrow S_1$ полосы находится в диапазоне 503-537 нм (в циклогексане). Длинноволновый (до 120 нм) сдвиг в спектрах фенилзамещенных комплексов (группа II) с $\lambda_{\text{max}} = 565-654$ достигается за счет суммарного эффекта введения азота в *мезо*-позицию и частичного сопряжения ароматических систем фенильных заместителей и дипиррометенового остова лиганда.

Спектры флуоресценции всех BODIPY зеркально отражают спектры поглощения со Стоксовыми сдвигами до 6–19 нм для комплексов I-ой группы и до 27–37 нм – для комплексов группы II. Для алкил- и фенилзамещенных BODIPY характерны высокие (до 100%) значения квантовых выходов флуоресценции в растворах, аза-BODIPY флуоресцируют с 5-40 раз меньшим квантовым выходом вследствие замены метинового *мезо*-спейсера на атом азота и эффекта тяжелого атома для галогензамещенных аза-BODIPY.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00611 мол_а.

- [1] Loudet A., Burgess K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891.
- [2] Ziessel R., Ulricha G., Harriman A. The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 496.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, А ТАКЖЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ФОСФАТОВ

Орлов Н.К.¹, Милькин П.А.¹, Евдокимов П.В.¹, Путляев В.И.²

¹ Факультет наук о материалах Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

nicolasorlov174@gmail.com

На сегодняшний день разработка новых биоматериалов – одно из заметных направлений неорганического материаловедения. Особенно стоит выделить разработку материалов для замены поврежденной костной ткани. Такие материалы должны обладать хорошей резорбируемостью, достаточными механическими характеристиками, а также быть остеиндуктивными, т.е. способствовать росту нативной кости. В настоящее время костные имплантаты изготавливают, в основном, из гидроксиапатита (ГАП) и трикальциевого фосфата (ТКФ), но эти материалы не удовлетворяют абсолютно всем выше предъявленным требованиям.

Лучшими свойствами обладают двойные фосфаты кальция и щелочного металла (например, натрия и калия) со структурой ренанита. Однако большой объемный эффект при фазовых переходах в натриевом ренаните негативно влияет на механические характеристики керамических материалов, а высокое содержание калия в калиевом ренаните может вызвать цитотоксический эффект при использовании материалов на основе таких соединений. В этой связи перспективным представляется использование твердых растворов на основе Na/K-ренанитов типа $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$. Это предполагает исследование тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$, первым шагом которого является подробное изучение системы $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$.

В процессе работы была построена примерная фазовая диаграмма двойных фосфатов кальция и щелочных металлов, которая обладает большой областью гомогенности в области составов от 0,4 до 0,6 мольных долей калиевого ренанита.

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ НАФИОН И КИСЛЫХ СОЛЕЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Осипов А.К.^{1,2}, Сафронова Е.Ю.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

osipov.aleksander.k@gmail.com

Использование топливных элементов (ТЭ) в качестве альтернативных источников энергии на сегодняшний день является отличным способом уменьшения негативного влияния на экологию планеты. Однако для широкого внедрения ТЭ в энергетику необходимо еще решить ряд проблем, одна из которых связана с поиском оптимального твердого электролита - протоннообменной мембраны. Основной проблемой известных сегодня материалов является низкая протонная проводимость мембраны в условиях низкой влажности. Это влечёт необходимость дополнительного увлажнения мембранно-электродного блока (МЭБ) и значительное усложнение конструкции ТЭ, что оборачивается дополнительными затратами. Улучшения транспортных свойств можно добиться путем введения в матрицу мембраны наночастиц кислых солей гетерополикислот (ГПК), способных удерживать воду при пониженной влажности и обладающих протонной проводимостью.

Целью данной работы стал синтез и исследование транспортных и механических свойств мембран Nafion, допированных кислыми солями ГПК состава $M_xH_{3-x}PA_{12}O_{40}$, $M_xH_{4-x}SiA_{12}O_{40}$ (M=Rb, Cs; A=W, Mo). Мембраны были получены методом отливки из растворов, содержащих наночастицы допанта в различных концентрациях (от 1.5 до 10 мас.%) и с различным распределением допанта по объёму мембраны (объемно- и поверхностно-модифицированные).

Для гибридных мембран с однородным распределением допанта было установлено, что при введении наночастиц кислых солей ГПК протонная проводимость увеличивается (рис. 1).. Наибольшей проводимостью обладают образцы содержащие 3 мас.% соли. Наиболее высокие значения проводимости показали материалы, содержащие соли кремний-вольфрамовой и кремний-молибденовой ГПК. Использование солей фосфорно-вольфрамовой ГПК в качестве допанта также позволяет добиться достаточно высокой

протонной проводимости. С уменьшением влажности, проводимость образцов падает, однако разница в проводимости между исходной мембраной и гибридными становится значительней. Так, при RH=32% проводимость гибридной мембраны (Nafion + 3% $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) более чем в 6 раз превосходит проводимость мембраны Nafion и достигает значения $4.14 \cdot 10^{-3}$ См/см.

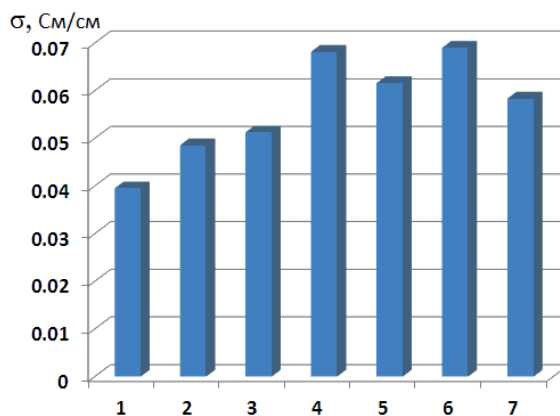


Рис. 1. Протонная проводимость (См/см) мембраны Nafion (1) и гибридных мембран Nafion, содержащих 3 мас.% допанта: $\text{Rb}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2), $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3), $\text{Cs}_{2.3}\text{H}_{0.7}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (4), $\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (5), $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (6), $\text{Cs}_{3.3}\text{H}_{0.7}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (7). Измерения в контакте с водой при температуре 40°C

Также для полученных гибридных мембран удалось добиться уменьшения диффузионной проницаемости 0.1 М раствора HCl в воду. На фоне повышения проводимости мембран, это свидетельствует о повышении селективности переноса катионов.

Показано, что модификация мембран не влияет негативно на их механические свойства и установлено влияние механических деформаций на транспортные свойства. Показано, что после разрыва проводимость деформированных гибридных мембран превышает проводимость исходной.

Были получены гибридные материалы с неоднородным распределением наночастиц допанта по толщине образца (20% от толщины мембраны содержали допант). Протонная проводимость таких образцов в контакте с водой несколько ниже по отношению к немодифицированному. В условиях низкой влажности гибридные мембраны с неоднородным распределением допанта показали более высокую проводимость по сравнению с исходной, однако, несколько уступили объёмно модифицированным.

Измерения диффузионной проницаемости поверхностно модифицированных мембран проводили в двух направлениях – когда диффузия идет с немодифицированной ($P_{\text{немод}}$) и модифицированной стороны ($P_{\text{мод}}$) (табл. 1). Как и в случае объёмно-модифицированных мембран, присутствие допанта приводит к понижению диффузионной проницаемости по

сравнению с исходной мембраной. Кроме того, наблюдается асимметрия ионного переноса: диффузионная проницаемость ниже в случае, когда раствор кислоты находится со стороны модифицированного слоя. Так, максимальный коэффициент асимметрии – 19% – и минимальная диффузная проницаемость получены для мембраны, содержащей 3 % $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в модифицированной стороне.

Таблица 1. Диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl в воду через исследуемые мембраны ($P \cdot 10^7$, см²/сек).

Состав модифицированного слоя	$P_{\text{немод}}$	$P_{\text{мод}}$	η , %
Nafion	1.55		0
Nafion + 3% $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.12	0.94	19
Nafion + 7% $\text{Cs}_{2.4}\text{H}_{0.6}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.25	1.16	8
Nafion + 3% $\text{Rb}_{2.3}\text{H}_{1.7}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1.28	1.13	13
Nafion + 10% $\text{Cs}_{2.7}\text{H}_{1.3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0.375	0.381	<2

Таким образом, допирование мембраны Nafion кислотными солями ГПК приводит к повышению протонной проводимости (особенно в условиях низкой влажности) наряду с уменьшением диффузионной проницаемости при концентрации допанта 3 мас. %. В случае поверхностно модифицированных мембран наблюдается асимметрия ионного переноса. Использование полученных гибридных мембран в качестве твердого электролита в ТЭ гораздо более эффективно по сравнению с исходной Nafion.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-29-04054).

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O-SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Пакленков В.В.¹, Васильев А.В.², Трусов Л.А.¹

¹ Факультет наук о материалах МГУ им М.В.Ломоносова, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ им М.В.Ломоносова, Москва, Россия

vladpaklenkov@mail.ru

Двойные перовскиты вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле, это эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация перовскитов в многокомпонентном оксидном стекле. В результате может образоваться стеклокерамический композит, в котором зерна перовскита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз.

Были изучены две серии образцов: 1 (50 масс. % $\text{Sr}_2\text{MoCrO}_6$, 50 масс. % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и 2 (60 масс. % $\text{Sr}_2\text{MoCrO}_6$, 40 масс. % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Образцы стекол были получены закалкой расплава во вращающиеся металлические валки. По данным РФА для образцов стекл полученных плавлением при 1200 °С состав 2 содержит кристаллические фазы, что связано с меньшим содержанием стеклообразующего оксида бора в составе. Поскольку состав 1 более перспективен ввиду отсутствия кристаллических фаз, то для него была проведена серия плавок при различных температурах: 1100 °С, 1200 °С, 1450 °С, соответственно. По данным РФА в образце 1100 содержится примесь SrMoO_4 , в образце 1200 кристаллических фаз не обнаружено, а в образце 1450 присутствует Cr_2O_3 .

Для аморфизованного образца 1200 был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА). Образец нагревался от комнатной температуры до 850 °С. Была получена кривая ДТА с небольшими экзотермическими пиками при 530 и 575 °С, большим экзотермическим пиком при 600 °С и эндотермическим пиком средней интенсивности при 690 °С. Для определения фазового состава стеклокерамики были произведены изотермические отжиги образцов стекол в токе аргона насыщенного парами аммиака при температуре 750 и 800 °С. Было показано, что образцы все образцы имеют одинаковый фазовый состав (SrMoO_4 , перовскит, CrO), однако их содержание различно. При переходе от

1100-750 к 1200-750 происходит снижение содержания молибдата стронция (SrMoO_4) и увеличение содержания перовскита и оксида хрома (II). Таким образом, было показано, что температура термостатирования расплава, а также условия последующей термообработки существенно влияют на состав и свойства стеклокерамики. Работа поддержана грантом РФФИ 16-03-00888-А.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА

Шапкин Н.П.¹, Хальченко И.Г.¹, Земнухова Л.А.^{1,2}, Панасенко А.Е.^{1,2}

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

panasenko@ich.dvo.ru

Композиционные материалы на основе слоистых силикатов проявляют широкий диапазон полезных свойств – антикоррозионных, сорбционных, конструкционных и трибологических. Введение в состав природных силикатов, таких как вермикулит, биополимеров, например, хитозана или целлюлозы, позволяет получить материалы с новыми функциональными свойствами. Биodeградебельность подобных композиционных материалов в совокупности с распространенностью и доступностью вермикулита, делает использование подобных материалов выгодным в экономическом, технологическом и экологическом отношении. Настоящая работа посвящена получению и исследованию свойств композиционных материалов на основе вермикулита, модифицированного целлюлозой.

Модифицированный вермикулит и композиционные материалы на его основе получали путем обработки природного вспученного вермикулита (Ковдорское месторождение, Карелия) соляной кислотой, с последующим диспергированием совместно с целлюлозой при помощи кавитатора и добавлением аммиака для осаждения перешедших в раствор ионов металлов. Состав полученных образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав композиционных материалов на основе вермикулита

Образец	Содержание элементов, %						
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	C
1 Исходный вермикулит	44.7	29.8	15.1	5.7	7.9	0.78	–
2 Вермикулит + 12 % HCl	89.3	6.7	3.6	1.0	0.34	0.17	–
3 Вермикулит + 12% HCl + целлюлоза	84.5	1.0	4.5	0.9	0.20	0.10	7.5
4 Вермикулит + 12% HCl + целлюлоза, прокален при 600–700 °С	85.6	1.1	4.8	1.0	0.25	0.10	3.4
5 Вермикулит + 12% HCl + NH ₃	42.9	22.8	20.1	–	12.2	0.76	–
6 Вермикулит + 12% HCl + целлюлоза + NH ₃	56.7	16.5	14.2	0.57	10.0	0.93	9.3
7 Вермикулит + 12% HCl + целлюлоза + NH ₃ , прокален при 600–700 °С	56.8	16.5	13.9	0.52	10.4	0.89	3.8

Рентгенофазовый анализ показывает, что модификация вермикулита целлюлозой приводит к изменению межслоевого расстояния с 14.38 Å (образец 1) до 13.57 Å (образец 3), что, по-видимому, связано с интеркалированием целлюлозы в межплоскостное пространство. Как видно из результатов элементного анализа (табл. 1), прокаливание композиционных материалов с целлюлозой при температуре 600–700 °С не приводит к выгоранию органической компоненты, около 45% углерода остается в составе образца. При этом цвет образца из серого изменяется на песочно-розовый. На дифрактограммах прокаленных образцов (№ 4,7) отмечаются рефлексы, не соответствующие вермикулиту. Таким образом, прокаливание композиционных материалов на основе вермикулита с целлюлозой приводит к формированию новой кристаллической фазы.

Наибольший практический интерес представляет изменение структуры и, соответственно, сорбционных свойств вермикулита после его модификации и образования композиционных материалов. Характеристики пористости (определенные по сорбции азота, метод БЭТ) и сорбционной емкости исследованных образцов по отношению к красителю бриллиантовому зеленому (БЗ) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики композиционных материалов на основе вермикулита

№	Средний размер частиц, нм	Удельный объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм	S _{уд} , м ² /г	Емкость по БЗ, мг/г
2	26.8	0.139	2–4	317.1	58.3
3	102.1	0.130	2.5–4	286.0	46.8
4	113.4	0.046	3–5	76.2	16.6
5	33.0	0.310	7.0	264.0	186.0
6	25.6	0.186	4.0	342.0	174.0
7	26.7	0.224	4.5	332.0	90.4

Из представленных данных видно, что наибольшими значениями удельной поверхности и наилучшими сорбционными свойствами обладают материалы, на поверхность частиц которых действием аммиака были осаждены гидроксиды металлов, перешедших в раствор в результате кислотной обработки вермикулита (образцы 5, 6 и 7). Необходимо отметить, что выход указанных образцов приближается к количественному относительно суммы масс исходного вермикулита и целлюлозы. Таким образом, данная схема получения позволяет не только не допускать попадания ионов металлов в сточные воды, но и существенно улучшает практически значимые свойства композиционных материалов на основе вермикулита.

СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ АРЕНА

Перекалин Д.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

dsp@ineos.ac.ru

Одной из наиболее интересных и актуальных задач металлоорганической химии является создание направленных методов синтеза соединений, обладающих ценными свойствами. Классический подход – замещение одного двухэлектронного лиганда (CO, PR₃, NR₃) на другой – несмотря на широкое применение, имеет ряд ограничений. В частности, его трудно использовать для получения комплексов с лабильными молекулами, которые не могут вытеснить более прочно связанные лиганды из исходных соединений. Кроме того, для проведения замещения, как правило, необходимо использовать избыток входящего лиганда и жесткие условия, которые увеличивают вероятность протекания побочных процессов.

В нашей работе развивается альтернативный подход к синтезу металлоорганических соединений, основанный на реакции замещения координированного арена. Исходные ареновые комплексы устойчивы, доступны и могут быть функционализированы с помощью классических органических трансформаций. Реакцию замещения арена часто можно осуществить в мягких условиях за счет фотохимической активации комплексов, что дает возможность обойти термодинамические ограничения.

В рамках этой концепции нами был разработан общий метод синтеза циклопентадиенильных комплексов рутения на основе реакции замещения нафталина в легкодоступном соединении [CpRu(C₁₀H₈)]⁺ (**1**) [1]. Так, взаимодействие **1** с двухэлектронными лигандами L дает катионные полусэндвичевые комплексы [CpRuL₃]⁺ (L = CO, PR₃, ^tBuNC, и др.). Аналогичные реакции в присутствии галогенид-анионов приводят к каталитически-активным соединениям CpRuL₂X (X = Cl, Br, I) [2]. Замещение нафталина в катионе **1** на другие арены позволяет получить комплексы [CpRu(arene)]⁺, в том числе

производные ароматических аминокислот и пептидов [3], которые можно использовать для анализа распределения биомолекул в организме [4].

[1] *Perekalin D. S., Kudinov A. R.* Cyclopentadienyl ruthenium complexes with naphthalene and other polycyclic aromatic ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2014, T. 276, C. 153.

[2] *Perekalin D. S., Karslyan E. E., Trifonova E. A., Konovalov A. I., Loskutova N. L., Nelyubina Y. V., Kudinov A. R.* Synthesis of ruthenium half-sandwich complexes by naphthalene replacement in $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, C. 481.

[3] *Perekalin D. S., Karslyan E. E., Petrovskii P. V., Nelyubina Y. V., Lyssenko K. A., Kononikhin A. S., Nikolaev E. N., Kudinov, A. R.* Simple synthesis of ruthenium π -complexes of aromatic amino acids and small peptides // *Chem. Eur. J.* 2010, T. 16, C. 8466.

[4] *Perekalin D. S., Novikov V. V., Pavlov A. A., Ivanov I. A., Anisimova N. Yu., Kopylov A. N., Volkov D. S., Seregina I. F., Bolshov M. A., Kudinov A. R.* Selective ruthenium labeling of the tryptophan residue in the bee venom peptide melittin // *Chem. Eur. J.* 2015, T. 21, C. 4923.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ АНИОННЫМ СОСТАВОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ

Петров А.А.¹, Тарасов А.Б.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах, ²Химический факультет

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

basolon@gmail.com

Перовскитные солнечные ячейки являются одними из наиболее динамично развивающихся классов фотовольтаических устройств. С момента их открытия в 2009 году эффективность таких батарей увеличилась с 3,9% до 21% в 2015 году [1]. Ввиду ряда преимуществ, включая простоту их изготовления, низкую стоимость и доступность исходных реагентов, а также высокую эффективность, перовскитные солнечные ячейки могут составить конкуренцию кремниевым аналогам. [2]

Целью данного исследования являлось получение светопоглощающего слоя перовскита в виде структурированных нитевидных кристаллов, а также разработка методики получения тонких покрытий из этого материала. В рамках настоящей работы был изучен механизм роста вискероидов и определены оптимальные условия их формирования.

Было обнаружено, что при выдерживании кристаллов PbI_2 или $Pb(SCN)_2$ в растворе метиламмонийиодида на начальном этапе (менее 3 секунд) происходит ориентированное нарастание протяжённых структур перовскита на их поверхности. С увеличением времени выдерживания в растворе образующиеся структуры укрупняются и отделяются от поверхности, образуя вискеры.

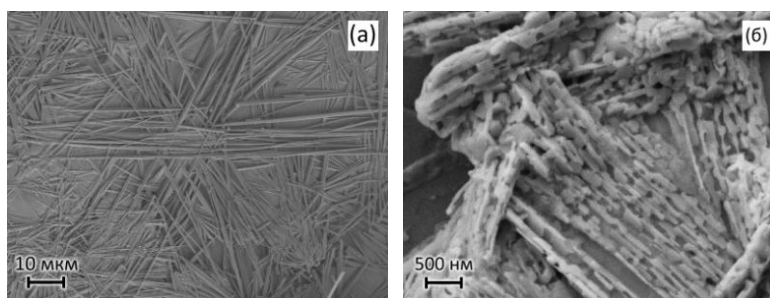


Рис. 1. Микрофотография вискероидов $CH_3NH_3PbI_3$ при различном увеличении

Проведение серии синтезов при низкой температуре показало, что понижение температуры до 4°C позволяет полностью подавить рост перовскита с побочной кубической морфологией, а длина вискеро́в увеличивается до сотни мкм (рис.1а). Фотографии РЭМ (рис.1б) позволяют предположить, что вискеро́ы образуются в процессе объединения частиц размером 200-300 нм, что свидетельствует о неклассическом механизме роста вискеро́в – ориентированном присоединении.

Оптические абсорбция и люминесценция перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с морфологией вискеро́в наблюдаются при более коротких длинах волн (762 нм и 778 нм) в сравнении с кубической (780 нм и 796 нм). Кроме того, в процессе роста перовскита край фундаментального поглощения и максимум люминесценции смещаются в область более длинных волн, а среднее время жизни носителей заряда, полученное из данных время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии, увеличивается.

Исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61316X0053.

[1] EPFL achieves 21% efficiency. Media Release Dyesol Ltd. Queanbeyan, 8 December 2015

[2] Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells // Nat. Mater., 2014. Vol. 13, №9. P. 838–842.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНТИМОНИДА МАРГАНЦА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ

Пиянзина К.И.^{1,2}, Риль А.И.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИМСЭН-ИФХ, Москва, Россия

²Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН

ksenia.pianzina@mail.ru

Для создания устройств спинтроники представляют интерес ферромагнетики с высокой температурой Кюри [1]. К их числу относится антимонид марганца. Это ферромагнетик инконгруэнтно плавиться при 840 °С и обладает широкой областью гомогенности (48,5-50 ат % Sb) [2]. Температура перехода из ферромагнитного (P63/mmc) в парамагнитное состояние (Pnma) MnSb зависит от содержания сурьмы и изменяется от 90 до 314 °С. В работе представлены результаты по получению объемных и пленочных образцов антимонида марганца. Объемные образцы были получены вакуумно-термическим методом из высокочистых порошков марганца и сурьмы. Синтез проводили в печи при температуре 890 °С в течении 57 часов, после чего образцы охлаждали в режиме выключенной печи. Идентификацию проводили с помощью РФА, ДТА и микроструктурного анализа. Термограммы образцов показали наряду с эффектом плавления антимонида марганца незначительный по величине эффект при 570 °С, соответствующий плавлению эвтектики со стороны сурьмы в системе Mn-Sb. На дифрактограммах РФА также был обнаружен незначительный избыток Sb по отношению к стехиометрическому составу в образцах. Это объясняло, почему согласно данным микроструктурным данным образцы антимонида марганца имели вид однородных слитков. Тонкие пленки MnSb были получены оригинальным методом представляющей собой последовательное напылением слоев марганца и сурьмы на подложки лейкосапфира и кремния, ориентированных, соответственно (0001) и (111) и отжигом при температурах до 560 °С. Этот способ позволил получить тонкие пленки антимонида марганца. Согласно РФА в пленках кроме MnSb наблюдался небольшой избыток сурьмы. Согласно данным АСМ пленки состояли из частиц со средним размером 750 нм.

[1] *S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev*, Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor–Ferromagnet Systems, ISSN 0036-0236, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 295–300.

[2] *V.G. Vanyarkho, N.A. Moshchalkova, V.M. Guchenko, and N.V. Fadeeva*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 24(6), 900-903 (1988) in Russian; *TR: Inorg. Mater.*, 24(6), 762-765 (1988).

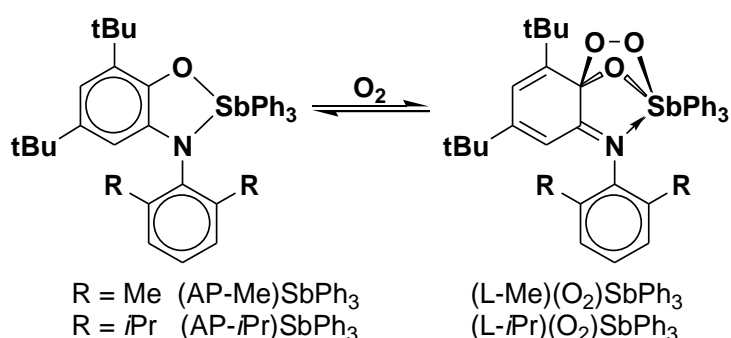
КАТЕХОЛАТЫ И О-АМИДОФЕНОЛЯТЫ СУРЬМЫ(V) В РЕАКЦИИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Поддельский А.И.¹

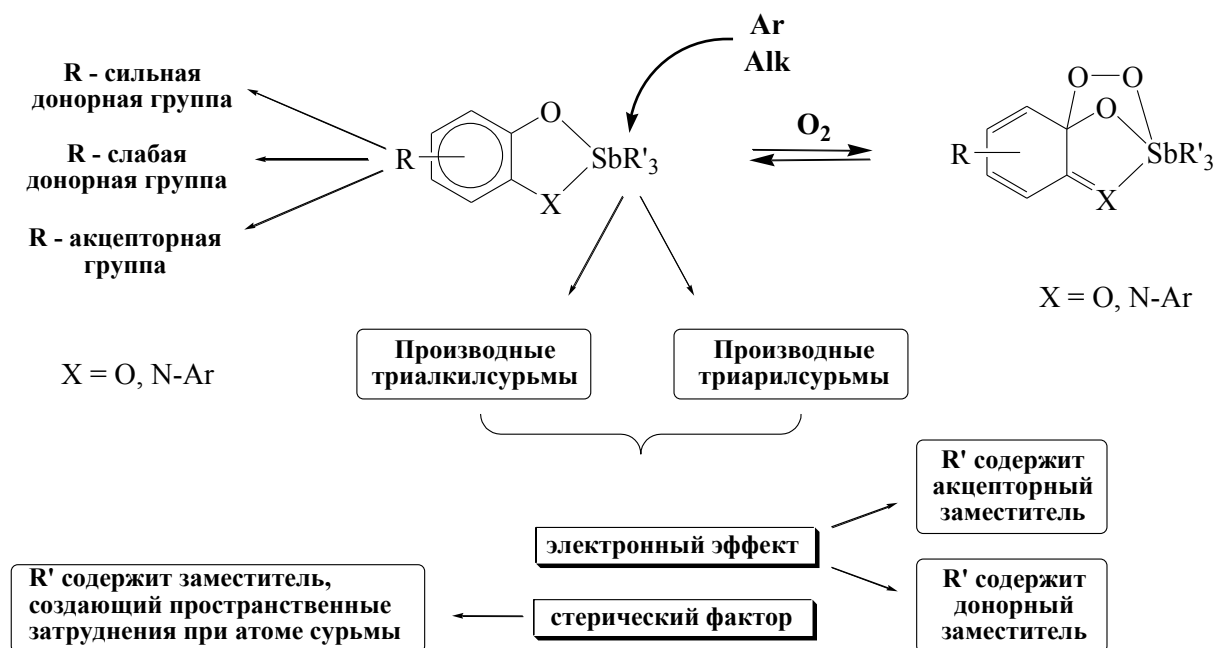
¹ ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

aip@iomc.ras.ru

Молекулярный кислород играет важную роль в биохимических и химических процессах. За последние три десятилетия много научных работ было посвящено исследованию реакций соединений переходных элементов с молекулярным кислородом, применению комплексов с молекулярным кислородом в различных реакциях. Однако в мире практически нет примеров, когда в обратимое взаимодействие с молекулярным кислородом вступали бы соединения непереходных металлов. В 2005 году в ИМХ РАН был синтезирован первый в мире пример комплекса непереходного металла, способного к обратимому присоединению и элиминированию молекулярного кислорода в мягких условиях [1]. Показано, что комплексы сурьмы(V) на основе таких редокс-активных лигандов как о-бензохиноны и о-иминобензохиноны способны присоединять молекулярный кислород в мягких условиях с образованием спироэндопероксидных производных, содержащих триоксастиболоновый цикл, в которых сохраняется степень окисления центрального атома металла, а все изменения степени окисления происходят в редокс-активном лиганде [2].



На реакционную способность катехолатов и о-амидофенолятов сурьмы(V) по отношению к молекулярному кислороду оказывает влияние как природа заместителей в редокс-активном лиганде, так и электронные и стерические свойства арильных/алкильных групп при центральном атоме сурьмы [3-6].



В докладе представлены результаты исследований строения и реакционной способности о-амидофенолятных и катехолатных комплексов сурьмы(V), обсуждается механизм обратимого присоединения молекулярного кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант N 16-33-60157 мол_a_дк).

- [1] *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, V. 44, P. 2767-2771.
 [2] *Chem. Eur. J.*, **2006**, V. 12, N 14, P. 3916-3927.
 [3] *Изв. АН, Сер. хим.*, **2009**, № 3, С. 520-525.
 [4] *J. Organometal. Chem.*, **2010**, V. 695, N 8, P. 1215-1224.
 [5] *J. Phys. Chem. A*, **2011**, V. 115, N 29, P. 8271-8281.
 [6] *ChemPhysChem*, **2012**, V. 13, N 17, P. 3773-3776.
 [7] *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.*, **2014**, N4, С. 923-929.
 [8] *J. Organometal. Chem.*, **2015**, V. 789-790, P. 8-13.
 [9] *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.*, **2016**, № 1, С. 61-66.

АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Подлесный А.К., Япрынцев А.Д.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

podlesn98@hotmail.com

В 2006 г. был открыт новый класс анионообменных материалов, аналогов гидроталькита, слоистых гидроксо соединений редкоземельных элементов (СГ РЗЭ, англ. LRH). Химический состав СГ РЗЭ отвечает формуле $Ln_2(OH)_5A \cdot xH_2O$ ($Ln=Y, Nd-Tm, A=Cl, NO_3^-$). Значительный интерес к ним связан в первую очередь с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания полифункциональных материалов.

Несмотря на то, что на сегодняшний день накоплено достаточно много информации о строении и свойствах различных СГ РЗЭ, механизмы, влияние морфологии и состава на ход анионообменных реакций для СГ РЗЭ практически не обсуждались – в отличие от СДГ, для которых разработаны термодинамические модели анионного обмена и выяснены основные закономерности протекания анионообменных реакций с их участием. В случае СГ РЗЭ такая информация позволит осуществлять контроль состава и структуры соединений, получаемых анионным обменом (в т.ч. с двумя типами анионов в структуре).

Цель работы – установление закономерностей анионообменных реакций между слоистым гидроксонитратом иттрия и анионами ряда алифатических сульфокислот $C_{12}H_{25}SO_4^-$, $C_6H_{13}SO_4^-$, $C_{10}H_{21}SO_4^-$, $C_8H_{17}SO_4^-$.

В ходе работы были решены следующие задачи:

1. Синтез слоистого гидроксонитрата иттрия методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина с последующим исследованием состава и морфологии полученного соединения методами РФА, ТГА и РЭМ.
2. Проведение анионообменных реакций между слоистым гидроксонитратом иттрия и рядом солей алифатических сульфокислот.

3. Анализ продуктов ионного обмена слоистого гидроксонитрата иттрия с солями алифатических сульфокислот с использованием методов РФА, УФ-видимой спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Показано, что интеркаляция анионов сульфокислот приводит к образованию фаз, характеризующихся различным межслоевым расстоянием. Установлен факт формирования промежуточных продуктов анионного обмена, содержание которых и скорость формирования конечного продукта определяется размером анионов сульфокислот.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00907).

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ МФ-4СК И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Прихно И.А.¹, Сафронова Е.Ю.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

ivan_prikhno@mail.ru

В связи с борьбой с глобальным потеплением исследования в области альтернативной энергетики привлекают в последнее время все большее внимание научной общественности. Одним из наиболее многообещающих видов альтернативных источников энергии являются топливные элементы (ТЭ), в которых в качестве электролита используются перфторированные катионообменные мембраны. Эти мембраны (к примеру, Nafion и его российский аналог МФ-4СК) обладают не только широким набором преимуществ, таких, как высокая протонная проводимость, высокая химическая стойкость, но и некоторыми недостатками, а именно падением проводимости при понижении влажности окружающей среды и невысокой механической прочностью, что затрудняет их использование на практике. Для борьбы с недостатками используется подход, основанный на введении в мембрану различных допантов. Для улучшения механических свойств было предложено использовать в качестве допанта углеродные нанотрубки (УНТ). Таким образом, целью данной работы стало получение и изучение свойств гибридных мембран на основе МФ-4СК и углеродных нанотрубок, в том числе с модифицированной протондонорными и протонакцепторными группами поверхностью.

В работе были использованы УНТ Таунит-S12 (ООО «НаноТехЦентр»). Для их модификации проводили гидротермальную обработку п-толуолсульфоновой кислотой и D-глюкозой (сульфирование, полученный образец обозначали как УНТ-SO₃H), либо карбоксилирование действием HNO₃ с дальнейшей обработкой 3-аминопропилтриметоксисиланом (аминирование, образец обозначали как УНТ-NH₂). Состав полученных образцов был подтвержден методами ИК-спектроскопии, РСМА, ТГА с масс-спектрометрией отводимых газов, потенциометрического титрования.

Гибридные материалы были получены методом отливки из дисперсии УНТ в растворе исходного ионита в ДМФА после УЗ-обработки в течение 2 часов.

Была измерена проводимость гибридных мембран в контакте с водой. Электронная проводимость образцов оказалась пренебрежимо малой, что свидетельствует об отсутствии перколяции в исследуемом диапазоне концентрации допанта. Протонная проводимость мембран растет при модификации небольшими количествами допанта (1 масс. %), причем проводимость растет в ряду УНТ<УНТ-NH₂<УНТ-SO₃H (рис. 1).

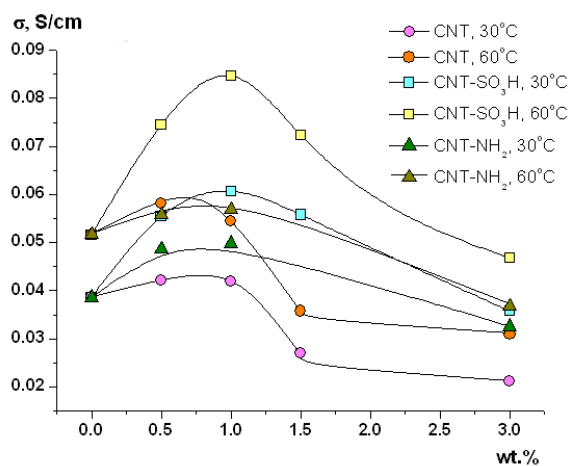


Рис. 1. Протонная проводимость гибридных мембран, измеренная в контакте с водой при различных температурах.

При низкой влажности (RH=32%) модификация также ведет к повышению проводимости. Максимальная проводимость достигается для образца, содержащего 1 масс.% УНТ-SO₃H, ее значение в 2.4 раза превышает значение проводимости для исходной мембраны МФ-4СК в аналогичных условиях и достигает $5.45 \cdot 10^{-3}$ См/см. При больших содержаниях допанта, если это УНТ или УНТ-SO₃H, проводимость при низкой влажности растет, модификация же большими количествами УНТ-NH₂ ведет к падению проводимости.

Диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl, которая характеризует селективность мембраны к анионам, через гибридные материалы, содержащие УНТ или УНТ-SO₃H, уменьшается по сравнению с МФ-4СК. Для случая УНТ-SO₃H уменьшение наиболее значительное, что свидетельствует об увеличении селективности переноса катионов. При модификации же небольшими количествами УНТ-NH₂ происходит повышение диффузионной проницаемости.

Модификация мембран УНТ ведет, с одной стороны, к уменьшению прочности мембраны, показываемому ее максимальным напряжением на разрыв, с другой стороны, к росту модуля Юнга, следовательно – жесткости мембраны.

Таким образом, полученные гибридные материалы характеризуются увеличенной протонной проводимостью как в контакте с водой, так и при низкой относительной влажности, а также повышенной селективностью к переносу катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-38-70005).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ PdBr₂ – LiBr – ТГФ

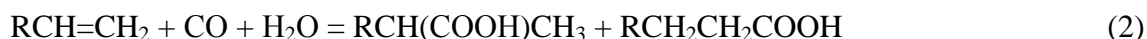
Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г.

МИТХТ, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

putinalekse@yandex.ru

Катализаторы на основе комплексов палладия широко применяются в органическом синтезе [1]. Системы, включающие комплексы палладия, обладают большим диапазоном каталитических свойств в реакциях с участием монооксида углерода и других субстратов (алкинов, алкенов, диенов, парафинов, аренов, спиртов, фенолов, аминов) [2]. В ходе этих процессов образуются ценные продукты органического синтеза: карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры, амиды, лактоны и др. [2]. В таких системах протекают и сопряжённые процессы [3].

Так, в каталитической системе PdBr₂ – CuBr₂ – ТГФ – Н₂О в сопряжении с окислением монооксида углерода (1) протекает процесс гидрокарбокислирования алкенов с образованием карбоновых кислот (2) при атмосферном давлении газовой смеси СО и О₂, температуре 30°С [4, 5].



Кинетические закономерности этого процесса изучены ранее [4, 5], но недостаток информации о распределении комплексов палладия в данной каталитической системе не позволял предложить детальные механизмы процессов. В связи с этим основной целью данной работы является исследование равновесия комплексообразования в системе PdBr₂ – LiBr – ТГФ. Полученная информация позволила определить, какие комплексы палладия преобладают в исходной каталитической системе гидрокарбокислирования алкенов PdBr₂ – CuBr₂ – ТГФ.

Изучение растворов системы PdBr₂ – LiBr – ТГФ методом электронной спектроскопии проводили с помощью спектрофотометра Specord M-40. Спектры регистрировали относительно растворителя (тетрагидрофурана) при температуре 23±2°С в кварцевых кюветах толщиной 0.01 см и 0.5 см. Проведена математическая обработка полученных данных с использованием гипотез, включающих образование мономерных и димерных комплексов палладия (табл. 1). Вычислены константы равновесия стадий

комплексообразования мономеров и димеров, а также коэффициенты экстинкции комплексов палладия.

Таблица 1. Рассмотренные модели комплексообразования

Стадии комплексообразования	Модели комплексообразования
(1) $\text{Pd}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}^+$	«0, 1, 2, 3, 4»* – стадии 1, 2, 3, 4.
(2) $\text{PdBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_2$	«1, 2, 3, 4» – стадии 2, 3, 4.
(3) $\text{PdBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_3^-$	«2, 3, 4» – стадии 3, 4.
(4) $\text{PdBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_4^{2-}$	«3, 4» – стадия 4.
(5) $2\text{PdBr}_3^- \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ – стадии 2, 3, 4, 5.
(6) $\text{PdBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_4$	Модель с Pd_2Br_4 – стадии 2, 3, 4, 6.
(7) $2\text{PdBr}^+ \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_4, \text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ стадии 2, 3, 4, 5, 6.
	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}, \text{Pd}_2\text{Br}_4, \text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ стадии 2, 3, 4, 5, 6, 7.

*цифрами в кавычках обозначены палладийсодержащие соединения:



Сравнение среднеквадратичных погрешностей описания результатов экспериментов для рассмотренных моделей показало, что модель, учитывающая образование $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$, Pd_2Br_4 и $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ лучше всех моделей описывает экспериментальные данные. В рамках данной модели восстановлены спектры индивидуальных мономерных и димерных комплексов палладия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-33-00371 и № 14-03-00052).

[1] *Malleron J.-L., Fiaud J.-C., Legros J.-Y.* Handbook of palladium-catalyzed organic reactions. Synthetic aspects and catalytic cycles // Academic Press, 1997, 304 p.

[2] *Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н.* Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия // Рос. хим. ж. 2006. Т.50, № 4. С. 103.

[3] *Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В.* Сопряженные процессы, протекающие при окислении монооксида углерода: кинетика и механизм окисления СО кислородом в системах PdX_2 -органический растворитель-вода // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.

[4] *Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В.* Сопряженный процесс окисления монооксида углерода и гидрокарбокислирования циклогексена в циклогексанкарбоновую кислоту // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.

[5] *Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закгейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г.* Кинетика и механизм сопряженного процесса синтеза циклогексанкарбоновой кислоты // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МУЛЬТИКЛЕТОЧНЫХ СФЕРОИДОВ МАГНИТНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ.

Рожина Э.В., Науменко Е.А., Фахруллин Р.Ф.

Казанский федеральный университет, Институт фундаментальной медицины и биологии,
Казань, Россия

kazanbio@gmail.com

В нашей лаборатории был разработан метод одноэтапной функционализации клеток человека магнитными наночастицами, стабилизированными положительно заряженным полиэлектролитом. Данные частицы применяются нами для получения 3Д сфероидов. С помощью метода висячей капли были получены многоклеточные сфероиды из двух типов клеток, функционализированных магнитными наночастицами. В работе использованы клетки A549 (аденокарцинома легкого) и HeLa (рак шейки матки).

Проведены исследования по совместному выращиванию двух культур в форме 3Д сфероида с наноматериалами. Показано, что клетки сохраняют жизнеспособность после 7 дней со-культивирования. Сохранение жизнеспособности клеток внутри сфероида доказано тем, что сфероид, помещенный в ростовую среду, прикреплялся к поверхности субстрата через 24 часа. Визуализация двух типов клеток осуществлялась с помощью мембранных трейсеров (DiO и DiD, Sigma). Нами получены мультиклеточные сфероиды как с использованием магнитных наночастиц, так и с нанотрубками галлуазита. Данные исследования выглядят очень перспективными, поскольку представляется возможным использование моно-сфероидов или сфероидов из нескольких типов клеток, в качестве строительных блоков для попытки создания искусственных органов *in vitro*. Также подобные работы необходимы для наблюдения за распределением клеток друг относительно друга в развивающейся 3Д-структуре (для биологии развития). Нами была также проанализирована структура цитоскелета, показано, что отсутствуют различия между 2Д и 3Д формами клеток

Работа поддержана грантом РФФИ 15-04-99660.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ, РУТЕНИЯ И ПЛАТИНЫ С ГАЛОГЕНИДНЫМИ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫМИ МОСТАМИ.

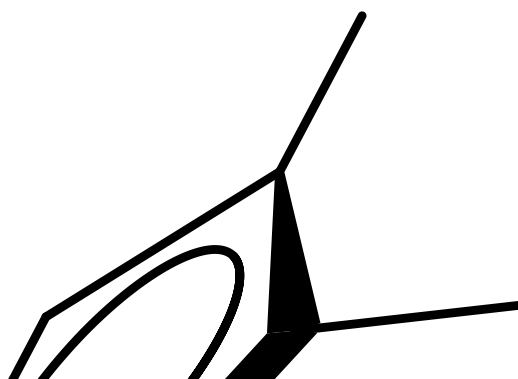
Ромадина Е.И., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

Лаборатория обменных кластеров ИОНХ РАН

Romadina-Lena@mail.ru

Биядерные комплексы родия и рутения с галогенидными мостиками являются удобными прекурсорами для синтеза катализаторов для реакций метатезиса [1], окисления [2] и многих других органических превращений [3]. Также на их основе возможен направленный синтез гетерометаллических структур.

Для получения гетерометаллических производных были проведены реакции комплексов $[\text{CymRuHal}_2]_2$ и $[\text{Cp}^*\text{RhHal}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_5\text{Me}$, $\text{Hal} = \text{I}, \text{Cl}$) с производными платины. Вначале были получены анионные комплексы родия и рутения из соединений (3),(4),(7),(8) по реакции с $\text{NBn}(\text{Me})_4^+\text{Cl}^-$ и NEt_4^+I^- для хлоридных и иодидных производных соответственно (Схема 2). Затем данные анионные комплексы были введены в реакцию с катионным комплексом платины (2), который был получен реакцией $[\text{Pt}(\text{Me})_3\text{I}]_4$ с AgPF_6 в ацетоне [4] (Схема 1). Продуктами данных реакций являются соответствующие гетерометаллические димеры с тремя галогенидными мостами (5),(6),(9),(10) (Схема 2).



В полученном соединении (9) была проведена замена иодидных мостов на серные путем реакции $\text{CymRuI}_3\text{Pt}(\text{Me})_3$ с триметилмеркаптаном в присутствии NEt_3 . Продукт (11) содержит 3 мостиковых *St*-*Bu* лиганда (Схема 3).

I

При реакции соединения (9) с водным гидроокислом серебра в ацетоне происходит замена иодидных мостов на гидроксильные, с образованием катионного соединения (12), имеющего в своем составе 3 атома Pt и 1 *Cym*-*Ru* группу.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, а также ИК и ЯМР-спектроскопии.

-
- [1] *M. Fernandez-Zumel, K. Thommes, G. Kiefer, A. Sienkiewicz, K. Pierzchala, K. Severin*; Atom-transfer radical additions reactions catalyzed by RuCp^* complexes: a mechanistic study; *Chem Eur.*, **2009**, *15*, 11601-11607
- [2] *S. Gauthier, R. Scopelliti, K. Severin*; A heterometallic rhodium(I)-Ruthenium(II) catalyst for the oppenauer-type oxidation of primary and secondary alcohols under mild conditions; *Organometallics*, **2004**, *23*, 3769-3771
- [3] *J. Risse, B. Dutta, E. Solari, R. Scopelliti, K. Severin*; Contributions to the chemistry of cyclopentadienyl complex $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, *640*, 1322-1329
- [4] *H. Junicke, C. Bruhn, R. Kluge, A. Serianni, D. Steinborn*; Novel Platinum(IV)-Carbohydrate Complexes: Metal Ion Coordination Behavior of Monosaccharides in Organic Solvents; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6232-6241

ГИДРОТЕРМАЛЬНО - МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА

Руднев П.О.^{1,2}, Гайтко О.М.²

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

parud17@gmail.com

Сложные оксиды висмута BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ относятся к перспективным фотокатализаторам видимого диапазона [1,2]. Известные методы синтеза данных соединений имеют существенные недостатки, такие как трудность получения однофазных образцов, образование крупнокристаллических и сильно агломерированных частиц, загрязнение синтезированных образцов другими реагентами. Разработка методики синтеза высокодисперсных порошков сложных оксидов висмута является актуальной задачей, поскольку именно нанокристаллическое состояние открывает новые возможности для фотокаталитического применения этих соединений.

Проблема получения нанокристаллических образцов ферритов висмута уже много лет занимает ученых. Для ее решения были использованы различные методы – соосаждение с последующим отжигом, золь–гель, метод Печини, синтез в гидротермальных условиях и др. [3-5]. По сравнению со всеми перечисленными гидротермально-микроволновой метод имеет ряд существенных преимуществ: высокую скорость протекания реакции, возможность направленного изменения фазового состава продуктов синтеза, равномерный нагрев всего объема реакционной среды, обеспечивающий фазовую и морфологическую однородность продукта.

Целью данной работы стала разработка методики направленного синтеза высокодисперсных сложных оксидов висмута BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ гидротермальным методом при микроволновом воздействии.

Были изучены процессы фазообразования в системе $\text{NaOH-Bi(NO}_3)_3\text{-Fe(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ с целью синтеза сложных оксидов висмута BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Выявлена зависимость фазового состава как от концентрации NaOH , так и от температуры в системе и степени заполнения автоклава. Оптимизация условий позволила получить однофазные образцы BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Показано, что степень заполнения автоклава влияет на морфологию синтезируемых частиц BiFeO_3 . Так, при 50% заполнении частицы имеют типичную для BiFeO_3 форму

прямоугольных параллелепипедов с размерами граней 1-3 мкм. При 30% заполнении получаются частицы сферической формы с сильно разветвленной поверхностью. Кроме этого установлено, что на фазовый состав продуктов синтеза оказывает влияние предварительная обработка прекурсоров. Так, для получения BiFeO_3 в автоклав помещали кристаллический оксид висмута в смеси с гидроксидом железа, а для синтеза $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в качестве прекурсоров осадчением из азотнокислых растворов нитратов висмута и железа концентрированным раствором NaOH были получены аморфные осадки гидроокисей. Это повлияло на реакционную способность смеси и определило характер фазообразования в процессе гидротермально-микроволнового воздействия.

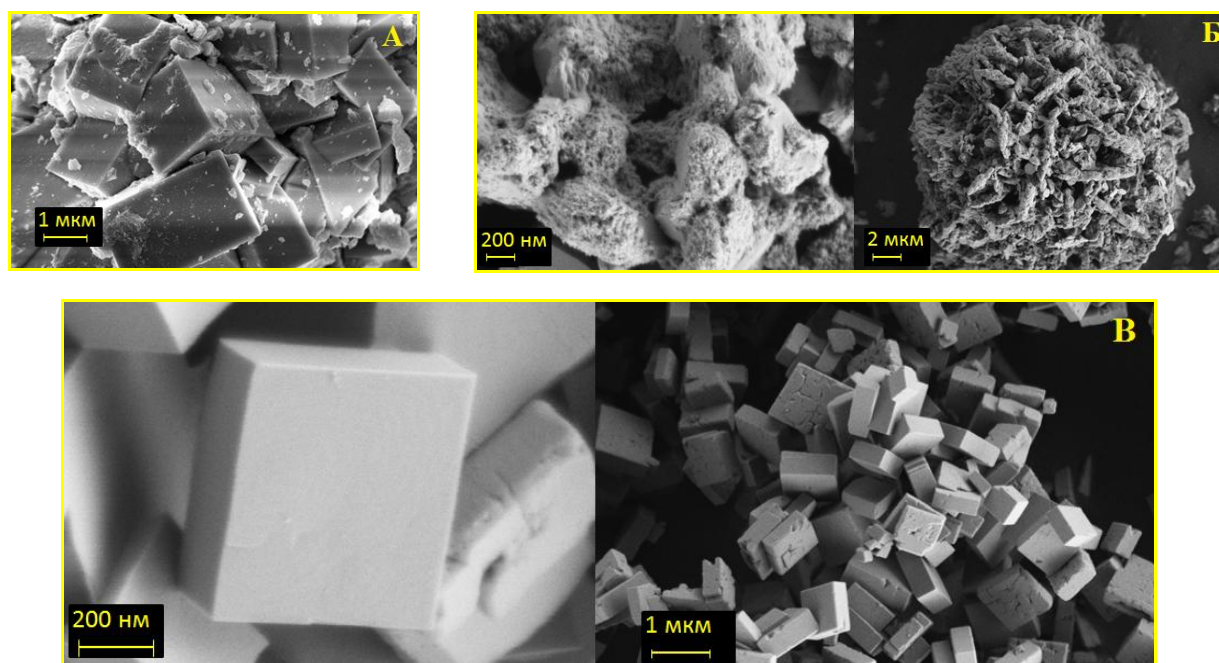


Рис.1. Микрофотографии образцов: А) BiFeO_3 , 5М раствор NaOH , 50 мл, 200°C, Б) BiFeO_3 , 5М раствор NaOH , 30мл, 230°C, В) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 8М раствор NaOH , 30мл, 230°C.

Проведенные измерения фотокаталитической активности синтезированных соединений продемонстрировали преимущество BiFeO_3 перед диоксидом титана Degussa P25 в видимом диапазоне спектра.

- [1] Gao F., Chen X.Y., Yin K.B. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 2889.
- [2] Zhang M., Yang H., Xian T. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 809.
- [3] Chaudhuri A., Mitra S., Mandal M., Mandal K. // J. Alloys Compd. 2010. V. 491. P. 703.
- [4] Egorysheva A.V., Volodin V.D., Ellert O.G. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 303.
- [5] Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 310.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ПОМОЩЬЮ СВЯЗЕВЫХ ФУНКЦИЙ

Руцкой Б.В.¹, Безруков Д.С.¹, Степанов Н.Ф.¹

¹Лаборатория строения и квантовой механики молекул, кафедра физической химии
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

bogdan4113@gmail.com

Поведение электрона в молекуле описывается оператором Гамильтона, содержащим как одночастичную, так и двухчастичную составляющую. Вблизи ядра, где $|r_i - r_j| \gg r_i$, можно считать, что электронная корреляция мала настолько, что ею можно пренебречь. В ван-дер-ваальсовых системах валентные электроны значительно удалены от обоих центров, и слабосвязанная система распадается на две подсистемы. Одна из них находится вблизи ядер и описывается суммой одночастичных операторов, средние значения которых характеризуются одночастичной матрицей плотности. Другая подсистема, равноудаленная от каждого мономера слабосвязанной системы, описывается суммой двухчастичных операторов и характеризуется двухчастичной матрицей плотности. Проблема N-представимости для двухчастичной матрицы плотности не разрешена, что делает пока невозможным непосредственное использование двухчастичной матрицы плотности для исследования слабосвязанных систем. В литературе для описания ван-дер-ваальсовых систем применяют как явнокоррелированный (r12) подход, так и расчетные методы с использованием связевых функций, которые не уступают по точности явнокоррелированному подходу, но требуют меньших расчетных мощностей [1]. Базисные наборы, содержащие связевые функции использовались для построения силовых полей димеров инертных газов. Расчеты показали, что применение связевых функций дает точные результаты с уже небольшими базисными наборами [2, 3].

Исследование в данной работе проводилось подходом, который заключается в применении связевых функций. В качестве объекта исследования были выбраны $(\text{CCl}_4)_2$, $(\text{CBr}_4)_2$ и $(\text{CI}_4)_2$. Для фиксированной симметрии T_d были оптимизированы геометрии мономеров CCl_4 , CBr_4 методом CCSD(T)/aug-cc-pVQZ и молекула CI_4 методом MP2/aug-cc-pVTZ, что позволило установить значения величин $R(\text{C}-\text{Cl})=1.75$, $R(\text{C}-\text{Br})=1.94$, $R(\text{C}-\text{I})=2.15$. Расчеты проводились с использованием остовных псевдопотенциалов 10SDF, 28MWB,

46MWB для CCl_4 , CBr_4 и CI_4 соответственно, что позволило осуществить расчеты систем с большим числом электронов. Такой подход возможен благодаря тому, что остовные электроны не влияют на образование химической связи. Второй этап работы заключался в построении сечений поверхности потенциальной энергии димеров вдоль связи C-C в приближении жестких мономеров для наиболее стабильной конфигурации D_{3d} и в определении энергии взаимодействия между мономерами методом MP2 с использованием остовных псевдопотенциалов для базисных наборов cc-pVNZ и aug-cc-pVNZ(N=D,T) с тестовым набором связевых функций и без них. Анализ результатов показал следующее. Когда сечение ППЭ строилось без использования базисного набора со связевыми функциями, энергия взаимодействия D_e димеров $(\text{CCl}_4)_2$, $(\text{CBr}_4)_2$ принимала значения от 0.56 до 2.6 ккал/моль и от 0.05 до 3.56 ккал/моль, в случае же использования связевых функций, D_e составила от 1.88 до 2.89 ккал/моль и от 2.52 до 4.01 ккал/моль соответственно. Энергия диссоциации D_e димера $(\text{CI}_4)_2$, когда связевые функции не учитываются, находится в пределах от 3.11 до 5 ккал/моль, в случае использования связевых функций — от 3.11 до 5 ккал/моль. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что применение базисных наборов, содержащих связевые функции, позволяет получить более точные результаты, используя маленький базисный набор. Данный подход также позволил впервые получить оценку взаимодействия между молекулами CI_4 .

[1] *Chalasiński G, Szczesniak M.M.* State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interactions. // Chem. Rev. 2000. V.100. P.4227-4252.

[2] *Tao Fu-Ming, Pan Yuh-Kang.* Møller-Plesset perturbation investigation of the He_2 potential and the role of midbond basis functions // J. Chem. Phys.1992 V.97 P. 4989.

[3] *Cybulski S., Toczyłowski R.* Ground state potential energy curves for He_2 , Ne_2 , Ar_2 , He-Ne, He-Ar, and Ne-Ar: A coupled-cluster study // J. Chem. Phys.1999 V.111. P. 10520.

ПРОТОТИПЫ АНОДОВ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Садовников А.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана и материалы на его основе широко используются в качестве фотокатализаторов при очистке воды и воздуха от различных загрязнений, а также в составе фотоэлектрохимических преобразователей (ФЭХП). Особое внимание последнее время уделяется твердотельным гибридным органо-неорганическим фотоэлектрохимическим преобразователям, включающих в себя комплексные соединения металлов с перовскитоподобной структурой. Так менее чем за 10 лет, КПД солнечных элементов на основе перовскитов увеличился в 5 раз [1]. Для таких солнечных элементов к настоящему времени достигнуты значения КПД ~ 22%. Одними из наиболее изученных соединений в составе данного класса солнечных элементов являются тригалогенплюмбаты (II) алкиламмония (состава RNH_3PbX_3), которые благодаря своему высокому коэффициенту экстинкции обеспечивают высокий КПД твердотельных фотовольтаических преобразователей на основе диоксида титана. В то же время, свойства мезопористых пленок диоксида титана также в значительной степени определяют характеристики таких устройств. Так диоксид титана должен обладать высокой удельной площадью поверхности, характеризоваться определенным фазовым составом, дисперсностью и составом поверхности. Определенный интерес представляют материалы на основе TiO_2 , модифицированного фторид-ионами, поскольку они обладают высокой удельной площадью поверхности ~200 м²/г и высокой активностью в фотохимических процессах [2].

Целью настоящей работы являлась создание прототипов твердотельных солнечных элементов на основе фторсодержащего диоксида титана.

При гидротермально-микроволновой обработке реакционной смеси, содержащей суспензию $TiO_2 \cdot xH_2O$, фторид аммония (0.1 М) и плавиковую кислоту (0.1 М), был получен нанокристаллический диоксид титана (анатаз) с удельной площадью поверхности ~200 м²/г (рис. 1, 2). Для создания мезопористых пленок на основе диоксида титана была отработана методика получения паст на основе TiO_2 , содержащих изопропанол в качестве летучего

компонента, α -терпинеола в качестве загустителя и этилцеллюлозы в качестве связующего. При помощи этих паст были получены мезопористые сплошные покрытия из диоксида титана толщиной до 1 мкм на поверхности электропроводящих прозрачных электродов (FTO, ITO).

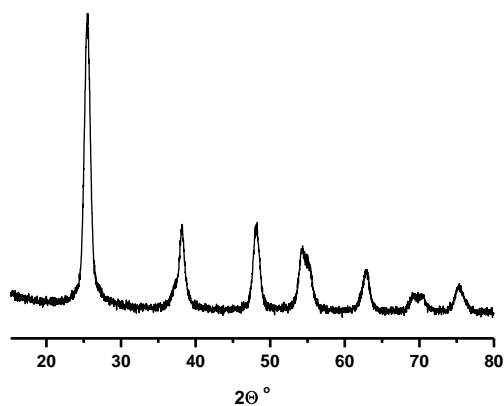


Рис. 1. Дифрактограмма TiO_2 полученного при 200°C, 60 мин.

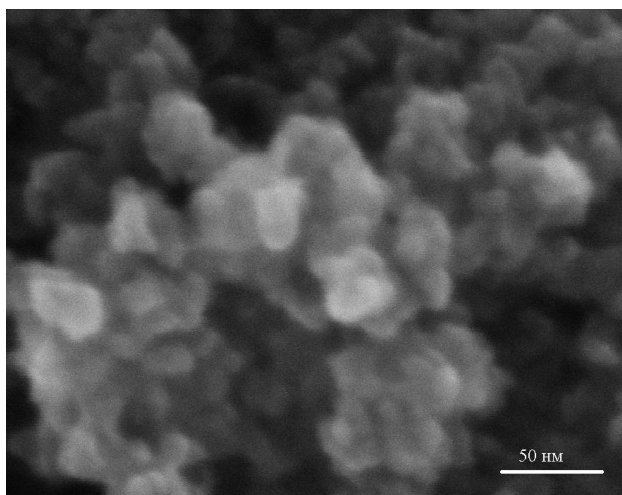


Рис. 2. Микрофотография частиц нанокристаллического диоксида титана.

В дальнейшем была отработана двухстадийная методика получения триидоплюмбата аммония ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). На первой стадии смешивали растворы HI и CH_3NH_3 на ледяной бане, полученный раствор высушивали на роторном испарителе до получения белого кристаллического порошка, который дополнительно осушали в абсолютном диэтиловом эфире и высушивали под вакуумом. В дальнейшем на пленки TiO_2 накапывали растворы метиламмоний иодида и иодида свинца в диметилформамиде, после чего высушивали при 120°C. Состав полученных материалов подтвержден рентгенофазовым и элементным анализом.

[1] *Nam-Gyu Park*. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology// *Mater. Today*. 2015. V. 18. N. 2. P. 65–72.

[2] *Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., Ivanova O.S., Murzin V.Y., Kozik V.V., Ivanov V.K.* Photocatalytically Active Fluorinated Nano-Titania Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment// *J. Photochem. Photobiol. A*. 2015. V.303. P.36–43.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНОГО СИНТЕЗА ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$

Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

saharoff05@mail.ru

Одним из важных направлений современной неорганической химии является разработка технологии получения нанодисперсных оксидных порошков, в частности, со структурой пирохлора. В ряду соединений со структурой пирохлора можно выделить цирконаты лантана и гадолиния, обладающие оптимальным набором физико-химических свойств (высокая температура плавления, низкая теплопроводность, фазовая стабильность) [1]. Цирконаты лантаноидов с общей формулой $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, имеющие кубическую кристаллическую решётку со структурным типом пирохлора, а также твёрдые растворы на их основе, благодаря особенностям своего строения, химической инертности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления (преимущественно $>2000^\circ\text{C}$) являются перспективными соединениями для получения термостойкой оксидной керамики, защитных покрытий, а также создания оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов. При этом синтез оксидов более сложного состава ($\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$) позволяет варьировать целевые свойства в более широком диапазоне. Среди всех конденсационных методов получения высокодисперсных оксидов гликоль-цитратный метод выделяется рядом таких преимуществ, как простота, возможность масштабирования, использование простых коммерчески доступных реактивов. Целью работы является установление зависимости свойств получаемых продуктов от соотношения концентраций окислителя и восстановителей, а также лимонной кислоты и этиленгликоля при проведении синтеза в контролируемых условиях.

В качестве реактивов использовались нитраты цирконила, лантана, гадолиния, аммония, лимонная кислота и этиленгликоль. Реакционные системы с различными концентрациями реагентов помещались в кварцевую пробирку и упаривались до вязкого состояния при температуре 120°C . Далее производился нагрев до 300°C в токе аргона,

в результате чего инициировалась окислительно-восстановительная реакция самораспространяющегося синтеза с образованием целевых оксидов, которые были методами синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

1. *Vladimir G. Sevast'yanov, Elizaveta P. Simonenko, Nikolai P. Simonenko, Konstantin A. Sakharov and Nikolai T. Kuznetsov. Mendeleev Communications, 2013, 23, 17-18.*

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧАСТИЕМ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА.

Селиванов Н.А.¹, Быков А.Ю.¹, Григорьев М.С.², Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

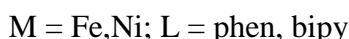
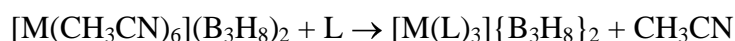
²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

GooVee@yandex.ru

Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ занимает в иерархии борводородных соединений промежуточное положение между низшими комплексными гидридами бора, в частности тетрагидроборатным анионом BH_4^- , и полиэдрическими борводородами $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6 - 12$), [1] сочетая в себе наиболее “яркие” химические свойства тех и других, например, реакции комплексообразования.[2]

В настоящее время известно довольно обширное число координационных соединений с октагидротриборатным анионом в качестве лиганда. Он больше аниона $[BH_4]^-$ и, таким образом, должен лучше “насыщать” координационную сферу переходных металлов в низких степенях окисления.[3]

Нами были синтезированы новые координационные соединения с хелатирующими нейтральными лигандами и анионом $[B_3H_8]^-$ во внешней координационной сфере:



По данным РСА (рис. 1) соединения представляют собой комплексный катион с центральным атомом, находящимся в октаэдрическом окружении трех хелатирующих лигандов и анионом $[B_3H_8]^-$ в качестве противоиона. По данным РСА все комплексы изоструктурны.

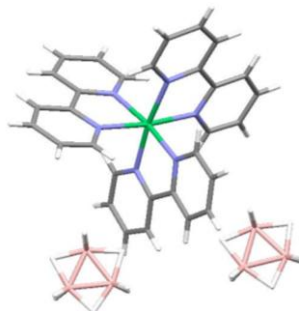


Рис. 1. Строение $[Ni(bipy)_3](B_3H_8)_2$

Все полученные соединения проявляют тенденцию к потере нейтральных лигандов на первых стадиях термического разложения, после чего, образуется боридная фаза.

- [1] Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. Москва: Наука, 2009. 486 р.
- [2] Быков А.Ю. et al. // Журнал Неорганической Химии. 2013. Vol. 58, № 11. P. 1474–1477.
- [3] Sung J. et al. // MRS Proc. 2011. Vol. 563. P. 39.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ КАК МЕТОД НАПРАВЛЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

Амбициозные задачи современного машиностроения, связанные в частности с разработкой авиационной и космической техники нового поколения, работоспособной длительное время в экстремальных условиях (высокая температура, агрессивная атмосфера, механические нагрузки), не могут быть эффективно решены без применения новых материалов. При этом всё более остро встаёт вопрос разработки новых универсальных подходов к направленному формированию высокотемпературных конструкционных и функциональных материалов с заданной структурой. И одним из наиболее перспективных методов в данном контексте является золь-гель технология, позволяющая с применением гетеролигандных координационных соединений $[M(C_5H_7O_2)_x(OR)_y]$ получать различные типы наноматериалов – порошки [1-3], тонкие плёнки [4-7], нано- и микротрубки [8], а также композиты с заданным характером распределения компонентов [9].

Таким образом, целью данного исследования было установить возможность направленного создания высокотемпературных композиционных материалов $SiC/(Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2)$ заданной структуры, определяемой составом координационной сферы гетеролигандных прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_x(C_5H_{11}O^i)_y]$ (где $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ и Y^{3+}).

В ходе работы с помощью спектральных методов был исследован процесс синтеза гидролитически активных гетеролигандных комплексов $[M(C_5H_7O_2)_x(C_5H_{11}O^i)_y]$ (где $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ и Y^{3+}) с различным составом координационной сферы, с использованием ротационной вискозиметрии показана зависимость их реакционной способности при взаимодействии с водой от степени экранирования центральных атомов. Путём инфильтрации растворов прекурсоров различного состава в ходе гидролиза в объём пористых SiC-каркасов их поровое пространство было заполнено гелем. Последующая сушка материалов приводила к синерезису геля, а в результате высокотемпературной обработки на воздухе в порах каркасов синтезировалась высокодисперсная оксидная матрица. Дальнейшее циклическое заполнение каркасов сопровождалось приростом массы. При этом было показано, что с повышением

реакционной способности комплексов и сопутствующим увеличением скорости гелеобразования их растворов при гидролизе наблюдается менее активный прирост массы, т.е. при достижении определённого значения вязкости раствор прекурсоров перестаёт проникать в поровое пространство SiC-каркаса и формируется модифицированный приповерхностный оксидной матрицей слой, толщина которого уменьшается с увеличением скорости гелеобразования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ №15-03-07568 А, 15-29-01213 офи_м и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

- [1] *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов*. Патент РФ №2407705, 2010.
- [2] *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. №3. P. 307–312. DOI: 10.1134/S0036023612030278.
- [3] *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. №12. P. 1521–1528. DOI: 10.1134/S0036023612120194.
- [4] *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко*. Патент РФ №2521643, 2013.
- [5] *N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov*. Russ. J. Inorg. Chem, 2015, V. 60. №7. P. 795–803. DOI: 10.1134/S0036023615070153.
- [6] *N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov*. Russ. J. Inorg. Chem, 2011, V. 61. №6 (in print).
- [7] *N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov*. Russ. J. Inorg. Chem, 2011, V. 61. №7 (in print).
- [8] *Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Ядерная физика и инжиниринг. 2014. Т. 5. №4. С. 331–336.
- [9] *Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н.* Композиты и наноструктуры. 2011. №4. С. 52–64.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ SiO₂, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ

Сиягина Н.А., Малкова А.Н.

ИФАВ РАН, г. Черноголовка, Россия

dolmatin_89@mail.ru

Аэрогели (АГ) – это твердые мезопористые материалы, обладающие крайне высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью, очень низкой плотностью и низкой теплопроводностью [1].

Главным препятствием для применения аэрогелей в практических целях является их неустойчивость к действию влаги.

В данной работе были изучены способы варьирования гидрофобности и прозрачности аэрогелей путем:

а. ацилирования аминогруппы метиловыми эфирами различных фторированных кислот:

б. замены растворителя, используемого для сверхкритической (СК) сушки.

В качестве фторированных заместителей для исследования были выбраны различные полифторированные кислоты R_f-COOH (R=CF₃, C₂F₅, CF₃CF(OCH₃), C₆F₁₃, C₈F₁₇). В работе показано, что в зависимости от заместителя меняются свойства аэрогелей, в частности, гидрофобность, прозрачность и удельная площадь поверхности.

Влияние растворителя на стадии сверхкритической сушки было изучено для всех полученных типов аэрогелей. Мы нашли, что удельная площадь поверхности АГ, полученных в изопропанол, в 1.5-2 раза выше, чем для образцов, полученных в гексафторизопропанол.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-13-01150 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 39 «Физико-химические проблемы поверхностных явлений».

[1] Aerogels Handbook / Eds. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. N. Y., Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 932 p.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$

Смирнова М.Н.

ИОНХ РАН, Москва

smirnova_macha1989@mail.ru

Замещенный феррит состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, характеризующийся температурой Кюри 180° и полупроводниковой проводимостью, является одним из наиболее перспективных материалов для устройств спинтроники [1]. В тоже время существенным его недостатком является высокая, $900-950^{\circ}C$, температура кристаллизации. Это ограничивает его практическое использование, так как при таких условиях в процессе синтеза пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на полупроводниковых подложках, на межфазной границе протекают нежелательные взаимодействия и процессы диффузии между компонентами гетероструктур.

В связи с этим особо актуальным является вопрос разработки метода синтеза порошкообразного материала без углесодержащих примесей с температурой кристаллизации менее $900^{\circ}C$ для последующего его использования в качестве мишени при получении пленок.

Для реализации поставленной цели методом сжигания геля, исходя из нитратов соответствующих металлов и глицина, синтезирован мелкодисперсный порошок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, температура кристаллизации которого составляет $700^{\circ}C$.

При этом в работе особое внимание уделено исследованию стадии гелеобразования и структуры полученного геля. ИК-спектральный анализ позволил заключить, что глицин в представленном методе синтеза выполняет роль комплексообразующего структурирующего агента, предотвращающего осаждение ионов металлов в процессе испарения воды. При этом положение функциональных групп в геле способствует образованию системы межмолекулярных водородных связей в геле (NH_3^+ -группы–доноры протонов, COO^- -группы, NO_3^- -группы, кристаллизационные молекулы воды–акцепторы). Таким образом формируется полимерная структура геля с равномерным распределением ионов металлов, сжигание которого с последующей термообработкой приводит к образованию однофазного порошка.

Как следует из результатов ТГА/ДСК анализа (рис.1) [2], в диапазоне $25-600^{\circ}C$ происходит многоступенчатое уменьшение массы геля. При $148^{\circ}C$ на кривой ДСК зафиксирован значительный экзотермический эффект, связанный с процессом горения образца. При этом убыль массы геля в интервале температур $145-150^{\circ}C$ составила 69%.

Реальная температура горения геля, рассчитанная исходя из зависимости теплового потока от времени, составила 1100°C . Этот результат в пределах погрешности метода совпал с температурой пламени (1110°C), измеренной с помощью платина-платинородиевой термопары.

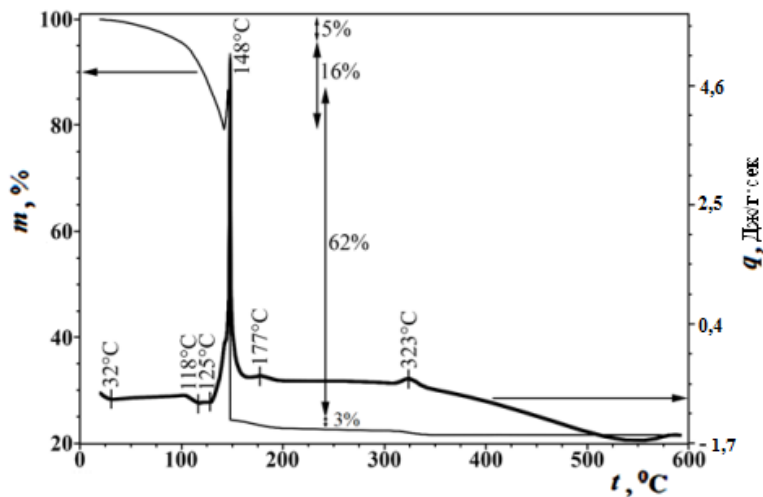


Рис.1. Результаты ТГА-ДСК анализа геля в потоке воздуха.

При повышении температуры от 150 до 350°C образуется порошок коричневого цвета состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$. При этом его масса изменяется незначительно. Выше 350°C масса образца практически стабилизируется и до 600°C каких-либо тепловых эффектов не наблюдается, что свидетельствует об образовании порошка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ без углесодержащих примесей. Это также подтверждается результатами РФА. При этом стоит заметить, что для кристаллизации полученного порошка наиболее оптимальной является температура 700°C (180 мин). Согласно данным микроструктурного анализа данный порошок обладает унимодальным распределением частиц, размер которых составляет $\sim 35\text{-}40$ нм.

Таким образом, исследована стадия образования геля в процессе синтеза $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ глицин-нитратным методом. Получен гомогенный мелкодисперсный порошок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ без углесодержащих примесей, с унимодальным распределением частиц и температурой кристаллизации 700°C . Это позволит в дальнейшем на базе указанного материала получать пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ микроэлектронного качества на полупроводниковых подложках.

Литература

- [1] Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. // Успехи химии. 2012. № 5. С.458–475.
- [2] Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др. // ЖНХ. 2016. Т.61. № 5 (в печати).

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Fe(III) В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД 1500 – (NH₄)₂SO₄ – ВОДА

Соловьева М.С.¹, Турекулов Е.А.², Заходяева Ю.А.³

¹ФГБОУ ВО Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ),
Москва, Россия

²ФГБОУ ВО Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

³ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия

yz@igic.ras.ru

Решение проблем охраны окружающей среды непосредственно связаны с разработкой новых технологий глубокой, экологически безопасной и энергоэффективной переработки жидких, пастообразных и твердых отходов, содержащих цветные металлы. Наряду с традиционными экстракционными методами извлечения, разделения и очистки металлов с использованием органических растворителей и экстрагентов [1–5] в последнее время активно исследуются двухфазные водные системы, которые состоят из двух водных фаз, одна из которых содержит преимущественно растворимый полимер, другая – преимущественно фазообразующую соль. Подобные системы основным своим достоинством имеют нетоксичность и отсутствие пожароопасности. К настоящему времени опубликовано большое количество работ [6–10], в которых изучена экстракция ряда металлов водными растворами полиэтиленгликолей и других полимеров. Однако данные исследования были проведены в области низких концентраций металлов с целью разработки методов их аналитического определения.

В настоящей работе проведены результаты исследования межфазного распределения солей Fe(III) в двухфазной водно-полимерной системе на основе полиэтиленоксида с молекулярной массой 1500 и сульфата аммония в области концентраций > 0,001 моль/л. Получены данные по коэффициентам распределения и коэффициентам разделения Fe(III) и сопутствующих металлов в исследуемой системе. Построена изотерма экстракции Fe(III). Изучено влияние значений pH системы на извлечение Fe(III) в фазу полимера. Полученные данные показали перспективность применения двухфазных водно-полимерных систем для извлечения солей Fe(III) из водных растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00528 «а», а также при финансовой поддержке научного проекта № 0088-2015-0127 программы Президиума РАН I.14П “Научные основы создания новых функциональных материалов. Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами”.

- [1] *Золотов Ю.А., Холькин А.И., Белова В.В., Вошкин А.А. и др.* Экстракция железа из производственных растворов // Химическая технология. 2002. № 7. С. 14–19.
- [2] *Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И.* Экстракция железа (III) бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований и органических кислот // Ж. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 699–705.
- [3] *Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И., Агравал А.* Экстракция железа из травильных хлоридных растворов // Химическая технология. 2003. № 11. С. 28–32.
- [4] *Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А.И.* Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарным экстрагентом на основе суапех 272 // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 679–683.
- [5] *Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др.* Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Химическая технология. 2006. Т. 7. № 9. С. 33–38.
- [6] *Розен А.М., Сафиулина А.М., Шкинев В.М.* Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода. 1. Избранные анионы, способствующие фазообразованию // Радиохимия. 2001. Т. 43. №6. С. 490–493.
- [7] *Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* Экстракция роданидных и галогенидных комплексов металлов в двухфазных водных системах полиэтиленгликоль – соль – вода // Журн. аналит. химии. 1989. Т.44. № 8. С. 1368–1373.
- [8] *Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф.* Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 385–397.
- [9] *Rodrigues G.D., Rodrigues de Lemos L., Mendes da Silva L.H., Hespanhol da Silva M.C.* Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium // Journal of Chromatography A. 2013. V. 1279. P. 13–19.
- [10] *Patrício P.R., Mesquita M.C., Mendes da Silva L.H., Hespanhol da Silva M.C.* Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach // Journal of Hazardous Materials. 2011. V. 193. P. 311–318.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДИОКСАНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКОЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ.

Солонина И.А.

Лаборатория Металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

solonina@igic.ras.ru

К растворителям с пространственной сеткой водородных связей относятся такие жизненно-важные вещества, как вода, глицерин, диолы, диамины, аминспирты, гидразин, перекись водорода, серная и фосфорная кислоты и другие жидкости, молекулы которых имеют не менее двух центров донорности и акцепторности протонов. Особенности их физико-химических свойств объясняются наличием пространственной сетки Н-связей [1].

Низкотемпературные исследования фазовых диаграмм на основе растворителей с пространственной сеткой водородных связей вызваны необходимостью сохранения живых организмов, таких как эмбрионы и клетки, таких структур, как липосомы, а также лабильных биомолекул, таких как белки, антитела и гормоны. Исследования биологических и модельных систем при низких температурах направлены не только на сохранение желательных свойств в исследуемых системах, но и сохранение живых организмов в экстремальных условиях [2, 3].

Проводятся исследования по изучению процесса стеклообразования, который, безусловно, является одним из факторов, влияющих на стабильность систем [4, 5]. Экспериментальные работы ведутся, учитывая не только температурные и концентрационные факторы воздействия, но и скорость охлаждения и нагревания исследуемых объектов.

Задачей данной работы было исследование неэлектролитных систем на основе растворителей с пространственной сеткой Н-связей при низких температурах.

В работе методом дифференциально-сканирующей калориметрии была исследована фазовая диаграмма моноэтаноламин (МЭА) – диоксан (ДО), проведено сравнение полученных данных с данными фазовых диаграмм ДО в этиленгликоге (ЭГ) и воде (H₂O).

На фазовой диаграмме МЭА-ДО при скорости охлаждения образцов 3°С/мин на линии ликвидуса имеется эвтектика при температуре ~3°С и концентрации ~20 мол% ДО.

При быстром охлаждении образцов происходит смещение эвтектики в область больших концентраций ~40 мол% ДО. При охлаждении образцов определено, что система МЭА-ДО обладает переохлаждением и способностью образовывать стекло.

При сравнении фазовых диаграмм МЭА-ДО, ЭГ – ДО и H₂O – ДО между собой видно, что для систем на основе моноэтаноламина и этиленгликоля с диоксаном, характерна эвтектика на линии ликвидуса. В системе ЭГ – ДО эвтектика при температуре ~-16,5оС и концентрации ~10 мол% диоксана [6]. Система H₂O – ДО [7] помимо эвтектики при температуре -15,8оС и концентрации ДО 15,09 мол% имеет и перитектику при температуре -13,5оС и концентрации ДО 10,7 мол%. Наличие перитектики, указывает на существование клатрата ДО·nH₂O (n=36-39).

Отсутствие клатратного соединения в системах ЭГ – ДО и МЭА – ДО мы объясняем меньшей лабильностью пространственной сетки Н-связей в ЭГ и МЭА, чем в воде, слабой сольвофобностью самой молекулы ДО и малой реакционной способностью эфирных кислородов в молекуле ДО.

Различия в фазовых диаграммах объяснены спецификой топологии пространственных сеток Н-связей в воде, ЭГ и МЭА и разницей во взаимодействии молекул растворителя с молекулами добавленного неэлектролита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00897).

- [1] *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии 1993. Т.67. №2. С.275
- [2] *Clegg J.S.* // Comp. Biochem. Physiol., В 128, 613 (2001).
- [3] *Shalaev E., Franks F.* In Amorphous Food and Pharmaceutical Systems, H. Levine (Ed.), pp.200–215, RSC Publishing, Cambridge, UK (2002).
- [4] *Buera M.P., Roos Y., Levine H., Slade L., Corti H.R., Reid D.S., Auffret T., Angell C.A.* // Pure Appl. Chem. 83, 8, 1567 (2011) doi:10.1351/PAC-REP-10-07-02.
- [5] *Slade L., Levine H.* Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 30, 115 (1991).
- [6] *Родникова М.Н., Солонина И.А., Киселев М.Р., Макаев С.В.* // Журн. физ. химии 2012. Т.86. №11. С.1874.
- [7] *Nakayama H., Tahara M.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1973. V.46. P.2965.

МАКРОПОРИСТАЯ РЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СЛОИСТЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Тихонов А.А.¹, Путьяев В.И.^{1,2}, Евдокимов П.В.¹

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

andytikhon94@gmail.com

В настоящее время лечение и восстановление поврежденных костных тканей являются актуальными направлениями современной медицины. До недавнего времени основной составляющей имплантатов для регенерации кости был гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) – основная неорганическая составляющая костной ткани. Основным его недостатком является низкая резорбируемость в среде организма. С целью замены ГА в настоящее время исследуются альтернативные материалы, например, композитные имплантаты на основе гомогенных смесей двух фаз: ПФК $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфат кальция)/ТКФ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трехкальциевый фосфат), ТКФ/ГА. Основными прекурсорами для создания таких смесей могут являться слоистые фосфаты кальция, в частности, ОКФ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (октакальциевый фосфат) и «интеркалированный» ОКФ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2-x}\text{Suc}_x(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Suc} = \text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^{2-}$), в котором гидрофосфат-ион замещен на остаток карбоновой кислоты. ОКФ является интересным объектом исследования вследствие своей слоистой структуры, представляющей собой чередующиеся апатитоподобные и гидратированные слои. Из-за наличия мостиков $[\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}]$ в гидратированном слое возможно проводить замещение гидрофосфат аниона на остатки карбоновых кислот, к примеру, ацетат-, сукцинат- или цитрат-анионов. Замещение гидрофосфат-иона на остаток карбоновой кислоты приводит к увеличению соотношения Са/Р в полученном соединении, что позволяет получать смеси различного фазового состава в результате термолиза таких соединений. Варьирование состава бифазных смесей позволяет изменять свойства биокерамики на их основе, в частности, скорость резорбции, т.е. растворения имплантата в среде организма.

Целью нашей работы стал поиск прекурсоров на основе продуктов термического разложения слоистых фосфатов кальция для создания бифазной биокерамики (ТКФ/ПФК, ТКФ/ГА) с варьируемым соотношением фаз. Основными задачами были поиск условий синтеза ОКФ и «интеркалированного» ОКФ, изучение процессов термолиза для получения прекурсоров, максимально пригодных для изготовления композитной биокерамики, а также

апробацияе различных методов получения макропористых керамик на основе продуктов термолиза.

В ходе работы нами были проведены замещения гидрофосфат-анионов в структуре брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ОКФ на остатки уксусной, янтарной и лимонной кислот. Синтезы проводились в соответствующих буферных растворах при постоянном перемешивании. Условия синтеза (рН, температура, время) подбирались согласно диаграмме устойчивости фосфатов кальция. Полученные продукты отфильтровывались и сушились на воздухе в течение суток. Термическое поведение полученных фосфатов изучалось методом с помощью термического анализа, результаты которого поддерживались данными РФА и РЭМ. Плотные и макропористые керамики готовились на основе продуктов термолиза ОКФ и сукцинат@ОКФ.

В результате, нами были апробированы различные методики и условия синтеза «интеркалированного» ОКФ (с использованием ацетатного, янтарного и лимонного буферов); чистый продукт интеркалирования (ОКФ, с замещением сукцинат-аниона на гидрофосфат-анион с $x=0,96 \pm 0,01$) наблюдается при гидролизе α -ТКФ в янтарном буферном растворе, однако не найдены способы контроля такого замещения. Изучены процессы термического разложения ОКФ и сукцинат@ОКФ, по которым определены температурные границы образования бифазной керамики (ТКФ/ПФК – в случае ОКФ, ТКФ/ГА – в случае сукцинат@ОКФ). Исследования плотных керамик показывают, что спеченные порошки на основе «интеркалированного» ОКФ демонстрируют лучшее уплотнение и, соответственно, обладают меньшей пористостью.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И ПЛАТИНЫ (II)

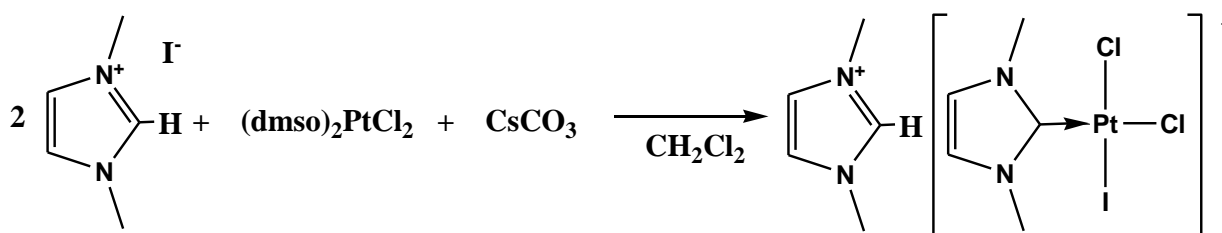
Тихонова О.Г., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

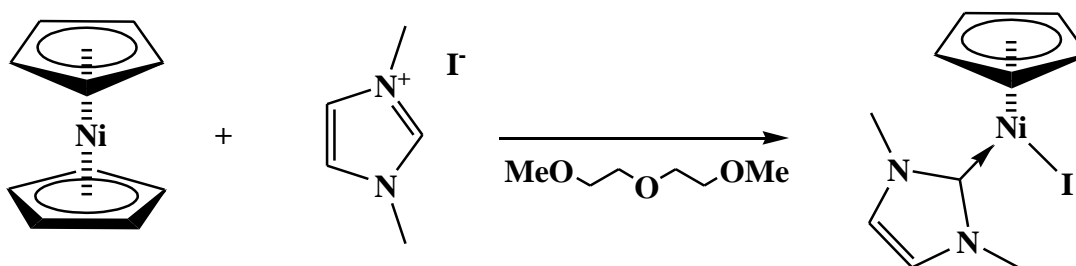
olga_tikhonova12@mail.ru

Благодаря уникальным свойствам N-гетероциклических карбенов, N-гетероциклические комплексы переходных металлов играют большую роль в материаловедении, медицине и особенно катализе [1].

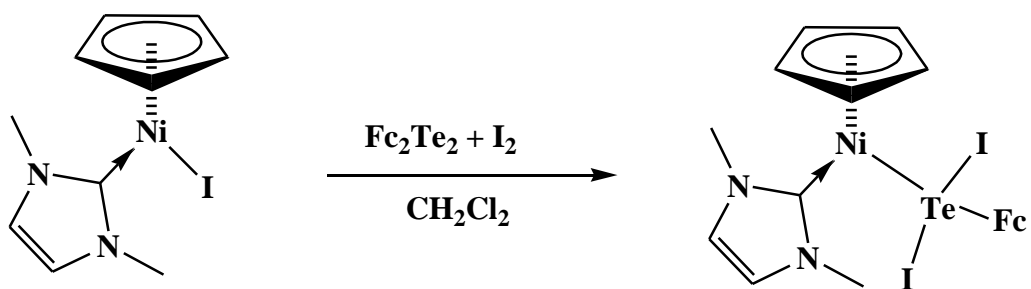
При взаимодействии Me_2ImI с основанием Cs_2CO_3 в CH_2Cl_2 генерируется карбен, который реагирует с комплексом $(\text{dmsO})_2\text{PtCl}_2$. Продуктом реакции является анионный плоскоквадратный комплекс платины, содержащий карбеновый лиганд, два координированных атома хлора и атом иода.



При взаимодействии никелоцена с Me_2ImI в диглиме образуется комплекс состава $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$.



При взаимодействии комплекса $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ с FcTeI , полученного из Fc_2Te_2 и I_2 , образуется новый гетерометаллический комплекс, содержащий связь Te-Ni , равную 2.44 \AA , укороченную по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($\text{СКР} = 2.62 \text{ \AA}$ [2]), две удлинённые связи Te-I (2.97 \AA и 3.00 \AA), ($\text{СКР} = 2.77 \text{ \AA}$).



[1] B. Liu, X. Liu, Ch. Chen, C. Chen, and W. Chen, *Organometallics*, 2012, 31, 282–288

[2] Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E. et al., *Dalton Trans.*, 2008, 2832- 2838

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ТЕРЕФТАЛАТ-АНИОНОВ В СТРУКТУРУ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$

Трибунская П.А.¹, Япрынцев А.Д.²

¹Факультет наук о материалах Московского государственного университета
им. М.В.Ломоносова

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

polinatribunskaya@mail.ru

Слоистые гидроксо соединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [1]. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот.

Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания специфических свойств лантанидов (магнитных, оптических, каталитических) и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания полифункциональных материалов. Особый интерес представляет создание люминесцентных материалов на основе СГ РЗЭ, однако синтез этих соединений является времязатратным. Так интеркаляция сенсibiliзирующих анионов (терефталат, 4-бифенилкарбоксилат) в межслоевое пространство СГ РЗЭ занимает более 24 часов.

Целью данной работы стала разработка методов получения (в т.ч. в условиях гидротермально-микроволновой обработки) твёрдых растворов слоистых гидроксидов иттрия и европия, содержащих в своей структуре терефталат-анионы.

В первую очередь были получены твердые растворы слоистого гидроксохлорида иттрия с различным содержанием европия в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки в присутствии ГМТА. Затем в условиях ГТМВ-обработки (140°C, 30 мин) был проведён анионный обмен между полученными твердыми растворами СГ РЗЭ и водными растворами терефталата калия при различных значениях рН. Свойства, структуру и состав полученных соединений анализировали методами РФА, РСМА, РЭМ и люминесцентной спектроскопии.

Показано, что зависимость параметров элементарной ячейки твёрдых растворов $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ от содержания европия в диапазоне $x = 0 - 0,9$ имеет излом в точке $x = 0,2$, что может быть связано с образованием двух типов твёрдых растворов с различной структурой. Также установлено, что в ГТМВ условиях между слоистым гидроксохлоридом иттрия-европия и раствором терефталата калия происходит анионообменная реакция, в результате которой увеличивается расстояние между соседними металл-гидроксидными слоями СГ иттрия-европия и изменяются его люминесцентные характеристики. В частности, в спектре возбуждения на длине волны люминесценции европия ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (617 нм) [2] появляется полоса поглощения лиганда (298 нм), что свидетельствует о сенсбилизации катионов европия терефталат-анионами. Условия синтеза и содержание европия в твёрдых растворах практически не влияют на относительную интенсивность полос люминесценции Eu^{3+} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00907).

[1]. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Третьяков Ю.Д., Осико В.В. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки. Журн. неорган. химии. 2006. Т.51. №11. С. 1797–1803.

[2]. Ванецев А.С., Карпухина Е.А., Чувашова И.Г., Гайтко О.М., Баранчиков А.Е., Орловский Ю.В., Осико В.В., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез монодисперсных люминесцентных порошков $Y_{2-x}Eu_xO_3$ с частицами сферической формы и заданного размера. Доклады Академии Наук. 2010. Т. 435. №3. С. 338-342.

МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ СУЛЬФАНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Турьшев Е.С., Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Московский технологический университет институт тонких химических технологий

tyrishev@gmail.com

За десятилетия изучения клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с момента его открытия были получены разнообразные производные с экзо-полиэдрическими функциональными группами, такими как гидроксильная, ацетильная, оксониевая, галогенид-, азид-, карбонильно-, нитро-, amino-, изонитрильной [1-10]. При этом серосодержащие производные клозо-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=1,2$) всегда имели для исследователей в данной области особое значение [11]. Прежде всего это связано с тем, что натриевая соль сульфанильного производного додекаборатного аниона $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$ (BSH) успешно используется в клинической практике лечения злокачественных опухолей головного мозга.

В данной работе представлен новый, эффективный и легко реализуемый метод получения сульфанильного производного клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_{10}SH]^{2-}$ из ундекагидро-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ [12].

Изучены реакции алкилирования полученного производного $[2-B_{10}H_{10}SH]^{2-}$ различными классами алкилгалогенидов (аллилбромид, этиловый эфир бромуксусной кислоты, йодацетамид, бутилбромид, бензилхлорид и др.) и ацилирования ацилхлоридами (ацетилхлорид и бензоилхлорид).

Строение полученных соединений устанавливали на основании данных мультаядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Строение некоторых продуктов было подтверждено методом РСА монокристаллов.

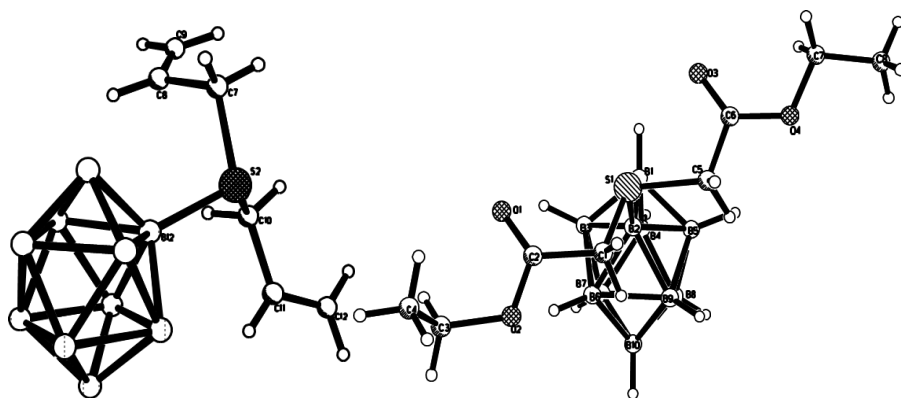


Рис.1 Фрагменты структур $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2]$ (слева) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]$ (справа).

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-7075.2016.3.

1. Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2003. Т.48. №7. с.1102-1109;
2. Е.А. Малинина, К.Ю. Жижин, И.Н. Полякова, М.В. Лисовский, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2002. Т.47. №8. с.1275-1284;
3. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова и Н.Т. Кузнецов // Журн.неорг.хим. 2005. №50. С.243;
4. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Н.А. Вотинова, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова и Н.Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2004. №49. С.221;
5. К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, М.В. Лисовский, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорг. хим. 2002. Т.47. №8. С.1279-94;
6. И. Н. Ключин, А. П. Жданов, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2013. №12. С.1559;
7. К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорг. хим. 2002. Т.47. №3. С.401-403;
8. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.Ю. Матвеев, В.В. Дроздова, Н.А. Вотинова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим.. 2003. Т.48. №5. С.760-764;
9. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2005. Т.50. №1. С.29-34;
10. В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов. // Коорд. хим. 2001. Т.27. №9. С.622-624;
11. Е.Ю.Матвеев, А.С. Кубасов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т.Кузнецов // Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 7, с. 858-868;
12. А. С. Кубасов, Е. Ю. Матвеев, И. Н. Полякова, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 2, с. 238–242.

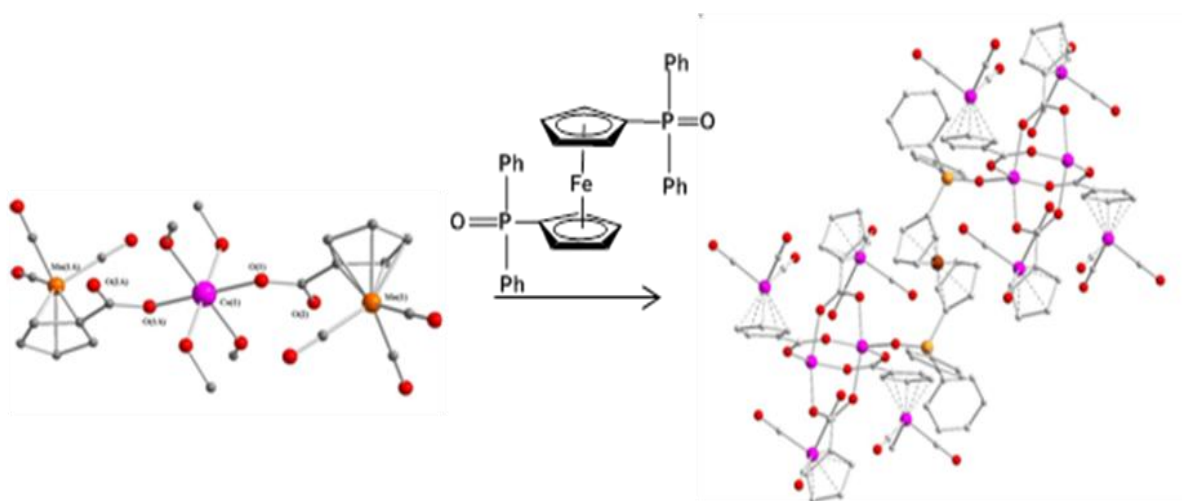
ЦИМАНТРЕН-КАРБОКСИЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Уварова М.А., Гринева А.А.

Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

yak_marin@mail.ru

Би-, трехядерные карбоксилаты переходных металлов могут быть использованы для получения координационных полимеров различной размерности [1]. Одним из основных условий формирования таких полимеров, независимо от электронной природы донорного атома второго реагента, является возможность возникновения в ходе реакции вакантной орбитали у атома металла карбоксилата, например, при удалении лабильного координированного растворителя. Полученные недавно в результате простой реакции соответствующих водных ацетатов с цимантрен-карбоновой кислотой в метаноле моноядерные цимантен-карбоксилаты переходных металлов $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2[O(H)Me]_4$ ($M=Mn^{II}$, Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn) [2-7], содержащие координированные лабильные молекулы метанола, оказались удобными исходными для синтеза гетерометаллических координационных полимеров в реакциях с классическим 4,4-дипиридиллом или металлоорганическими фосфорил-замещенными ферроценами $[(O=PR_2)_2C_5H_4]_2Fe(R=OEt, Ph)$.



На основании данных рентгеноструктурных исследований обсуждаются состав и строение полученных координационных полимеров в зависимости от природы переходного металла карбоксилата, «сшивающего» реагента и условий синтеза.

Работа выполнена совместно с Prof. Roger Guilard, Dr. Alla G. Bessmertnykh-Lemeune (ICMUB, CNRS, Université Bourgogne, Dijon, France) в рамках совместной ассоциированной лаборатории LAMREM и при финансовой поддержке грантов МК-4896.2016.3. а также РФФИ (14-03-00733, 14-03-00771).

[1] Uvarova, Marina; Sinelshchikova, Anna; Golubnichaya, Margarita; Nefedov, Sergey; Enakieva, Yulia; Gorbunova, Yulia; Tsivadze, Aslan; Stern, Christine; Bessmertnykh Lemeune, Alla; Guilard, // Crystal Growth & Design, 2014, 14 (11), pp 5976–5984

[2] Uvarova, M.A., Agheshina, A.A., Grineva, A.A., Vitukhnovskii, A.G., Nefedov, S.E. Russ. J.Inorg.Chem, 2015, 5 , 566-571

[3] Agheshina, A.A.; Uvarova, M. A.; Nefedov, S. E.; Russ. J.Inorg.Chem, 2015, 9, 1085-1092

[4] Uvarova, M.A., Nefedov, S.E. Russ. J.Inorg.Chem , 2015, 11, P.1473

[5] Agheshina, A.A.; Uvarova, M. A.; Nefedov, S. E.; Russ. J.Inorg.Chem, 2015. T.60. № 10. C.1334.

[6] Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 384. P. 18.

[7] Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al.// Russ.J.Coord.Chem 2011. T. 37. № 2. C. 127.

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С Рb(II) И V(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Удалова Л.И.^{1,2}, Адонин С.А.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой многочисленный класс полиядерных комплексов, состоящих из атомов переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta) в высшей степени окисления и атомов кислорода. Эти комплексы интересны тем, что обладают большим разнообразием структур, модификация которых может приводить к различным химическим и физическим свойствам этих соединений: каталитическая активность, магнетизм, люминесценция и др. Общую формулу ПОМ можно представить как $[X_xM_mO_y]^{q-}$, где X – гетероатом, а в качестве M чаще всего выступают Mo и W. Одним из общих свойств ПОМ является способность выступать в роли лигандов по отношению к p-, d-, f- элементам. Согласно литературным данным, комплексы ПОМ с Pb исследованы крайне слабо. Данная работа посвящена получению новых комплексов ПОМ с Pb(II) и их характеристике [1].

В данной работе был выполнен синтез и структурная характеристика комплексов полиоксовольфраматов типа Кеггина и Доусона с Pb и V, а так же изучено взаимодействие этих ПОМ с Cd и Zn. В случае реакции $Pb(NO_3)_2$ с $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 15H_2O$ в ДМФА образуется комплекс $\{[Pb_2(\mu_2-DMF)_2(DMF)_8(SiW_{12}O_{40})]\}$ (**1**); при выдерживании кристаллов в маточном растворе в течение длительного времени меняющий молекулярную структуру с разрывом одной из связей Pb–O (**2**). При реакции $Pb(NO_3)_2$ с нелакунарным ПОМ типа Доусона $TVA_6[P_2W_{18}O_{62}]$ в ДМФА образуется 2D-координационный полимер $\{[Pb_2(\mu_2-DMF)_3(DMF)_6(Pb(DMF)_4(P_2W_{18}O_{62}))]\}$ (**3**).

Взаимодействие солей Zn(II) и Cd(II) с нелакунарными ПОМ типа Кеггина $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = P, n = 3; X = Si, n = 4) не приводит к координации гетерометалла к полиоксоаниону; при этом образуются двойные комплексные соли: $[Zn(DMF)_6]_2[SiW_{12}O_{40}]$, $[Zn(H_2O)_2(DMF)_4][Zn(DMF)_6]_2[PW_{12}O_{40}] \cdot 8DMF$ и $[H(DMF)_2]_2[Cd(DMF)_6]-[SiW_{12}O_{40}]$ соответственно.

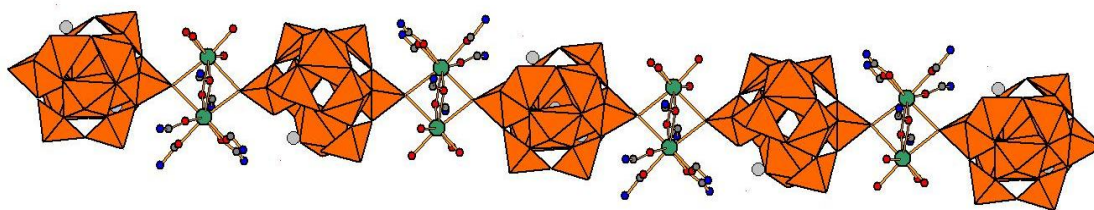


Рис.1. Структура комплекса (1).

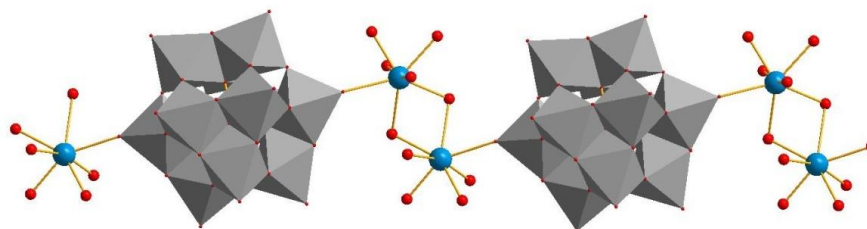


Рис.2. Структура (2) – разрыв связи Pb–O при выдерживании кристаллов в маточном растворе.

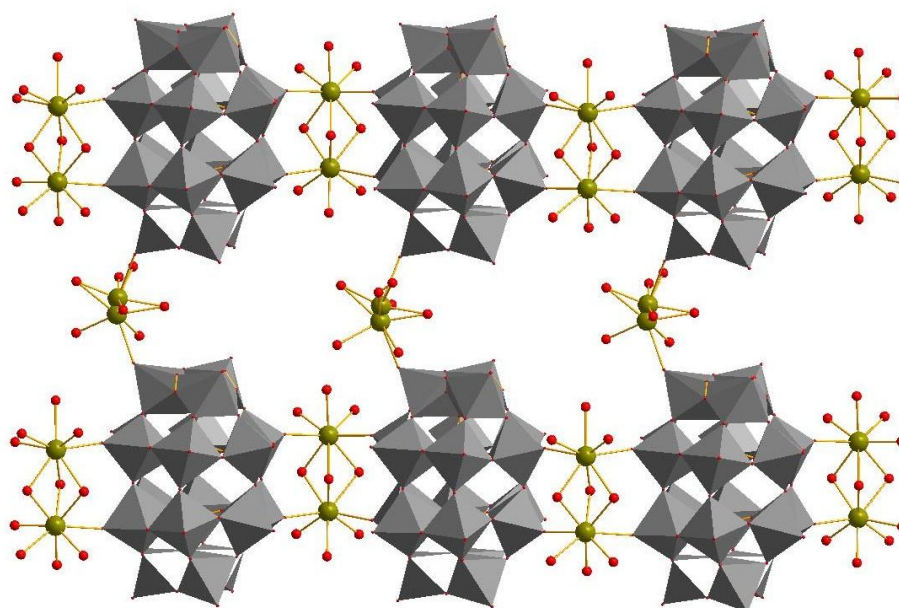


Рис.3. Строение комплекса на основе ПОМ типа Доусона (3).

1. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / М. С. Поп. Под редакцией Э. Н. Юрченко. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 232 с., ISBN 5-02-028711-3.

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛУПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНЕТИК

Федорченко И.В.

Лаборатория Полупроводниковых и Диэлектрических Материалов ИОНХ РАН

fedorkin-san@rambler.ru

Разработка физико-химических основ синтеза новых материалов для спинтроники является актуальной проблемой современного материаловедения. Такие материалы необходимы для увеличения быстродействия, снижения энергопотребления и расширения климатических условий эксплуатации вычислительной техники. На протяжении 20 лет поиск разбавленного магнитного полупроводника с приемлемыми значениями температуры Кюри (выше комнатной) не увенчался успехом. В связи с этим, в настоящее время, в литературе широкое распространение получили композиты на основе пар немагнитного металла с ферромагнетиком, а также диэлектрика с ферромагнетиком. Такие системы позиционируются как однослойные структуры со спинзависимым механизмом рассеяния носителей заряда. В случае разделения ферромагнитных нановключений немагнитным материалом, в композите может наблюдаться эффект гигантского магнитного сопротивления (ГМС), а в случае диэлектрической матрицы – эффект туннельного магнитосопротивления (ТМС). Использование в качестве матрицы полупроводников представляется более перспективным, в силу большей длины свободного пробега в них носителей заряда и совместимости их с полупроводниковой технологией. Открытым остается вопрос о направленном поиске составляющих таких композитов и подборе оптимального состава полупроводник-ферромагнетик. С одной стороны, увеличение содержания магнитной фазы в композите ведет к увеличению скалярного значения квантового эффекта, но с другой стороны, большая концентрация ферромагнетика ведет к образованию перколяционных кластеров, и как следствие, к потере квантовых эффектов. Для решения этой проблемы была применена классическая формула физико-химического анализа «состав-структура-свойство». Для определения «состава» отвечающего максимальному содержанию магнитной фазы в композите были изучены фазовые равновесия в системах полупроводник-ферромагнетик. Согласно фазовой диаграмме, такому соотношению соответствует эвтектический состав. Таким образом, состав композита должен лежать в интервале от области гомогенности полупроводника до эвтектического состава.

Изучение структуры эвтектики важно для прогнозирования квантовых эффектов в композите. Она может формироваться в изолированные включения или образовывать сложные разветвленные дендриты. При повышении скоростей кристаллизации расплава дисперсность структуры эвтектики увеличивается, но сама морфология сохраняется.

Таким образом, физико-химические свойства композиционных материалов существенно зависят как от соотношения компонентов, так и их термодинамических функций и кинетики образования. В работе показана связь равновесных систем полупроводник-ферромагнетик с электрическими и магнитными свойствами формируемых на их основе композитов, на примере полупроводников $A^{II}B^{IV}C^V_2$ [1, 2], $A^{II}B^V$ [3] и $A^{III}B^V$ [4] и ферромагнетиков -пниктидов марганца MnP, MnAs и MnSb [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №16-03-00796.

[1] V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.V. Kochura, Physicochemical foundations of synthesis of the new ferromagnets form chalcopyrites $A^{II}B^{IV}C^V_2$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2010, Vol.55, No.11, pp.1762-1773

[2] I.V. Fedorchenko, L. Kilanski, S.F. Marenkin and et, Composites based on self-assembled MnAs ferromagnet nanoclusters embedded in $ZnSnAs_2$ semiconductor // Journal of Alloys and Compounds, V.650, (2015), pp.277-284

[3] S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev, Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor–Ferromagnet Systems, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 295–300.

[4] S. F. Marenkin, b, V. M. Trukhan, I. V. Fedorchenko, S. V. Trukhanov, T. V. Shelkovaya, Magnetic and Electrical Properties of $Cd_3As_2 + MnAs$ Composite // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, Vol. 59, No. 4, pp. 355–359.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ И УНИВЕРСАЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ САМООРГАНИЗАЦИИ СО(II) ФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Филлипова А.А., Знойко С.А., Ваиурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия

anna.filippova96@gmail.com

Замещенные фталоцианины и их комплексы с металлами имеют несколько центров специфической и универсальной сольватации на периферии макромолекулы, что способствует их самоструктурированию в растворах и кристаллах. Самоорганизация таких соединений в сочетании с замечательными фотохимическими и фотофизическими свойствами может быть применена для получения новых типов функциональных материалов. При формировании упорядоченных фталоцианиновых структур в растворах важное значение имеет сольватирующая способность среды.

В настоящей работе была определена роль специфической и универсальной сольватации при самоорганизации сульфотфалоцианинов кобальта в водных средах.

Показано, что для исследуемых фталоцианинов в концентрационном диапазоне $7,5 \cdot 10^{-6}$ – $7,6 \cdot 10^{-5}$ М изменение оптической плотности подчиняется закону Ламберту-Бугеру-Бееру. В растворе при этом преимущественно образуются Н-ассоциаты.

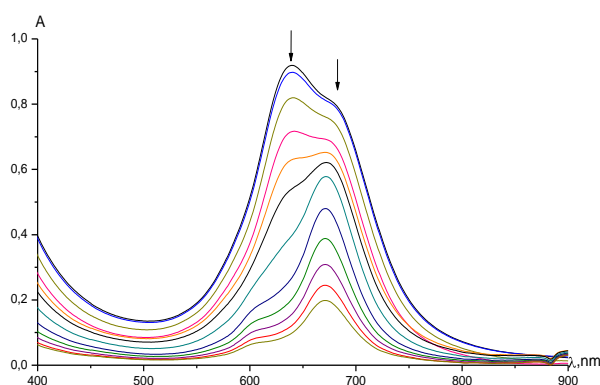


Рис.1 Изменения в ЭСП при титровании водного раствора 2,9,16,23-тетраakis (1-бензотриазолил)-3,10,17,24-тетраakis (4-сульфо-1-нафтокси) фталоцианината кобальта (II) (c $7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л) ДМФА.

При изменении сольватирующей способности воды путем введения второго растворителя, выступающего в качестве аксиального лиганда по отношению к координационному узлу макроцикла и одновременно способного к универсальным и

специфическим взаимодействиям с его периферией, происходит изменение в ассоциативном равновесии, что контролируется спектрально. При добавлении к исследуемым растворам пиридина и ДМФА, происходит переход к бинарной системе растворителей и значительное изменение в спектрах поглощения. Так, при увеличении концентрации ДМФА в ЭСП наблюдаются изменения, отражающие процесс диссоциации ассоциатов с переходом фталоцианина в мономерную форму.

Введенный лиганд вступает в конкурентное взаимодействие за центральный катион металла благодаря наличию незаполненной d-оболочки, в результате d_{π} - p_{π} взаимодействие металл-фталоцианин ослабевает, а σ -взаимодействие возрастает, что проявляется в электронных спектрах. Это указывает на то, что имеют место не простые электростатические взаимодействия металлофталоцианин-лиганд, а проявляются донорно-акцепторные взаимодействия с гибридными орбиталями металла, а также π - π взаимодействие.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента России для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (проект № МК-2776.2015.3).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$

Хромова О.В.^{1,2}, *Николаевский С.А.*¹, *Кискин М.А.*¹, *Ананьев И.В.*³, *Сидоров А.А.*¹,
*Еременко И.Л.*¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН,
Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

ragnerk@mail.ru

Синтез и исследование магнитных характеристик гетерометаллических соединений, в состав которых входят парамагнитные ионы переходных металлов и лантаноидов представляют собой одно из актуальных направлений в области современной координационной химии. Это вызвано тем, что ионы лантаноидов (Dy, Tb и др.) обладают высокой анизотропией, а присутствие магнитносвязанных с ними ионов 3d-металлов может усиливать ферромагнитную составляющую в магнитные характеристики комплексов. В связи с этим, в настоящее время дизайн 3d-4f комплексов, направленный на получение молекулярных магнетиков (Single Molecule Magnets – SMMs) представляет особый интерес для получения магнитных материалов.

Недавно [1] нами осуществлён синтез систематической серии координационных соединений $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Lu; Piv – пивалат-анион; Ph-Py – 2-фенилпиридин) и проведены температурные рентгеноструктурные исследования, которые показали, что в случае Ln = Y, Eu, Tb, Gd в интервале температур 135–140 К комплексы демонстрируют фазовый переход первого рода, сопровождающийся изменением пространственной группы симметрии.

Магнетохимические исследования (300–2 К) выявили реализацию антиферромагнитного поведения для подавляющего большинства представителей серии $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$, обусловленного в основном спин-орбитальными взаимодействиями ионов металлов. Для комплекса с диамагнитным ионом Y^{3+} наблюдается фазовый переход второго рода, в результате которого наблюдается магнитное упорядочение на молекулярном уровне при температуре ниже 4 К.

Представляло интерес исследование влияния вариации объёмного заместителя во 2-м положении пиридинового кольца на структуру и магнетохимическое поведение $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ -гетерометаллических координационных соединений. В связи с этим нами были синтезированы комплексы $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$ (Et-Py – 2-этилпиридин; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$), их строение установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

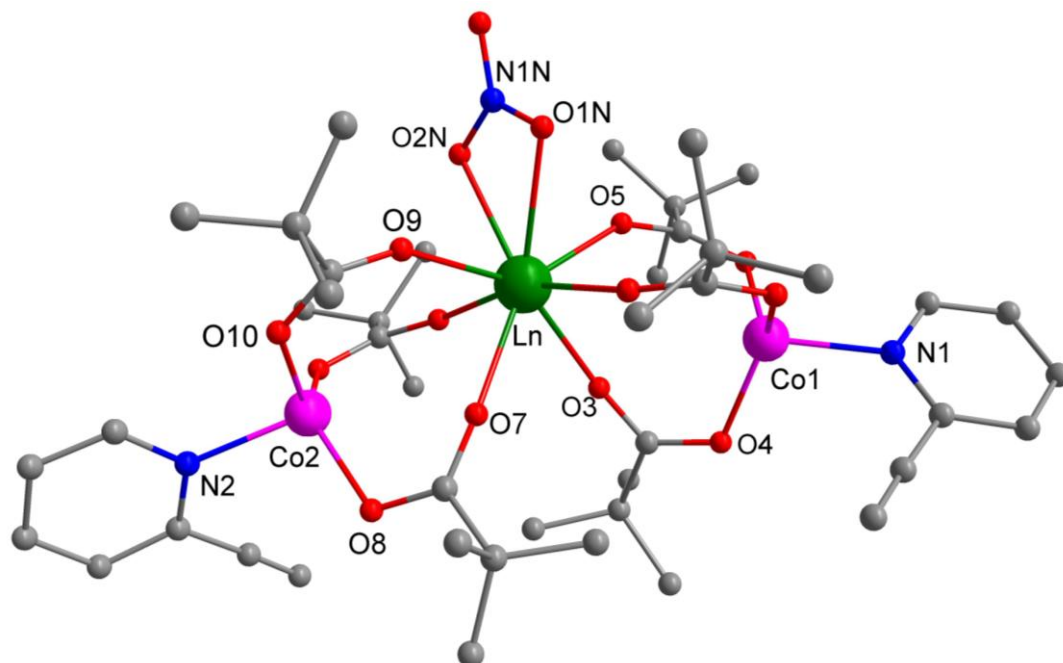


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{et-py})_2]$ (атомы водорода не показаны)

Новые соединения кристаллизуются в той же пространственной группе симметрии ($\text{P2}_1/\text{c}$), а так же обладают чрезвычайно близкими параметрами элементарной ячейки, что и упомянутые выше комплексы с 2-фенилпиридином. Однако, комплексы с Et-Py не являются полностью изоструктурными комплексам с Ph-Py . При этом, фазовых переходов в доступном температурном интервале (100-300К) для охарактеризованных к настоящему моменту комплексов с 2-этилпиридином не выявлено.

В докладе будут обсуждены особенности синтеза и строения координационных соединений $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00176.

[1] Николаевский С.А., Кискин М.А., Ананьев И.В., Ефимов Н.Н., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Всероссийская конференция «II Российский день редких земель», 18 февраля 2016, Нижний Новгород. Материалы конференции. Р.10.

СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И MnO , Mn_2O_3 И MnS

*Хусаинов Р.Р.¹, Попов В.С.^{1,2}, Михайлов А.А.^{1,2}, Медведев А.Г.^{1,2}, Лев О.²,
Приходченко П.В.¹*

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва,

²The Hebrew University of Jerusalem, Givat Ram, Jerusalem, Israel

khusainov.ramil.ru@gmail.com

Современные темпы развития портативной техники и электрического транспорта диктуют необходимость создания аккумуляторов нового поколения, которые обладают улучшенными электрохимическими характеристиками, а также недороги в производстве и экологически безопасны.

В последнее время в литературе часто сообщается об улучшенных свойствах аккумуляторов, аноды которых являются нанокompозитами оксидов и сульфидов р- и d-элементов на углеродных подложках (восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки, технический углерод). Углеродная подложка создает высокую механическую стабильность, удельную площадь поверхности и электрическую проводимость композиционного материала, а неорганические фазы оксидов и/или сульфидов р- и d-элементов обеспечивают высокую емкость анодов, которая также зависит от их структуры, размеров и кристалличности частиц[1].

Одними из перспективных материалов являются нанокompозиты на основе сульфида марганца (II) и оксидов марганца (II, III, IV), которые привлекательны невысокой стоимостью и низкой токсичностью.

В литературе нанокompозиты оксида марганца на углеродных подложках получают либо восстановлением перманганата калия[2,3], либо сольвотермальной реакцией[4] в присутствии углеродного материала. Нанокompозиты сульфида марганца на углеродных подложках получают пока только сольвотермальным процессом[5-7]. Однако чтобы использовать все преимущества таких композитов, их получение должно быть потенциально масштабируемым в технологическом процессе.

В работе использовался пероксидный метод для получения наноматериалов, суть которого заключается в формировании тонкой пленки пероксобората аммония на поверхности частиц оксида графена, которая затем используется в качестве реагента с водным раствором перманганата калия. Полученные в результате наночастицы оксида марганца могут быть подвергнуты термической и/или химической (взаимодействие с сероводородом) обработке с целью дальнейшей модификации материала.

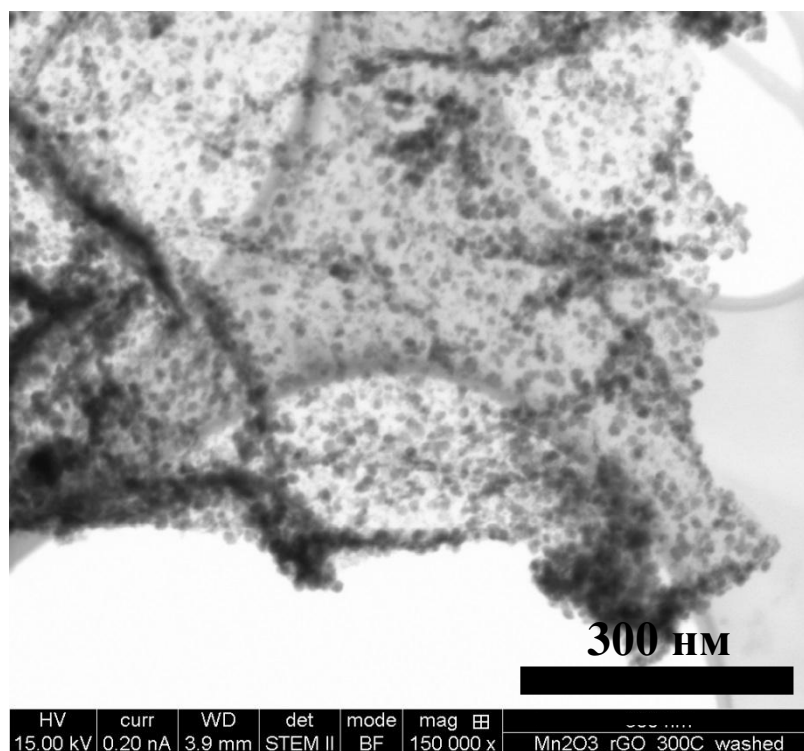


Рис. 1. Изображение сканирующей просвечивающей электронной микроскопии нанокompозитного материала на основе восстановленного оксида графена и Mn_2O_3 .

В данной работе получены и охарактеризованы материалы на основе восстановленного оксида графена и MnO , Mn_2O_3 и MnS .

- [1] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, и H.-M. Cheng. *Nano Energy*, 2012, 1, 107–131.
- [2] C. Hsieh, D. Tzou, W. Lee, и J. Hsu. *J. Alloys Compd.*, 2016, 660, 99–107.
- [3] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, и X. Wang. *ACS Nano*, 2010, 4, 5, 2822–2830.
- [4] Y. Jiang, Z.-J. Jiang, B. Chen, Z. Jiang, S. Cheng, H. Rong, J. Huang, и M. Liu. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 7, 2643–2650.
- [5] X. Li, J. Shen, N. Li, и M. Ye. *J. Power Sources*, 2015, 282, 194–201.
- [6] X. Xu, S. Ji, M. Gu, и J. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 37, 20957–20964.
- [7] D. Chen, H. Quan, Z. Huang, и L. Guo. *ChemElectroChem*, 2015, 2, 9, 1314–1320.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С
И НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
(УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ОКСИД ГРАФЕНА)
С ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
В УСЛОВИЯХ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Цыгановкина Е.В., Орлов М.А.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров, ИОНХ РАН, Москва, Россия

cyganovkina_zhenka@mail.ru

В ходе синтеза композиционных материалов (КМ) на основе ализаринового красного С (АК) и наноуглеродных материалов (НУМ) (углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ГО)) и гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) из водных растворов проведено моделирование взаимодействия АК, НУМ и аналога неорганической компоненты костной ткани – ГА. С использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ДТА, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) проведена оценка влияния условий синтеза и состава КМ на размеры и морфологию нанокристаллов ГА (НКГА). В условиях *in vitro* определена растворимость НКГА КМ и проанализированы возможные последствия взаимодействия БП и НУМ с нативными тканями.

ГА является основной неорганической компонентой нативной костной ткани. Благодаря высокой биосовместимости и биоактивности ГА широко используется в медицине в качестве материала имплантатов. Нативные апатиты тканей млекопитающих являются основными составляющими (~60%) костной и зубной тканей и представляют собой наноразмерные (~5–50 нм) кристаллы игловидного габитуса с катионными и анионными замещениями в кристаллической структуре ГА. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей.

Углеродные наноматериалы (НУМ) (углеродные нанотрубки (УНТ), оксид графена (ГО)) находят все более широкое применение в технике и медицине. Использование НУМ в качестве составляющих композиционных материалов (КМ) на основе ГА представляет

интерес для создания новых материалов костных имплантатов с повышенными прочностными характеристиками, улучшенными свойствами электрической проводимости и медико-биологической совместимости с живой тканью (пролиферация клеток, сокращение времени выздоровления и т.д.). Моделирование взаимодействия НУМ с нативными тканями и их аналогами важно с целью оценки токсикологических характеристик, определения возможности влияния НУМ на живые, в частности костные, ткани млекопитающих при преднамеренном либо случайном их взаимодействии.

АК известен в качестве кислотно-основного, металлохромного индикатора и реагента для фотометрических определений неорганических ионов: алюминия, германия, скандия, иттрия, фторидов, в том числе - с использованием экстракции. Этот краситель нашел применение в разработке оптических химических сенсоров, рецепторов, в сорбционном концентрировании микрокомпонентов, как реагент-модификатор поверхности дисперсных фаз. Наиболее перспективен АК как реагент для количественного определения многих лекарственных форм и препаратов в виде ионных ассоциатов (ионных пар); например, витаминов, аминокислот, белков, полифосфатов, антидепрессантов. В этом плане использование красителя трудно представить без знания спектральных, равновесных, термодинамических характеристик процессов его ассоциации.

С целью моделирования *in vitro* взаимодействия АК, НУМ и ГА проведены модельные эксперименты по биоминерализации ГА в присутствии в растворах контаминантов в виде многостенных УНТ, ГО с различной степенью расщепления углеродных слоев. Полученные КМ ГА/АК, ГА/АК/НУМ идентифицированы методами химического анализа, РФА, ИКС, ДТА, ТДГ, СЭМ, ПЭМ. Определены основные взаимосвязи состав – структура – дисперсность – свойства продуктов синтеза, растворимость (в воде, *in vitro*) ГА в составе КМ. Высказаны предположения о перспективах и возможных направлениях использования разработанного направленного синтеза КМ ГА/АК, ГА/АК/НУМ для создания костных имплантатов и сделаны выводы о факторах, влияющих на свойства синтезированных КМ.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДАТОВ НЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Селикова Н.И.

Кафедра неорганической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Kostya.chebyshev@ua.fm

Ионный транспорт в твердых телах является интересным функциональным свойством целой группы веществ с различным составом и структурой – твердых электролитов или супериоников. На сегодняшний день нет общей теории, позволяющей прогнозировать ионную проводимость в твердых телах. Можно выделить лишь общие сходные характеристики кристаллической решетки всех супериоников, такие, как наличие полостей, каналов и вакансий в структуре. Размер и поляризуемость входящих в структуру ионов также имеют большое влияние на транспортные свойства. Изучение этого влияния является актуальным вопросом в исследовании супериоников.

Молибдаты редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ со структурой флюорита обладают высокой проводимостью при средних температурах со значительной долей кислородной составляющей, которая достигает 90% при 700°C для $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Однако в окислительных условиях синтеза могут быть получены только молибдаты празеодима и неодима. Из-за особенностей кристаллической и электронной структуры молибдаты лантаноидов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ также проявляют полупроводниковые свойства.

В данной работе исследованы изоморфные замещения неодима на другие редкоземельные элементы. Синтезированные твердофазным методом образцы изучены с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, дериватографии, сканирующей электронной микроскопии. Также измерена электропроводность полученных твердых растворов.

Установлено, что в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. Параметр ячейки увеличивается с увеличением содержания празеодима в системе, что косвенно свидетельствует о преимущественной степени окисления празеодима +3. В системах $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ с лантаноидами от самария до лютеция предел замещения уменьшается при уменьшении размера входящего в структуру иона. Также, уменьшается параметр ячейки при вхождении в структуру большего количества РЗЭ. В этих системах

также образуется фаза со структурой Ln_2MoO_6 , область существования которой возрастает при уменьшении размера замещающего катиона.

Данные сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют о сохранении состава в течение синтеза и равномерном распределении элементов по поверхности зерен.

При замещении неодима на более тяжелые лантаноиды наблюдается сдвиг на инфракрасных спектрах в сторону больших волновых чисел характеристических колебаний на величины до 6 см^{-1} .

Измерение электрофизических свойств показало, что проводимость носит термоактивационный характер. Энергия активации изменяется в пределах $0.6 - 1.2 \text{ эВ}$. Наибольшие значения проводимости наблюдаются для образцов систем с лантаном, церием и самарием и достигают $5,91 \text{ мСм/см}$ для $\text{Nd}_4\text{Sm}_1\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $8,4 \text{ мСм/см}$ для $\text{Nd}_{4.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и 10 мСм/см $\text{Nd}_{4.5}\text{La}_{0.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при 700°C . Зависимость проводимости от состава не линейна для всех систем, что указывает на влияние нескольких факторов.

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Al} - \text{Zr}$ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.

Лаборатория пластического деформирования ИСМАН, Черноголовка, Россия

chij@ism.ac.ru

На сегодняшний день постоянно растущая потребность в материалах с повышенными механическими свойствами, способных работать при интенсивных нагрузках. В качестве таких материалов активно используются оксиды алюминия и циркония благодаря их превосходным физическим свойствам, термической стабильности, высокой твердости и хорошей коррозионной стойкости. Добавка твердых частиц второй фазы, например, ZrB_2 , обеспечивает улучшение механических свойств.

Перспективным методом получения керамических материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, заключающийся в перемещении волны сильной экзотермической химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. Процесс СВС характеризуется большой скоротечностью процесса, высокой энергоэффективностью и чистотой конечных продуктов.

В работе приведены результаты термодинамических измерений температуры и скорости горения исходной порошковой смеси в зависимости от относительной плотности заготовки. Показаны результаты изучения микроструктуры полученного материала, на которой видно, синтезируемый материал имеет признаки композиционного: матрица из эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ и упрочняющую фазу из ZrB_2 .

Работа выполнена по проекту РФФИ № 16-38-00937.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ – ХРОМА И ЛИТИЯ - СКАНДИЯ

Чумакова В.Т.

Кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых
и сенсорных материалов, МГУ им. М.В. Ломоносова

valentina.chum@yandex.ru

В настоящее время в качестве катион – проводящих твердых электролитов значительный интерес привлекают сложные фосфаты с каркасными структурами типов NASICON и $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В их структурах катионы M^+ мигрируют по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса $(M^{n+}_2(\text{ЭO}_4^{m-})_3)^{2n-3m}_\infty$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$), образованного октаэдрами $M\text{O}_6$ и тетраэдрами ЭO_4 . К основным достоинствам фосфатов, помимо катионной проводимости, относятся химическая и термическая устойчивость и низкое термическое расширение. Одним из подходов к улучшению функциональных свойств исследуемых фаз служит частичное изо- или гетеровалентное замещение в катионной и/или анионной подрешётках.

Настоящая работа посвящена получению твердых растворов замещения в системах $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($M=\text{Cr}$, Sc ; $x=0,15$; $0,3$) и исследованию их некоторых физических и функциональных свойств.

Объекты исследования получили методом «self – combustion». Реактивы Li_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ растворили в избытке концентрированной HNO_3 , затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Cr (Sc). К полученному раствору прибавляли раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и NH_4VO_3 и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси и образования промежуточного продукта в виде порошка, который затем отжигали в печи. Температуры отжига образцов составили 600°C ($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$), $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{VO}_4)_{0,3}$) $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{VO}_4)_{0,3}$).

Пределы замещения в системах $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ достигают $x \leq 0,15$ для $M=\text{Cr}$ и $x \leq 0,3$ для $M=\text{Sc}$. Однофазные и пригодные для дальнейших исследований образцы со структурой $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ были получены при температурах 600°C ($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$) и 700°C ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{VO}_4)_{0,3}$). Их рентгенограммы проиндексированы в моноклинной сингонии. Во всех случаях параметры элементарных ячеек хорошо коррелируют с соотношениями радиусов замещающих и замещаемых катионов.

Для измерения электрофизических свойств на основе однофазных образцов получили керамику методом холодного прессования с последующим спеканием. Электрофизические свойства образцов измеряли методом спектроскопии импеданса. Проводимость $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре составила $1 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-9}$ См/см соответственно. Проводимость $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$ при комнатной температуре составила $2,3 \cdot 10^{-6}$ и $6,95 \cdot 10^{-6}$ См/см после спекания при 700 и 1000°C соответственно. Проводимость образцов $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{VO}_4)_{0,3}$ после спекания при температурах 600 и 700°C составила $1,45 \cdot 10^{-6}$ и $3,55 \cdot 10^{-6}$ См/см соответственно, после спекания при 1000°C – $4,77 \cdot 10^{-8}$ и $1,16 \cdot 10^{-5}$ См/см соответственно. Полученные значения заметно превышают проводимость незамещенных фаз. С повышением температуры проводимость образцов увеличивается.

Для исследования сенсорных свойств и окислительно – восстановительной активности на основе однофазных образцов получили пористую керамику. В качестве матрицы использовали графит. Их смеси прессовали в отношениях 1:1 и 1:2 по объему к целевым фазам. После спекания таблеток графит выжигали в печи при 1000°C на воздухе в течение 24 ч. По результатам рентгеноспектрального микроанализа после отжига матрица полностью удаляется. Во всех образцах состав основной фазы в целом соответствует стехиометрии, хотя в отдельных точках наблюдаются микропримеси. С увеличением пористости керамики проводимость уменьшается. В случае $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ проводимости пористой керамики с соотношениями матрица/целевая фаза 1/1 и 1/2 при комнатной температуре равны $6,37 \cdot 10^{-9}$ и $2,68 \cdot 10^{-8}$ См/см соответственно, в случае $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ и $5,76 \cdot 10^{-7}$ См/см соответственно. В потоке осушенного углекислого газа проводимость пористой керамики меньше, чем на воздухе. В случае $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$ для соотношения матрица/целевая фаза 1/1 при комнатной температуре проводимость на воздухе $2 \cdot 10^{-7}$ См/см, в потоке углекислого газа – $8 \cdot 10^{-8}$ См/см, для соотношения матрица/целевая фаза 1/2 при комнатной температуре проводимость на воздухе и в потоке углекислого газа равна $5,76 \cdot 10^{-7}$ и $1,2 \cdot 10^{-8}$ См/см соответственно. Это, предположительно, ассоциировано с понижением концентраций подвижных носителей заряда в результате реакции на поверхности. Проводимость пористой керамики на воздухе после измерения в потоке углекислого газа восстанавливается до первоначального значения, что указывает на обратимость эффекта и регенерацию материала.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ β -ДИКЕТОНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Шаповалов С.С., Тихонова О.Г., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

Лаборатория обменных кластеров ИОНХ РАН

schss@yandex.ru

Лиганды, содержащие ферроценильные фрагменты наряду с нелинейными оптическими свойствами и применением в медицине, имеют возможность претерпевать ряд обратимых окислительно-восстановительных превращений [1, 2]. Ферроценсодержащие β -дикетоны $\text{FcC(O)CH}_2\text{C(O)R}$ ($\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CH}_3$, CF_3 , Ph) в виде хелатов были использованы для получения ряда комплексов переходных металлов [3-4], а их комплексы с лантаноидами проявляют свойства молекулярных магнетиков [5].

Наше исследование направлено на получение гетерометаллических β -дикетонов, в частности, содержащих помимо ферроценильную цимантренильную ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_3$) и бензилхромтрикарбонильную ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr(CO)}_3$) группы (рис.1), поскольку цимантренкарбоновая кислота является подходящим лигандом для получения гетерометаллических соединений [6] и неорганических материалов на их основе [7].

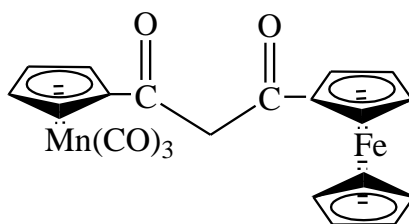


Рис. 1. Строение гетерометаллического β -дикетона

Авторы благодарны за финансовую поддержку ФАНО, РФФИ (грант РФФИ 16-03-00798) и Совету по грантам Президента Российской Федерации (грант Президента РФ МК-5105.2015.3).

[1] Deschenaux R., Schweissguth M., Vilches M.T. *Organometallics*. 1999. V. 18. P. 5553.

[2] Whittall I.R., McDonagh A.M., Humphery M.J. *Adv. Organomet. Chem.* 1998. V. 42. P. 291.

[3] Zhao J., Mi L., Hou H. *et al. Materials Letters*. 2007. V. 61. P. 4196.

[4] Cullen W.R., Rettig S.J., Wickenheiser E.B. *J. Mol. Catal.* 1991 V. 66. P. 251

[5] Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. *Dalton Transactions*, 2016, in press.

[6] Агешина А.А., Уварова М.А., Нефедов С.Е. *ЖНХ*. 2015. Т. 60, №. 9, С. 1192.

[7] Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. *et al. Inorg. Chim. Acta*. 2012. V. 384. P. 18

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД 1500 – Na₂SO₄ – ВОДА

Шашкова Ю.И.¹, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.²

¹ФГБОУ ВО Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук, Москва, Россия

yz@igic.ras.ru

На протяжении многих лет расширяются области практического применения экстракции, затрагивая все больше отраслей промышленности, такие как химическая, фармацевтическая, нефтяная [1–3]. Большой спрос порождает интерес к изучению этого метода и стремлению к усовершенствованию технологии. Одним из последних новшеств в этой сфере можно считать работы с применением двухфазных водно-полимерных систем [4–10], пришедшим на смену уже привычным, вода – органический растворитель. Новые системы обладают рядом преимуществ: они имеют низкую рабочую температуру, легкость разделения фаз, а самое главное, они не токсичны и экологически безопасны.

В данной работе изучено межфазное распределение ряда низкомолекулярных монокарбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и др.) в системе полиэтиленоксид 1500 – сульфат натрия – вода. Определены коэффициенты распределения и коэффициенты разделения монокарбоновых кислот. Построены изотермы экстракции, получены зависимости коэффициентов распределения кислот от условий проведения процесса, в частности, от времени и температуры. Результаты исследований показали перспективность использования двухфазных водно-полимерных систем для извлечения и разделения низкомолекулярных карбоновых кислот.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00521 «а».

- [1] *Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Извлечение и разделение монокарбоновых кислот методами жидкость-жидкостной экстракции и хроматографии // Хим. технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 724–729.
- [2] *Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Pyartman A.K.* Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97. P. 198–203.
- [3] *Kholkin A.I., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A. & Voshkin A.A.* Solvent Extraction of Weak Acids in Binary Extractant Systems // Separation Science and Technology. 2013. Vol. 48, № 9. P. 1417–1425.
- [4] *Wu X., Li G., Yang H., Zhou H.* Study on extraction and separation of butyric acid from *clostridium tyrobutyricum* fermentation broth in PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 403. P.36–42.
- [5] *Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я.* Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-*N*-винилпирролидона // Доклады Академии Наук. 2013. Т.448. № 4. С.427–429.
- [6] *Nandini K.E. and Rastogi N.K.* Liquid–liquid extraction of lipase using aqueous two-phase system // Food Bioprocess Technol. 2011. V.4. P.295–303.
- [7] *Mazzola P.G., Lopes A.M., Hasmann F.A. et al.* Liquid–liquid extraction of biomolecules: an overview and update of the main techniques // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V.83. P.143-157.
- [8] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Вошкин А.А., Шкинев В.М.* Экстракция сульфосалициловой кислоты в мембранном экстракторе // «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности»: матер. конф. VII Междунар. конф. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Москва. 2015. С. 53–55.
- [9] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Шкинев В.М., Вошкин А.А.* Экстракция производных салициловой кислоты в системах с полиэтиленоксидом-1500 // «Химический анализ и медицина»: матер. I Всерос. конф. с междунар. уч. Москва. 2015. С. 76.
- [10] *Изюмова К.В., Сафонова Ю.А., Заходяева Ю.А.* Экстракция ароматических кислот в системах с полиэтиленоксидом-1500 // «V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии»: матер. конф. Москва. 2015. С. 81–82.

РОЛЬ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ИДУЩИХ С УЧАСТИЕМ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ПОРФИРИНОВ

Шекунова Т.О.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

tasiok@mail.ru

В настоящее время одной из актуальнейших областей исследования является разработка новых типов фотосенсибилизаторов и детальное изучение механизмов их действия в связи с решением целого ряда медицинских задач, в частности, для применения в методе фотодинамической терапии (ФДТ) опухолевых заболеваний. Одним из перспективных направлений является создание новых гибридных органо-неорганических материалов на основе тетрапиррольных соединений и оксидных наночастиц для повышения эффективности ФДТ. В качестве компонента подобных материалов может выступать нанокристаллический $\text{CeO}_{2-\delta}$, который, благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам и биологической активности, может существенно модифицировать характеристики фотосенсибилизаторов. Стоит отметить, что исследования влияния $\text{CeO}_{2-\delta}$ на процессы генерации синглетного кислорода к настоящему моменту не проводились.

Целью данной работы является изучение фотоиндуцированных процессов с участием синглетного кислорода в растворах фталоцианинов и порфиринов в присутствии нанокристаллического диоксида церия.

Для установления принципиальной возможности использования диоксида церия в качестве ингибитора аутофотодеградации, обусловленной действием синглетного кислорода, были проведены эксперименты по изучению процессов фотодеструкции фталоцианинов индия, алюминия, галлия в присутствии нанодисперсного $\text{CeO}_{2-\delta}$ (4-5 нм) в среде ДМСО. Для установления влияния $\text{CeO}_{2-\delta}$ на генерацию синглетного кислорода в воде использовали водный раствор бисгидрокси-5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфирина фосфора(V) с 1,3-дифенилбензофураном в качестве ловушки. Также были проведены эксперименты по определению влияния нанодисперсного диоксида церия на генерацию синглетного кислорода в суспензии эритроцитов с препаратом «Фотосенс».

Согласно полученным результатам введение диоксида церия в раствор комплекса $[(15\text{-Crown-5})_4\text{Pc}]\text{In}(\text{OH})$ замедляет процесс аутофотодеградации фотосенсибилизатора. Так, уменьшение оптической плотности в области Q-полосы фталоцианината индия при облучении ксеноновой лампой в отсутствие нанокристаллического диоксида церия в течение 2 ч составило около 60%. В то же время, в присутствии нанопорошка диоксида церия - 45%. Несмотря на то, что скорость аутофотодеградации фталоцианинатов алюминия и галлия значительно ниже, чем фталоцианината индия, был обнаружен аналогичный эффект влияния $\text{CeO}_{2-\delta}$.

Также было показано, что в ряду фталоцианинатов индия, алюминия и галлия, фталоцианинат индия обладает большим квантовым выходом генерации синглетного кислорода. Кроме того было выявлено, что нанокристаллический $\text{CeO}_{2-\delta}$ замедляет процесс генерации синглетного кислорода фталоцианинатом индия в ДМСО при облучении красным лазером с длиной волны 631 нм.

Квантовый выход генерации синглетного кислорода в водном растворе бисгидрокси-5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфирина фосфора(V) составил ~23%. Добавление нанокристаллического диоксида церия приводит к снижению данной величины до 16%.

Выявлено, что влияние нанодисперсного $\text{CeO}_{2-\delta}$ снижает генерацию синглетного кислорода в суспензии эритроцитов, содержащей фотосенсибилизатор «Фотосенс».

Таким образом, в работе показано, что во всех случаях введение в систему нанокристаллического $\text{CeO}_{2-\delta}$ приводит к ингибированию фотоиндуцированных процессов с участием синглетного кислорода.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда №14-13-01373 «Гибридные структуры на основе бислойных липидных мембран, тетрапиррольных соединений и наночастиц диоксида церия» в Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, РАН.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cd(II) С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кискин М.А., Александров Г.Г., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

shmelevma@yandex.ru

Интерес к изучению карбоксилатов переходных металлов объясняется проявлением необычных фотолуминесцентных свойств, а сравнение химии комплексов d10-элементов путем направленного варьирования лигандов и анионов монокарбонных кислот позволяет выявить закономерности синтеза соединений с заданным строением, одновременно прослеживая изменение их свойств.

Так, при взаимодействии триметилацетата кадмия $[Cd(piv)_2]$ с изохинолином (ihin) был получен мооядерный комплекс $[Cd(piv)_2(ihin)_3]$ (**1**). Однако, введение в реакцию молекул α -замещенных пиридиновых лигандов (фенантридина (phend) и 2,4-лутидина (lut)), привело к кристаллизации биядерных комплексов $[Cd_2(piv)_4L_2]$ (L=lut (**2**), phend (**3**)). Атомы Cd в **2** и **3** связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми анионами piv^- , дополнительно хелатно координируя еще по одному карбоксилат-аниону. Увеличение объема α -заместителя при использовании 2,3-циклододеценио-пиридина приводит к кристаллизации комплекса $[Cd_2(piv)_4(cru)_2]$ (**4**), содержащего четыре мостиковых аниона piv^- между металлоцентрами.

В то же время при использовании в качестве N-донорного лиганда 2-амино-4-метилпиридина (ampy) образуется мооядерный комплекс $[Cd(piv)_2(ampy)_2]$ (**5**), строение которого определяется, вероятно, не только геометрией N-донорного лиганда, но и образованием сети водородных связей. Атом Cd координирует четыре атома O двух анионов piv^- и два атома N молекул лиганда.

При введении в систему более объемного 3,5-ди-третбутил-4-гидроксибензоат-аниона ($benzOH^-$) в реакции с $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в присутствии 2,4-лутидина был выделен биядерный тетрамоостиковый комплекс состава $[Cd_2(benzOH)_4(lut)_2]$ (**6**) с типом связывания, аналогичным комплексу **4**.

Синтез гетерометаллических комплексов осуществляли путем взаимодействия 3,5-ди-трет-бутилбензоата калия (Kbenz) с $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в среде EtOH образуется трехъядерный комплекс состава $[Cd_2Eu(benz)_7(EtOH)_3(H_2O)]$ (**7**), в котором каждый атом Cd связан с атомом Eu одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми

анионами кислоты. Введение в систему дополнительного N-донорного лиганда позволило получить серию комплексов с монодентатными (L=lut, phend), хелатирующими (L=2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин) и мостиковыми (L=пиразин, 4,4'-дипиридил) N-донорными лигандами, на основе трехъядерного фрагмента $\{Cd_2Eu(benz)_7\}$.

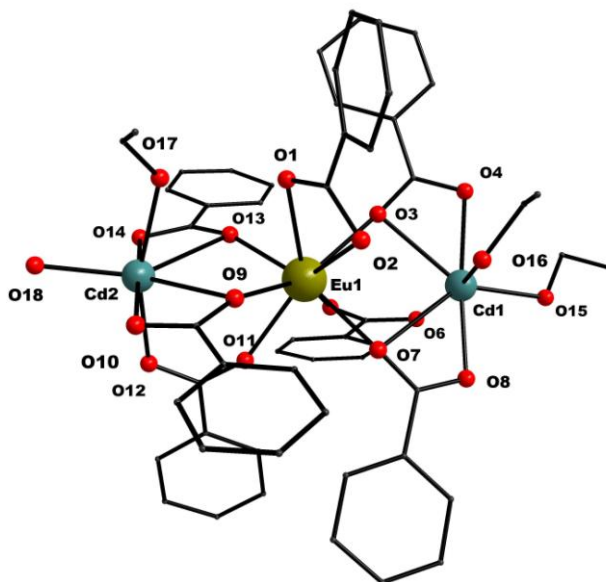


Рис. 1. Строение молекулы комплекса **7** (трет-бутильные группы и атомы водорода не показаны)

Полученные соединения были охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, СНН-анализа и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ МЕЖДУ W И NiAl, ПОЛУЧЕННОГО В РЕЖИМЕ СВС

Щукин А.С., Вадченко С.Г.

ИСМАН, Черноголовка, Россия

shchukin@ism.ac.ru

Высокие характеристики жаропрочности сплавов на основе твердых растворов Ni–Al достигаются за счёт формирования интерметаллической γ' -фазы (Ni₃Al), характеризующейся аномалией температурной зависимости прочности [1]. Термическая и термомеханическая стабильность структуры и свойств таких сплавов может быть увеличена путем дисперсионного упрочнения субмикронными и наноразмерными частицами вторичных фаз на основе тугоплавких (W, Mo, Ta и другие) и редкоземельных металлов [2]. Создание интерметаллида NiAl методом СВС имеет преимущество перед традиционными металлургическими технологиями, так как не требует длительного внешнего нагрева компонентов до температуры плавления NiAl ($T_{пл.}=1676^{\circ}\text{C}$). Поэтому представляет интерес изучение процессов, происходящих при создании покрытий и наплавов на основе интерметаллида NiAl на поверхности W изделий в процессе СВС.

Для проведения модельных экспериментов по созданию соединения между W и сплавом на основе Ni–Al использовали вольфрамовую фольгу толщиной 200 мкм, запрессовываемую в смесь порошков Ni+Al в виде прямоугольной таблетки размером 30×13 мм и массой 5 г. При помощи нагревательного столика производили предварительный нагрев исходного образца до температуры $510\pm 10^{\circ}\text{C}$ с последующим инициированием СВС-реакции. Эксперименты проводили в среде Ar при давлении 1 атм.

В результате СВС-реакции сформировалось сварное соединение W-фольги и NiAl с образованием градиентной переходной зоны толщиной 200÷400 мкм (Рис. 1а). Микроструктура переходной зоны имеет дендритное строение, характерное для сплавов на основе NiAl (рис. 1б) [3]. Можно предположить, что после прохождения волны СВС-реакции, в образовавшемся расплаве сначала происходит кристаллизация W (α -фаза) на поверхности W-фольги в виде дендритов. Образовавшиеся на поверхности W-фольги глобулярные выделения являются зародышами кристаллизующейся α -фазы. После чего происходит образование дендритов NiAl (β -фазы) (точки 1, 2 на Рис. 1б) и кристаллизация

Ni_3Al (γ' -фазы) (точки 3, 4 на Рис. 1б) в междендритных областях. В дендритах NiAl (β -фаза) выделяется эвтектика на основе W с толщиной волокон менее 50 нм (Рис. 1в, г).

В данной работе показана принципиальная возможность создания сварного соединения между W фольгой и NiAl в процессе СВС, не требующего высоких энергозатрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 16-38-00246 мол_а).

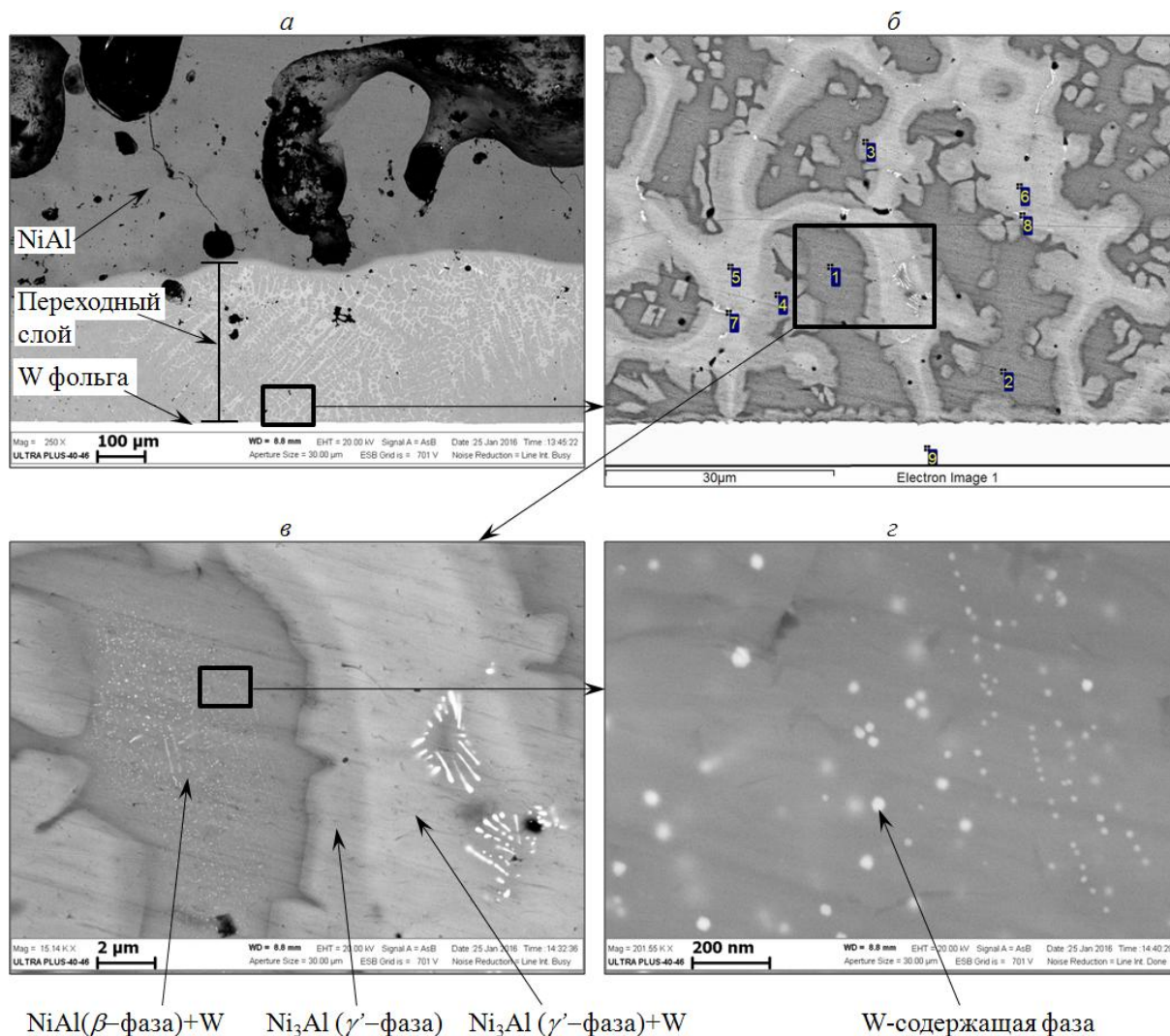


Рис. 1. Микроструктура сварного соединения с образованием эвтектики внутри дендритов β -фазы в переходной зоне между W и NiAl .

[1] Н.М. Матвеева, Э.В. Козлов. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247 с.

[2] Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением / Москва, Изд-во «МИСиС». – 2008. – 328 с.

[3] М.Б. Новикова, П.Б. Будберг. Фазовое состояние литых сплавов системы Ni-NiAl-W. Металлы. 1986, №4, стр. 104-108.

СИНТЕЗ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАДИЕНТНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ.

Юрова П.А., Караванова Ю.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

polina31415@mail.ru

Во всем мире мембранные технологии доказали своё преимущество по сравнению с традиционными технологиями очистки, разделения, обессоливания и концентрирования жидких и газовых смесей. В мембранном сообществе не угасает интерес к поиску путей модификации уже существующих промышленных мембран. Преимуществом модификации является возможность получения в короткие сроки на базе одной промышленной мембраны целого ряда материалов с широким спектром свойств.

В данной работе были получены асимметричные катионообменные материалы на основе промышленной мембраны МК-40 с градиентным распределением оксида циркония по толщине мембраны методом *in situ*. Этот метод заключается в синтезе допантов в матрице готовой мембраны, которая ограничивает размер наночастиц, препятствуя процессу их агломерации [1]. Допант занимает ту часть пор, по которой, в случае катионообменных мембран, могут перемещаться анионы. Это позволяет добиться увеличения селективности материала [2-6].

В ходе получения образцов мембрану закрепляли между двумя растворами. Допант синтезировали за счёт диффузии оксохлорида циркония сквозь мембрану с последующим его гидролизом с помощью аммиака. В зависимости от направления переноса выделяются три группы образцов: последовательный сонаправленный перенос (одностор.), противонаправленный перенос (двустор.) и синхронная диффузия растворов прекурсоров различных концентраций.

Для полученных образцов были определены коэффициенты диффузии и диффузионной проницаемости (таблица 1). Наночастицы оксидов обладают ярко выраженными сорбционными свойствами и способностью к катионному переносу по поверхности, что приводит к увеличению скорости транспорта катионов. Кроме того, оксид занимает достаточно большую долю объема пор, создавая стерические препятствия для переноса

анионов, который протекает только по раствору внутри поры, поскольку за счет кулоновского отталкивания перенос аниона вблизи поверхности пор затруднен.

Таблица 1. Коэффициенты взаимной диффузии (D) и диффузионной проницаемости (P) · 10⁻⁷, см²/с.

	P(0,1M HCl)		P(0,1 NaCl)		D(0,1M HCl/0,1 NaCl)	
	сторона 1	сторона 2	сторона 1	сторона 2	сторона 1	сторона 2
МК-40	13,2		1,28		21,9	
0,1M двустор	4,15	4,39	1,21	1,28	180	163
1M двустор	8,72	4,35	2,53	2,36	-	-
0,1M одностор	4,19	3,43	0,986	1,13	171	181
1M одностор	3,20	2,42	1,40	1,30	141	124
0,1M синхр	5,41	3,93	1,02	1,16	184	178
1M синхр	7,16	5,53	1,45	1,69	142	112

Практически для всех образцов наблюдается снижение диффузионной проницаемости по отношению к растворам кислоты и соли, сопровождающееся ростом коэффициентов взаимной диффузии. При этом максимальная асимметрия переноса наблюдается для односторонней и синхронной обработки, а для двухсторонней эффект значительно слабее.

Подобные свойства приближают синтетические мембраны к биологическим, позволяя проводить процессы разделения на новом уровне. Рост селективности катионного переноса, демонстрируемый всеми полученными мембранами, показывает перспективность подобных подходов к модификации.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00127)

1. Jones D.J., Roziere J // Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications V. 3 Fuel Cell Technology and Applications. Eds. Vielstich W. Gasteiger H.A., Lamm A. 2003. John Wiley & Sons, Ltd. 447 p.
2. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. // Российские нанотехнологии, 2009. Т. 4, №3, С. 44.
3. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Журн. неорган. хим. 2006. Т. 51, №5, С. 767
4. Михеев А.Г., Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2013, Т. 3, №2, с. 93
5. Y. Zhai et al. // Journal of Membrane Science 280 (2006) 148–155
6. G.A. Giffin et al. // Journal of Power Sources 198 (2012) 66–75, G.D. Yadav
7. J.J. Nair // Microporous and Mesoporous Materials 33 (1999) 1–48

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ И СОЗДАНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ФТОР-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА ЕГО ОСНОВЕ.

Юртаева С.В.

Лаборатория Высокочистых Веществ ИОНХ РАН имени Н.С.Курнакова

yurtaeva.sofia@yandex.ru

Последние несколько десятков лет твердые электролиты или ионные проводники являются объектами интенсивного исследования. Они широко применяются в топливных элементах, в газовых и жидкостных сенсорах, миниатюрных аккумуляторах, а также используют в качестве химических источников тока. Целью работы был синтез твердого раствора $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, уточнение области гомогенности тисонитоподобного твердого раствора в системе $\text{LaF}_3\text{--SrF}_2$ при температуре синтеза 650°C , а также конструирование твердотельного источника тока на его основе.

Фазовый состав систем $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ близок к $\text{CaF}_2\text{--RF}_3$, однако в случае стронция упорядоченных фаз со структурой, производной от тисонита, не известно. Описано существование твердых растворов на основе SrF_2 ($\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$) со структурным типом, производным от флюорита. На основе работы [1] была создана фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$. Для уточнения фазового состава системы $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ был проведен ряд экспериментов.

Образец в изучаемых системах был приготовлен методом твердофазного синтеза. Образцы отжигались в герметичных ампулах при $650\pm 50^\circ\text{C}$ и закаливались на воздухе. В трех экспериментах нами получен схожий результат: при отжиге образцов при температуре 650°C образуются 2 фазы – фаза со структурой тисонита и фаза со структурой флюорита различного состава. Различие фаз со структурой флюорита может быть объяснено, во-первых, не окончательным состоянием равновесия по причине недостаточного времени отжига, а во-вторых, небольшими различиями в условиях синтеза, вызванных погрешностью приборов (температура в печи может изменяться в пределах 50°C).

На основании полученных результатов можно предположить, что при данной температуре и мольном содержании SrF_2 в твердом растворе 5%, образец состоит из двух фаз – тисонитной и флюоритной. По полученным результатам была построена фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$.

Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Индицирование рентгенограмм проводилось методом подбора изоструктурного соединения.

На основании твердого раствора системы $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$ с содержанием SrF_2 5% (мол.) в качестве электролита был сконструирован твердотельный фтор-ионный гальванический элемент. Использование твердых фтор-ионных проводников в химических источниках тока с различными анод/электролит/катодными композициями уже были предложены в [2-4]. В качестве материала для анода фтор-ионного элемента предлагается использовать металлический лантан, потому что его фторирование приводит к образованию фторида с высоким $\Delta_f G^\circ_{298}$ и высокой фтор-ионной проводимостью.

Основу катодных материалов составляет флюоритоподобный твердый раствор $\text{Na}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_{0,28}\text{F}_{2,04}$, потому что он обладает высокой ($\sigma = 10^{-3,3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) фтор-ионной проводимостью и низким $\Delta_f G^\circ_{298}$. В основе технологий изготовления твердых ионных проводников для гальванических элементов лежат прессование порошковых материалов высокотемпературный синтез исходной смеси порошков фторидов (LaF_3 и SrF_2) в расплаве в защитной атмосфере XeF_2 .

Было проведено исследование разрядных характеристик источника тока.

[1] Sobolev B.P., Seiranian K.B. Phase diagrams of the $\text{SrF}_2 - (\text{Y}, \text{Ln})\text{F}_3$ systems. I. X-ray characteristics of phases // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. №1. P. 51-58.

[2] А. А. Потанин «Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана» Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 5-6, стр. 58 – 63.

[3] Евр. патент № 0055135, 1985. (Цит. по[2]).

[4] Патент США № 4352869, 1982. (Цит. по [2]).

СОРБЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И КОАГУЛЯЦИЯ ИОНОВ Me^{2+} В СОВМЕЩЕННОМ ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Тихонов А.Ю.¹, Бандукова А.Е.², Мясников С.К.¹, Кулов Н.Н.¹

¹Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

²РХТУ им. Д.И. Менделеева

andrey-tih@mail.ru

Изучен механизм сорбции ионов меди в процессе очистки воды с использованием различных сорбентов и влияние ультразвуковой (УЗ) обработки щелочных суспензий природных глин в совмещенном процессе на скорость седиментации твердой фазы. Определены индукционный период и скорость кристаллизации солей кальция при различном пересыщении и разном соотношении катионов и анионов в растворе [1, 2].

В [1] нами был рассмотрен механизм удаления ионов меди из раствора на основании экспериментально полученных изотерм сорбции и рассчитанных значений характеристических энергий сорбции E . Для активированного угля $E = 7.8$ кДж/моль, что свидетельствует о преимущественно физическом механизме сорбции. В настоящей работе дополнительно проводили аналогичные эксперименты с бентонитом (конечные $\text{pH}_k = 5.3-6.6$) и каолином (текущие значения $\text{pH} = \text{pH}_k = 5$) при начальной концентрации ионов меди в растворе $C_0 = 50-400$ мг/л.

Для бентонита E составило 20.4 кДж/моль. С учетом повышенной ионообменной способности монтмориллонитовых глин такое значение энергии указывает на преимущественно ионообменный механизм (переходная область между физической и химической сорбцией). Для каолина при постоянном $\text{pH} = 5$ $E = 11.8$, а при переменном $\text{pH} = 6.1-7.1$ величина E возросла до 16.6 кДж/моль. Различие в значениях характеристических энергий сорбции при отличающихся условиях проведения эксперимента позволяет предположить, что адсорбция на каолине происходит в переходной области и может смещаться в одну или другую сторону в зависимости от изменения свойств раствора и массы сорбента. Постоянное и пониженное значение $\text{pH} = 5$ в первом случае исключает возможность образования и осаждения гидроксидов меди, которые могут проходить во втором случае (обычно при $\text{pH} > 5.3-5.5$).

Для исследования влияния УЗ-воздействия на добавку (суспензия каолиновой глины в растворе NaOH) в совмещенном процессе удаления ионов меди из воды измеряли

оптическую плотность раствора в течение отстаивания. При УЗ-активации добавки наблюдали увеличение скорости седиментации твердой фазы, за счет чего время процесса отстаивания сократилось в 5 раз, а мутность уменьшилась в 2.75 раз (рис. 1).

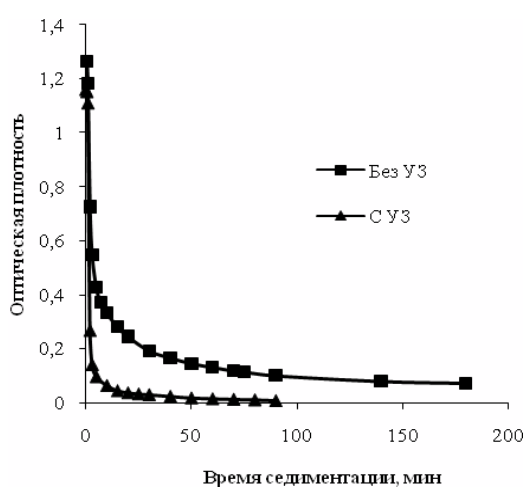


Рис 1. Изменение оптической плотности раствора в совмещенном процессе в ходе отстаивания.

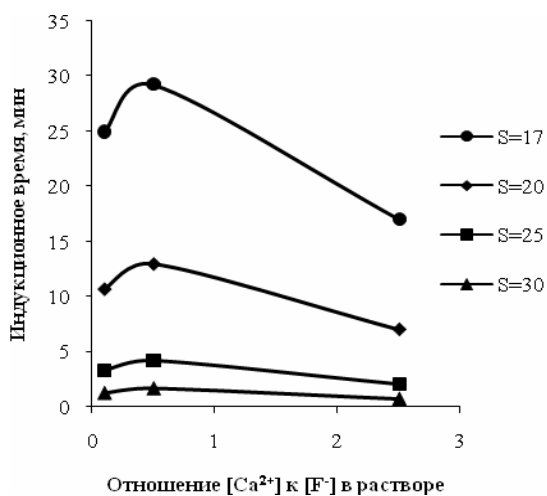


Рис 2. Зависимость индукционного времени от соотношения ионов в растворе при различных пересыщениях (S).

В дополнение к имеющимся данным по реагентному осаждению солей жесткости [2] изучали кинетику зарождения (нуклеации) CaF_2 и скорости роста кристаллов $CaCO_3$ при гетерогенной кристаллизации. Зависимости скорости роста $v = f(S)$ для $CaCO_3$ описываются степенным уравнением со значением степени n, равным 2.10 и 2.04 для гомогенной и гетерогенной кристаллизации, соответственно, что характерно для спирального механизма роста кристаллов. Отношение концентрации катионов и анионов осаждаемого соединения CaF_2 в растворе (рис. 2) влияет на кинетику стадии нуклеации наряду с величиной пересыщения (этот вывод подтверждается аналогичными данными для $CaCO_3$ и $CaSO_4$).

1. Тихонов А.Ю. Активация каолина и его применение в сорбционно-осадительных процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов / Тихонов А.Ю., Бандукова А.Е., Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Тезисы VII конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», 2015, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, С. 85-87.

2. Тихонов А.Ю. Адсорбция ионов меди и осаждение ионов кальция из раствора / Тихонов А.Ю., Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Тезисы V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 2015, Москва, С. 206-207.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абакумов Г.А., 82
Агафонов А.В., 18, 51, 78, 127, 141
Агешина А.А., **3**
Адонин С.А., **5**, 221
Адршина Е.А., **7**
Акопджанян Т.Г., **9**
Александров А.А., 53
Александров Г.Г., 20, 80, 96, 243
Алексеев А.А., **11**
Ананьев И.В., 112, 227
Анохин Е.О., **13**
Антина Е.В., 166
Антонова А.С., **15**
Арапова О.В., **17**
Афанасьев Д.А., **18**
Бажин П.М., 235
Бажина Е.С., **20**
Бандукова А.Е., 251
Баранчиков А.Е., 88
Барышникова С.В., **22**
Безруков Д.С., 194
Белич Н.А., **24**
Белоусов В.В., 136
Берсенева А.А., **26**
Бондаренко Г.Н., 17
Боровинская И.П., 9
Бравая Н.М., 90
Брук Л.Г., 187
Бубнов М.П., 94
Бумагина Н.А., 166
Бунова Д.В., **28**
Буркова С.Л., 166
Бушмаринов И.С., 55
Быков А.Ю., 200
Вадченко С.Г., 245
Валеев Д.В., **30**
Вараксина Е.А., 80
Васильев А.А., 153
Васильев А.В., 13, 172
Васильев П.Н., **31**
Васильков А.Ю., 17
Вашурин А.С., **33**, 42, 135, 225
Веселова В.О., **35**
Викулова Е.С., 108
Воинова В.В., **37**
Волочаев В.А., 11
Воробей А.М., **40**
Воронина А.А., **42**
Воропаева Д.Ю., **43**
Гавриков А.В., **45**, 114
Гагарин П.Г., **47**
Гайтко О.М., **49**, 192
Гапанович М.В., 59
Герасимова Т.В., 18, **51**
Герман К.Э., 106
Гетьман Е.И., 233
Гоголева Н.В., **53**, 96, 243
Гоева Л.В., 28, 125
Головешкин А.С., **55**
Голубенко Д.В., **57**
Голубкин И.А., **59**
Голубь А.С., 55
Горбачев Е.А., **62**
Горобцов Ф.Ю., **64**
Григорьев М.С., 200
Гринева А.А., 3, **66**, 219
Гришанов Д.А., **68**
Гришина Е.П., 141
Грызлов Д.Ю., 43
Гутерман В.Е., 11

- Давлетгильдеева А.Т., **70**
 Данилов В.В., **72**
 Дао Тхе Нам, 76
 Дербенёв А.В., **74**
 Доброхотова Ж.В., 45, 114
 Доманина Е.Н., **76**
 Дружков Н.О., 82
 Евдокимов П.В., 137, 168, 211
 Евдокимова О.Л., **78**
 Евстифеев И.С., **80**
 Егорова Е.Н., **82**
 Егорышева А.В., 26
 Елисеев А.А., 62
 Ельняков Д.Д., **84**
 Ерастов А.А., **86**
 Еременко И.Л., 53, 80, 112, 227, 243
 Ерёменко И.Л., 20, 96
 Ерзунов Д.А., 76
 Ёров Х.Э., **88**
 Ефимов Н.Н., 45, 80
 Жарков И.В., **90**
 Жданов А.П., 37, 118
 Жижин К.Ю., 118, 200
 Зайцев Д.Д., 62
 Захарова Е.С., **92**, 139, 159
 Заходяева Ю.А., 102, 207, 239
 Земнухова Л.А., 174
 Зиновьева И.В., **239**
 Знойко С.А., 225
 Золотухин А.А., **94**
 Зорина-Тихонова Е.Н., **96**
 Зыкин М.А., **98**
 Иванов И.В., **100**
 Изюмова К.В., **102**
 Иканина Е.В., **104**
 Ильин В.А., **106**
 Ильин Е.Г., 72
 Ильин И.Ю., **108**
 Илюхин А.Б., 45
 Казин П.Е., 98
 Капаев Р.Р., **110**
 Караванова Ю.А., 57, 147, 247
 Караковская К.И., 108
 Кацман Е.А., 187
 Квашнин С.Я., 145
 Кираев С.Р., **112**
 Кирдянкин Д.И., 45, **114**
 Кискин М.А., 20, 53, 80, 96, 112, 227, 243
 Клементьева С.В., **116**
 Клюкин И.Н., **118**
 Козлова В.А., **120**
 Колос А.В., **122**
 Кондратьева О.Н., **123**
 Константинов Г.И., 17
 Корлюков А.А., 55
 Корнев В.И., 15
 Короленко П.П., 145
 Костанян А.Е., 86
 Кочнева И.К., **125**
 Краев А.С., 51, **127**
 Крицкая А.П., **129**
 Кропачева Т.Н., 15
 Ксенофонтов А.А., **131**
 Кубасов А.С., **133**, 217
 Кудрякова Н.О., 141
 Кузнецов Н.Т., 28, 64, 74, 125,
 153, 164, 198, 200, 202
 Кузьмин И.А., **135**
 Кузьмина А.А., 163
 Кулов Н.Н., 100, 145, 251
 Кульбакин И.В., **136**
 Курбатова С.А., **137**
 Куропатов В.А., 151
 Кутаев Г.Г., 102

Кучина И.Ю., 92, **139**, 159
Лев О., 68, 229
Левшанов А.А., **141**
Лененко Н.Д., 55
Лидер Е.В., **143**
Лотхов В.А., 100
Лунин В.В., 40
Лупачев Е.В., **145**
Майзлиш В.Е., 135
Макулова С.А., **147**
Малинина Е.А., 28, 125
Малкова А.Н., 204
Марков В.Ф., 104
Мартынова Н.А., **149**
Мартьянов К.А., **151**
Матвеев Е.Ю., 133, 217
Медведев А.Г., 68, 229
Милькин П.А., 168
Митрофанов А.А., 62
Михайлов А.А., 68, 229
Мокрушин А.С., **153**
Мошарева М.А., **155**
Муратов К.М., 57
Муратова Г.А., 102
Мухин Е.А., **157**
Мясников С.К., 251
Нам А.О., **159**
Науменко Е.А., 189
Невдаха А.И., **161**
Никифорова Г.Е., 123
Никифорова П.А., **163**
Николаев В.А., **164**
Николаевский С.А., 112, 227
Никонова А.Ю., **166**
Новиков Г.Ф., 59, 61
Новикова С.А., 43, 110, 155
Нуранеева Е.Н., 131, 166
Один И.Н., 59
Оришина П.С., 59
Орлов М.А., 161, 231
Орлов Н.К., **168**
Осипов А.К., **169**
Пакленков В.В., **172**
Панасенко А.Е., **174**
Паренаго О.О., 40
Паршаков А.С., 72
Пасечник Л.В., 233
Пасынский А.А., 122
Пасынский А.А., 190, 213, 238
Перекалин Д.С., **176**
Петров А.А., **178**
Петров П.Г., 136
Пилянзина К.И., **180**
Поддельский А.И., 22, **181**
Подлесный А.К., **183**
Покровский О.И., 40
Полушин Н.И., 92, 139, 159
Полякова И.Н., 28, 125
Попов В.С., 153, 229
Прихно И.А., **185**
Приходченко П.В., 68, 229
Путин А.Ю., **187**
Путляев В.И., 137, 157, 168, 211
Пуховская С.Г., 76
Рабенок Е.В., 59, 61
Рамазанова М.А., 102
Редозубов А.А., 127
Риль А.И., 180
Рожина Э.В., **189**
Ромадина Е.И., **190**
Руднев П.О., **192**
Руцкой Б.В., **194**
Садовников А.А., **196**
Сафонов А.В., 106

Сафронова Е.Ю., 169, 185
Сафронова Т.В., 137, 157
Сахаров К.А., **198**
Севастьянов В.Г., 64, 74, 153, 164, 198, 202
Селиванов Н.А., **200**
Селикова Н.И., 233
Сидоров А.А., 20, 53, 96, 112, 227, 243
Симакина Я.И., 120
Симоненко Е.П., 64, 74, 153, 164, 198, 202
Симоненко Н.П., 64, 74, 153, 164, 198, **202**
Сипягина Н.А., **204**
Скабицкий И.В., 122, 190, 213, 238
Смирнова М.Н., **205**
Созонов Д.И., 131
Соловьева М.С., **207**
Солонина И.А., **209**
Стенина И.А., 163
Степанов Н.Ф., 194
Столин А.М., 235
Табачкова Н.Ю., 11
Тайдаков И.В., 80
Тарасов А.Б., 24, 178
Тарасов В.П., 106
Тарелкин С.А., 84
Темкин О.Н., 187
Тихонов А.А., **211**
Тихонов А.Ю., **251**
Тихонова О.Г., 122
Тихонова О.Г., **213**, 238
Трибунская П.А., **215**
Трипольская Т.А., 68
Трусов Л.А., 13, 62, 172
Турекулов Е.А., 207
Турышев Е.С., **217**
Тычинин Д.И., 102
Тюрин А.В., 47, 123
Уварова М.А., 3, 66, **219**, 238
Угаров В.С., 76
Удалова Л.И., **221**
Файнгольд Е.Е., 90
Фахруллин Р.Ф., 189
Федоров С.В., 136
Федорченко И.В., **223**
Филиппова А.А., **225**
Хальченко И.Г., 174
Хорошилов А.В., 123
Хромова О.В., **227**
Хусаинов Р.Р., **229**
Цодиков М.В., 17
Цыгановкина Е.В., **231**
Чебышев К.А., **233**
Чеканников А.А., 110
Черепова Ю.А., 135
Черкасов В.К., 94, 151
Черняк А.В., 90
Чижиков А.П., **235**
Чумакова В.Т., **236**
Чураков А.В., 68
Шапкин Н.П., 174
Шаповалов С.С., 122, 213, **238**
Шашкова Ю.И., **239**
Шекунова Т.О., 88, **241**
Шмелев М.А., 53, **243**
Щукин А.С., **245**
Эллерт О.Г., 17
Юрова П.А., **247**
Юртаева С.В., **249**
Япрынцева А.Д., 183, 215