

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



II КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*17 – 19 апреля 2012 года
г. Москва*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2012 г.

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.

Организаторы

Организационный комитет:

академик В. М. Новоторцев
(*председатель*)
д.х.н. А. А. Сидоров
(*зам. председателя*)
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
(*председатель*)
к.х.н. А. А. Вошкин
(*зам. председателя*)
к.х.н. А. Е. Баранчиков
д.х.н. К. Ю. Жижин
к.х.н. Ю. А. Караванова
к.х.н. М. А. Кискин
к.х.н. М. А. Рюмин
к.х.н. О. Н. Шишилов

Порядок работы: Конференция проводится с 17 по 19 апреля 2012 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 2 этажа ИОНХ РАН (перед аудиторией № 217) 17 апреля с 13:30 до 14:00 часов. Заседания будут проходить с 17 по 19 апреля в аудитории № 217 в соответствии с программой конференции.

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

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ СТАТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГРАНУЛ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Андрянова Е.А., Соколов В.В.

Аналитическая лаборатория, ОАО «НИУИФ»

Одной из основных характеристик качества минеральных удобрений является статическая прочность гранул, которую определяют в соответствии с ГОСТ 21560.2-82 «Метод определения статической прочности гранул». Современные технологии позволяют получить гранулы, прочность которых в 1,5-2 раза превышает заданные в ТУ значения, в связи с чем точности определения прочности гранул в последние годы не уделялось достаточного внимания.

Тем не менее, анализ прочности гранул имеет важное значение, так как позволяет определять индивидуальные характеристики гранул и контролировать качество ведения процесса гранулирования.

Метод определения статической прочности гранул основан на измерении предельной силы, необходимой для разрушения гранул выбранного размера при одноосном сжатии между двумя параллельными плоскостями.

Поскольку сам прибор обеспечивает достаточно точный замер усилия разрушения гранулы (погрешность не превышает 4%), основной погрешностью методики является отличие значения прочности гранул внутри одной партии, что объясняется различными условиями их формирования (различные реологические характеристики пульпы, время сушки и, как следствие, влажность и другие параметры). Кроме того, численное значение прочности гранул зависит от ее площади поперечного сечения, поэтому одним из условий, обеспечивающих сходимость данных, является выбор гранул одинакового размера.

Применение действующего ГОСТа, на наш взгляд, зачастую не обеспечивает получение сходимых результатов по ряду причин:

1. Средний размер гранул рассчитывается как среднеарифметическое для отсеянной фракции на ситах с размером отверстий 2 и 3 мм (d_{cp} 2,5 мм), в то время как реальный размер гранул может отличаться от среднего в пределах от 2,2 до 2,8 мм.

2. Согласно ГОСТ для отсева гранул допускается применение сит как с круглыми, так и с квадратными отверстиями, что вносит ошибку в расчёт среднего диаметра гранул с учетом их не сферичности.

3. Время отсева гранул в ГОСТе и методике не нормируется. Увеличение времени отсева гранул приводит к их деформации (особенно гранул с малой прочностью или не сферичных).

4. Согласно ГОСТ рекомендуемая масса навески для отсева соответствует 100-250г. На стандартных ситах за время проведения отсева (как правило 5-10 минут) сев проходит не полностью и в отсеянной фракции могут преобладать гранулы меньшего размера.

5. Существуют два метода тестирования образца на прочность: метод линейной силы и метод линейной скорости. В первом - скорость подачи пуансона задается усилием раздавливания, например 10 Н/с, во втором - скорость движения пуансона линейна и не зависит от прочности образца, например 1 мм/с. Таким образом, время деформации гранул одной прочности различно, что сказывается на определяемом значении прочности. Кроме того, в инструкции по поверке применяемых в РФ приборов (ИПГ-1, ИПГ-1М) скорость перемещения пуансона не контролируется, и зачастую выходит за границы, допускаемые ГОСТом.

На практике, использование рассматриваемой методики, приводило к увеличению погрешности до 30%, а расчетная погрешность составляла до 103%.

На основании выше изложенного подготовлено предложение по корректировке действующего ГОСТа:

1. Для отсева использовать сита из решетчатых полотен типа 1, с отверстиями диаметром 3 мм и 3,15 мм.

2. Для отсева брать массу навески не более 100г, при необходимости провести несколько отсевов с последующим объединением отсеянной фракции.

3. Ограничить время отсева 1 минутой (не зависимо от способа отсева).

4. Не использовать для определения прочности гранулы, застрявшие в полотне сита, т.к. они могут быть деформированы.

5. Ввести в инструкцию поверки экстензометров контроль скорости перемещения пуансона и выбрать один из методов (метод линейной силы или метод линейной скорости), чтобы она не выходила за границы допустимых значений.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Анкудинова П.В.¹, Шишилов О.Н.², Чураков А.В.², Ефименко И.А.²

¹Высший химический колледж РАН

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

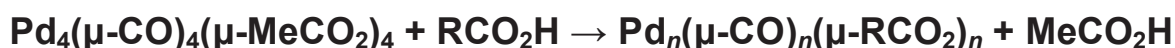
polina.ankudinova@mail.ru

В координационной химии в последние десятилетия активно исследуется обширный класс полиядерных, в том числе кластерных, комплексов палладия. Интерес к химии комплексов палладия, содержащих карбоксилатные группы, обусловлен их высокой активностью в гомогенном катализе. В то же время свойства карбоксилатов палладия карбоновых кислот, содержащих другие функциональные группы, изучены мало. Так, первый карбоксилат палладия, содержащий остатки непредельной карбоновой кислоты, метилкротонат (тиглат) палладия $\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2)_6$ был получен сравнительно недавно [1].

Нами был осуществлен синтез ряда новых карбоксилатных комплексов палладия с непредельными карбоновыми кислотами – бинарных и содержащих координированные малые молекулы – CO и NO. По реакции замещения ацетатных групп в ацетате палладия нами были получены новые карбоксилаты как α -, так и β - и γ -ненасыщенных кислот:

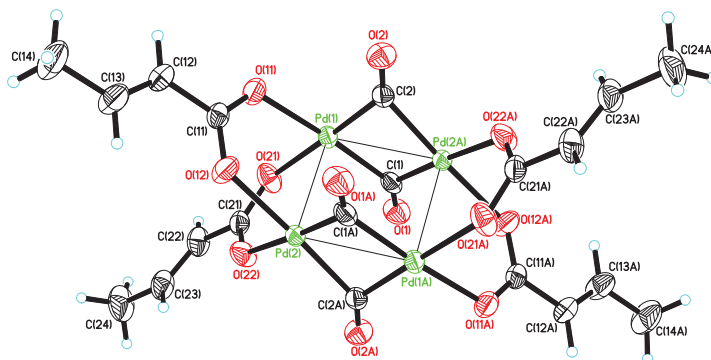


Аналогичным образом, в карбонилацетате палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-MeCO}_2)_4$ ацетатные группы были замещены под действием других карбоновых кислот, что позволило синтезировать соединения состава $\text{Pd}_n(\mu\text{-CO})_n(\mu\text{-RCO}_2)_n$:



Полученные соединения являются первыми представителями карбоксилатных комплексов палладия с непредельными кислотами, содержащих координированные малые молекулы. Структура одного из комплексов – карбонилкротоната палладия (R = MeCH=CH) была исследована методом рентгеноструктурного анализа.

Согласно данным РСА, кластер $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{MeCH}=\text{CHCO}_2)_4$ содержит 4 атома палладия в молекуле, которые образуют плоский прямоугольный металлоостов, по сторонам которого поочередно координированы пары карбонильных и карбоксилатных лигандов. Все четыре карбонильные группы немного отклоняются от плоскости Pd_2C_2 в направлении от центра молекулы. В целом, геометрические параметры $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$ в кластере близки к таковым для карбонилата палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4$ (КАП). Расстояния Pd-Pd в $\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}$ составляют 2.657(4) Å, и соответствующее расстояние в КАП составляет 2.663(1) Å. Как и ожидалось, эти расстояния немного короче, чем в анионе $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (2.692 Å). Также состояние комплекса в растворе исследовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C . В углеродном спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ в области 180-200 м.д. наблюдается по одному сигналу от карбонильной и карбоксилатной групп (188.36 и 176.57 м.д., соответственно), что позволяет вывод о неизменности строения комплексов в растворе по сравнению с твердым веществом. Следует отметить, что все синтезированные карбонильные соединения относятся к карбоксилатам α -непредельных карбоновых кислот. Получить аналогичные комплексы с β - и γ -непредельными кислотами не удастся – в этом случае наблюдается полное восстановление до металла.



Карбоксилатные комплексы палладия с NO_x -лигандами с алкильными заместителями в карбоксилатном лиганде, как было показано ранее, могут быть получены действием газообразного NO как на бинарные карбоксилаты, так и на карбонилкарбоксилаты согласно схемам (приведены все возможные составы):



Согласно полученным нами предварительным данным, реакции карбоксилатных комплексов палладия α -непредельных карбоновых кислот с монооксидом азота протекают сходным образом, однако определение состава и строения продуктов требует более детальных исследований.

[1] *Stromnova T.A., Monakhov K. Yu., Campora J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 441-416.*

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Zn_{0.9}Cd_{0.1}GeAs_2$ ДОПИРОВАННОГО Mn

Аронов А.Н.¹, Тиль Н.А.²

¹ - Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения ИОНХ РАН

² – НИТУ МИСиС, Институт новых материалов и нанотехнологий

tex.nick@mail.ru

В связи с развитием спинтроники интенсивно проводятся исследования по получению ферромагнетиков с температурами Кюри (T_C) выше комнатных и структурно сочетаемыми с основными полупроводниковыми материалами. Предварительные исследования, допированных Mn халькопиритов $A^{II}B^{IV}C^V_2$ подтверждают возможность достижения высоких температур Кюри на основе этих соединений. В настоящей работе синтезирован твердый раствор $Zn_{0.9}Cd_{0.1}GeAs_2$, допированный Mn. Ранее для $CdGeAs_2$ и $ZnGeAs_2$ были получены $T_C = 355K$ и $367K$, соответственно. Выбор состава твердого раствора $Zn_{0.9}Cd_{0.1}GeAs_2$ обусловлен тем, что параметры его кристаллической решетки близки к GaAs, что позволяет обеспечивать благоприятные условия их эпитаксиального наращивания.

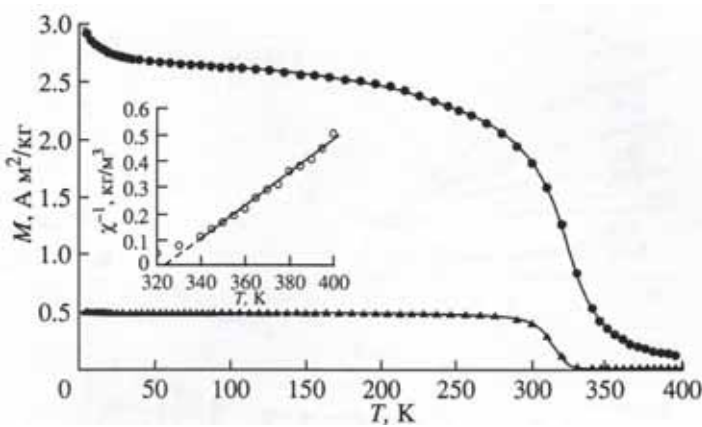


Рис.1 Зависимости удельной намагниченности образца от температуры, измеренные при $V=0.05$ (треугольники) и 5 Тл (кружки). Вставка: зависимость обратной удельной магнитной восприимчивости от температуры

Для синтеза твердого раствора $Zn_{0.9}Cd_{0.1}GeAs_2$ с различным содержанием Mn использовали монокристаллы $CdAs_2$ и $ZnAs_2$, а также высокочистый германий и двукратно пересублимированный Mn. Синтез проводили при 1175 K в течение 36 ч, а затем с целью увеличения растворимости Mn ампулы охлаждали со скоростью 10-12 град/с. Образцы допированные марганцем были ферромагнетиками с T_C выше комнатной (рис 1) и представляют и интерес для устройств спинтроники.

Работа выполнена под руководством с.н.с, к.х.н. Федорченко И.В.¹

ДИМЕТИЛМАЛОНАТЫ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АТОМЫ S- И 3D-ЭЛЕМЕНТОВ

Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Ефимов Н.Н.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов (ИОНХ РАН)

evgenia-VO@mail.ru

В работе изучено формирование новых полимерных диметилмалонатов оксованадия (IV), содержащих атомы бария, стронция, марганца(II) и кобальта(II). Соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа¹, ИК- и ЭПР-спектроскопии².

Из водных растворов, содержащих свежеприготовленную бариевую или стронциевую соль диметилмалоновой кислоты (H₂DMM) и сульфат ванадила в соотношении 2:1 кристаллизуются комплексы состава {[Ba(VO)(DMM)₂(H₂O)]·H₂O}_n (1) и {Sr(H₂O)₈[VO(DMM)₂]}_n (2). Соединение **1** построено из характерных для таких систем бисхелатных металлофрагментов с атомом ванадия(IV), связанных с атомами Ba с

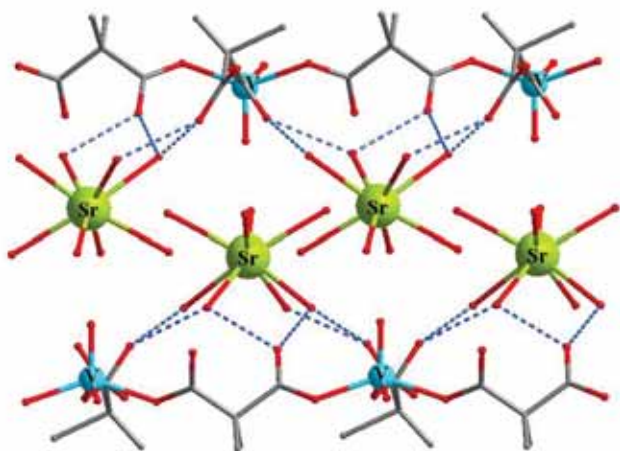


Рис. 1. Фрагмент упаковки слоев в **2**.

Пунктиром показаны расстояния O(H₂O)...O(DMM), допускающие образование водородных связей.

образованием слоистой структуры. Составы соединения **2** и ранее полученного нами [1] циклопропан-1,1-дикарбоксилата {SrVO(CPDC)₂(H₂O)₆}_n (3) отличаются только количеством координированных молекул воды, и, учитывая близость геометрии и размеров анионов, можно было бы ожидать образования соединений, построенных из одинаковых структурных фрагментов. Однако они имеют совершенно разное строение. Соединение **3** построено за счёт связывания бисхелатных дианионных

фрагментов {VO(CPDC)₂} с атомами Sr в трёхмерную структуру. В соединении **2** карбоксилатные дианионы выполняют исключительно μ₂-мостиковую функцию, «сшивая»

¹ Рентгеноструктурные исследования выполнены Г. Г. Александровым в ИОНХ РАН (г. Москва)

² Исследования ЭПР выполнены Н.Н. Ефимовым и В.В. Мининым в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва)

все атомы ванадия в слой. Образующиеся таким образом полимерные ванадийсодержащие дианионы взаимодействуют со свободными катионами стронция $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ только за счёт водородных связей протонов координированных молекул воды и карбоксилатных атомов O, поскольку расстояния $\text{O}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{O}(\text{DMM})$ 2.70(2)–2.82(2) Å достаточно благоприятны для их образования (Рис. 1).

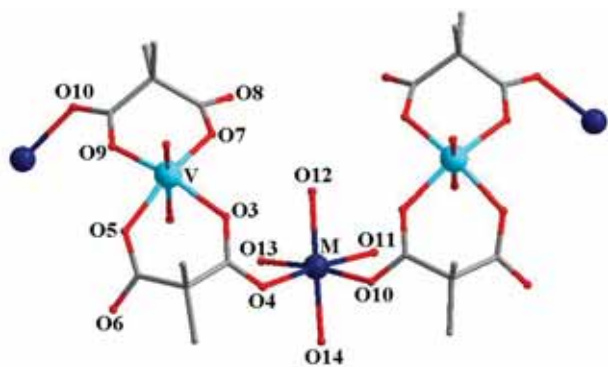


Рис. 2. Строение комплексов **4** (M = Mn) и **5** (M = Co).

Взаимодействие водного раствора соединения **1** с сульфатами марганца(II) и кобальта(II) приводит к образованию изоструктурных гетерометаллических комплексов 1D полимерного строения $\{[\text{M}(\text{VO})(\text{DMM})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**: M = Mn, **5**: M = Co), а взаимодействие с сульфатом меди(II) – к формированию гомометаллического полимерного диметилмалоната меди(II) $\{\text{Cu}(\text{DMM})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, ранее полученного в нашей

лаборатории [2]. В структуре соединений **4** и **5** сохраняются бисхелатные оксованадиевые фрагменты, связанные карбоксилатными атомами O с атомами гетерометалла (Рис. 2). Спектры ЭПР поликристаллических образцов гетерометаллических соединений при комнатной температуре представляют собой одиночную линию с $g = 2.012$ и 1.987 для $\text{V}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ и $\text{V}^{\text{IV}}\text{-Co}^{\text{II}}$ диметилмалоната соответственно. Пик с $g = 4.273$ в спектре комплекса **4**, наблюдаемый в «половинном» поле, может свидетельствовать о наличии в соединении обменных взаимодействий. В спектре полимера **5** такой пик не наблюдается.

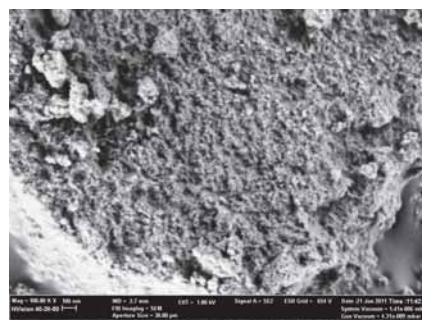
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 11-03-00556, 11-03-00735 и 11-03-12109), Президиума Российской академии наук, Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363).

[1] Е. С. Бажина, М. Е. Никифорова, Г. Г. Александров, В. В. Минин, Н. Н. Ефимов, А. А. Сидоров, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко. 3D-Координационные полимеры с ванадийными фрагментами и ионами щелочноземельных металлов // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – №5. – С. 779-784.

[2] Н. В. Заузолкова. Разработка способов синтеза гетерометаллических комплексов 3d-элементов (Co(II), Ni(II), Cu(II)) с карбоксилатными лигандами и их аналогами: Дисс. канд. хим. наук. Москва. 2010. – 165 с.

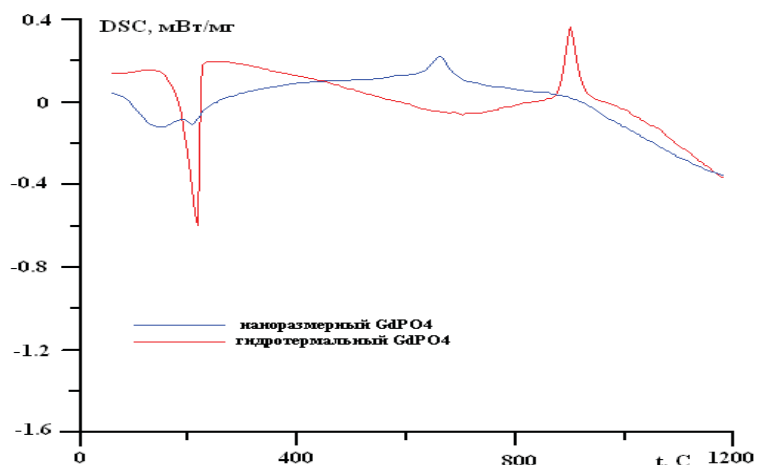


Gd-1



Gd-2

На кривых ДСК и ТГ для ортофосфата гадолиния выявлены эффекты, соответствующие потере воды и структурному фазовому переходу. Исходя из полученных данных рассчитано количество кристаллизационной и поверхностной воды, а также энергия дегидратации. Установлено, что при увеличении размера частиц $GdPO_4$ количество сорбированной на поверхности воды уменьшается при неизменном количестве кристаллогидратной. Подтверждено, что термическая дегидратация происходит в две стадии. На термограмме наноразмерного образца первый эндоэффект ($T_{max}=148^\circ C$) соответствует удалению с поверхности сорбированной воды, второй эндоэффект ($T_{max}=203^\circ C$) – удалению кристаллизационной воды.



Наблюдаемый на термограмме микрокристаллического образца эндоэффект в интервале температур $180-220^\circ C$, свидетельствует о присутствии в данном образце только кристаллизационной воды. Важно отметить, что температура перехода гексагональной фазы в моноклинную зависит от размера частиц. Для изученных образцов разность составляет почти $250^\circ C$.

Таким образом, нами получены нано- и микроразмерные частицы ортофосфатов элементов цериевой подгруппы двух полиморфных модификаций и выявлено влияние размерного фактора на состав получаемых образцов и на параметры процессов дегидратации и фазовых превращений.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ БАРИЙ-ВИСМУТ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Володин В.Д., Егорышева А.В., Скориков В.М.

Лаборатория физико-химического анализа оксидов, ИОНХ РАН

volodin@igic.ras.ru

Обладая узкой полосой излучения и большим временем затухания люминесценции, легированные европием стекла и стеклокерамика хорошо зарекомендовали себя, как эффективные красные люминофоры. Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Bi_2O_3 . На примере стекол состава $30\text{BaO}-25\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$, нами проведено изучение влияния Eu_2O_3 (0.1-10 мол.%) на их физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Показано, что европий играет роль модификатора для стекол рассматриваемого состава. До 2 мол.% Eu_2O_3 наблюдается незначительное увеличение T_g и T_c , а также монотонное уменьшение температуры плавления T_m . При этом термическая устойчивость стекол ($\Delta T = T_c - T_g$) практически не меняется. С увеличением концентрации европия свыше 2 мол.% характер концентрационных зависимостей плотности, T_g и показателя преломления стекол существенно изменяется, что связано с перестройкой полимерной сетки стекла. По данным ИК-спектроскопии, с ростом содержания европия соотношение $[\text{BO}_4]^{5-}/[\text{BO}_3]^{3-}$ уменьшается. Превращение части $[\text{BO}_4]^{5-}$ тетраэдров в $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники приводит к «разрыхлению» структуры стекла и, соответственно, к уменьшению плотности.

Изучение влияния условий термообработки легированных Ва-Ві-В-О стекол на состав кристаллизующихся фаз показало, что европий является активатором кристаллизации. Объемная кристаллизация наблюдалась только при концентрациях Eu_2O_3 более 5 мол.%, причем, в зависимости от содержания европия, в стекле могли выделяться как кубические, так и ромбоэдрические фазы (рис.1). С точки зрения практических применений особое внимание заслуживает стеклокерамика, содержащая кубические наноразмерные кристаллические фазы. В результате оптимизации условий синтеза нами получены стеклокристаллические образцы, единственной фазой выделения в которых являлись кристаллиты $\text{Bi}_{1.25}\text{Eu}_{0.75}\text{O}_3$ (кубическая сингония, пр.гр. $I2_13$, $a=11,0722$ Å) с размерами кристаллитов до 15 нм.

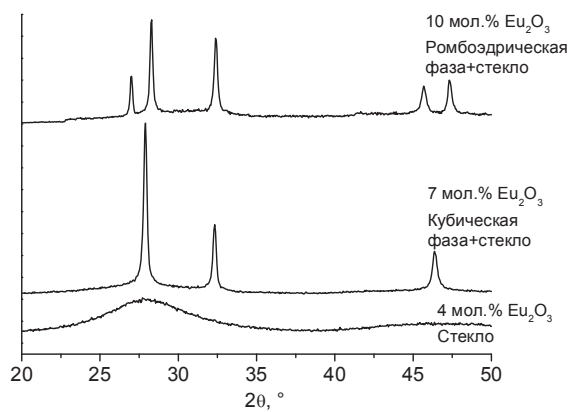


Рис.1. Дифрактограммы
стеклокерамических образцов

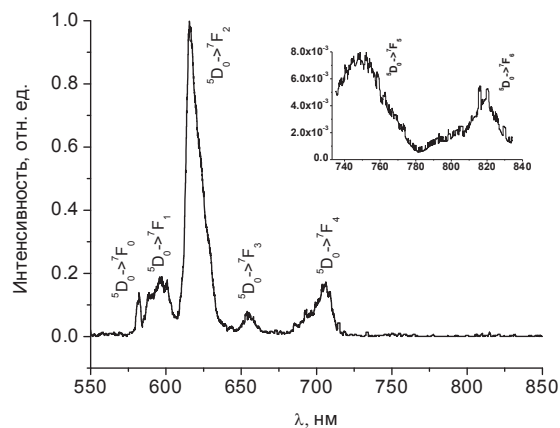


Рис.2. Спектр люминесценции,
 $\lambda_{\text{возб}}=532 \text{ нм}$

Анализ спектров люминесценции стекол показал отсутствие влияния концентрации европия на форму спектральной кривой люминесценции (рис.2), что указывает на то, что перестройка полимерной сетки с ростом содержания европия не сказывается на локальном окружении европий-кислородных полиэдров. Интенсивность люминесценции монотонно возрастает с концентрацией от 0 до 7 мол.% Eu_2O_3 . Спектры люминесценции стеклокерамических образцов также незначительно отличаются от спектров стекол, т.к. из-за высокой концентрации европия в кристаллитах $\text{Bi}_{1.25}\text{Eu}_{0.75}\text{O}_3$, приводящей к концентрационному тушению, вклад кристаллитов в люминесценцию пренебрежимо мал.

Проведен анализ спектров люминесценции в соответствии с теорией Джадда – Офельта. Параметр интенсивности Ω_2 наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля, в котором находится РЗ-ион. Большое значение Ω_2 ($7.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$) свидетельствует о низкой симметрии локального окружения Eu^{3+} иона, а также о высокой степени ковалентности Eu-O связи. Максимальные значения коэффициентов ветвления ($\beta_R=0.697$) и сечения люминесценции ($\sigma_{JJ'}=22.7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$) соответствуют ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ переходу. Известно, что переходы с $\beta_R > 0.5$ перспективны для получения лазерной генерации. Кроме того, изученные стекла обладают узкой полосой люминесценции $\sim 10 \text{ нм}$, большим временем затухания 1 мс, высоким показателем преломления $n = 1.8$. Полученные данные указывают на высокую лазерную эффективность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ перехода в синтезированных образцах, а также на их перспективность для создания эффективных красных люминофоров.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ N-ГРАФЕНА

Волыхов А.А.

Лаборатория химической синергетики

andyvolykhov@yandex.ru

Графен является одним из наиболее многообещающих материалов для применения в электронных устройствах следующих поколений. В частности, транзисторы на основе графена могут обеспечивать беспрецедентную скорость работы. Однако чистый графен является полупроводником с нулевой шириной запрещённой зоны, что затрудняет его непосредственное применение. Важной задачей является разработка методов создания запрещённой зоны и точного контроля её ширины. Одним из наиболее простых методов является легирование графена гетероатомами, в частности, азотом, придающим графену свойства полупроводника *n*-типа.

Возможны несколько вариантов размещения атома азота на поверхности графена и на границе графенового листа. Экспериментальные данные x^1s показывают, что в N-графене, синтезируемом на никелевой подложке из триазина $(HCN)_3$, атомы азота занимают различные позиции. Предложены различные модели их размещения для объяснения наблюдаемых эффектов в фотоэлектронных спектрах остовных уровней и валентной зоны (рис. 1).

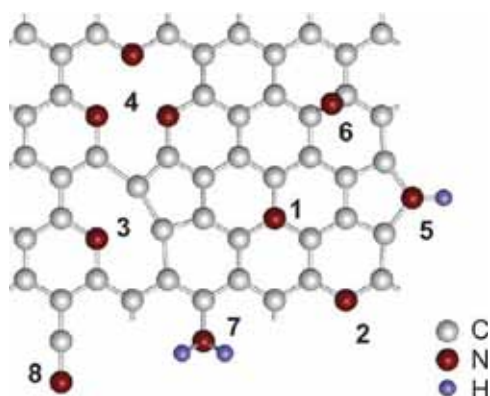


Рис. 1. Возможные варианты размещения атомов азота в графеновом листе [1]

В настоящей работе выполнено квантово-механическое моделирование атомов азота в матрице графенового слоя, размещённых в позициях, приведённых на рис. 1, с целью определения отвечающего им химического сдвига остовного уровня $C 1s$ в фотоэлектронных спектрах и изменения электронной структуры.

Расчёт выполнен в рамках двух подходов: кластерного (с поэтапно увеличивающимся кластером конечного размера с единичным дефектом, моделирующим один слой графена) и двумерных периодических граничных условий (с поэтапно увеличивающимся размером сверхячейки, внутри которой находится единичный дефект).

В обоих случаях для моделирования химсдвига использовано изменение электростатического потенциала на атоме. Расчёт в обоих подходах выполнен в рамках теории функционала плотности. В обоих подходах применена полная оптимизация геометрии структуры (в том числе, для подхода периодических граничных условий – оптимизация базисных векторов двумерной ячейки).

Для кластерного подхода использован программный пакет Gaussian09. Выбран гибридный функционал электронной плотности B3LYP и базис 6-31G для всех атомов. Оборванные связи на границе кластера терминированы атомами водорода. В наибольших из использованных кластеров содержалось до 120 атомов углерода на 1 атом азота.

Для подхода периодических граничных условий применено приближение обобщённого градиента потенциала (GGA) в варианте PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Используются стандартные псевдопотенциалы PAW. Наибольшая использованная сверхячейка состояла из 50 атомов углерода.

Для учёта эффектов возможного переноса заряда, искажающего величины сдвигов, был также выполнен расчёт кластеров с двумя атомами азота в разных позициях (позиции 1 и 2). Установлено, что существует относительно сильная зависимость как от размера кластера, так и от положения атомов азота. Близость атомов завышает разницу в химсдвигах между ними. Оценка сдвига между позициями 1 и 2 для максимальных рассмотренных кластеров и максимально удалённых атомов даёт 3.9 ± 0.2 эВ.

При помощи построения молекулярных орбиталей кластеров и зонной структуры двумерных периодических структур выполнена оценка влияния атомов азота в различных позициях на электронную структуру графена. Установлено, что только атом в позиции 1 является электроактивным. Такое легирование приводит к раскрытию конуса Дирака, т.е. образованию запрещённой зоны, величина которой, а также наклон дисперсионных кривых, зависит от концентрации атомов азота.

[1] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grueneis et al. Nano Lett. 11 (2012) 5401-5407.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА



Гераськин А.А.^{1,2}, Голикова О.Л.², Беспалов А.В.², Кецко В.А.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук

² Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

bleed4me@yandex.ru

В работе обсуждаются проблемы создания пленочных магнитных полупроводниковых материалов на основе системы Mg – Ga – Fe – O для последующего конструирования элементов спинтронных устройств, работающих при комнатных температурах с функциональными характеристиками, недостижимыми современной микроэлектроникой.

В качестве пленочных материалов был использован материал состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, который сохраняют свои магнитные и полупроводниковые характеристики до 180°C и являются совместимым с коммерческими полупроводниками (Si и GaN).

Пленочные материалы получены методом ионно-лучевого распыления в вакууме на подложках монокристаллического кремния. Толщина пленок находилась в диапазоне 150-200 нм.

Экспериментально определены оптимальные условия переноса материала мишени $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложки. Определены скорости осаждения материала, толщины пленок и распределение катионов по толщине. Установлено влияние термообработки на структуру и морфологию поверхности исходной пленки. В докладе углубляется подход к синтезу пленок указанных феррит-шпинелей методом ионно-лучевого распыления мишеней соответствующего состава на подложках Si с предварительно нанесенным на поверхность нанослоем оксида титана.

Обсуждаются магнитные свойства пленочных материалов, полученные как с использованием защитного слоя TiO_x , так и без защитного слоя TiO_x при различных температурах кристаллизации.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Гиль Д.О., Иванова О.С., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

gildima2@gmail.com

В настоящее время широкозонные оксидные полупроводники (в первую очередь - диоксид титана и оксид цинка) широко используются в качестве компонентов солнцезащитной косметики. К сожалению, эти материалы обладают высокой фотокаталитической активностью, в связи с чем под воздействием солнечного света могут разрушать органические компоненты косметики. Нанокристаллический диоксид церия, являясь широкозонным полупроводником, также может быть использован в качестве материала, поглощающего УФ-излучение. При этом CeO_{2-x} проявляет ярко выраженные антиоксидантные свойства, что может предотвратить фотодеструкцию органических соединений. Следует отметить, что имеющиеся к настоящему времени данные о фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида церия являются крайне фрагментарными.

В связи с этим, в качестве объекта исследования в данной работе был выбран нанокристаллический диоксид церия. Цель работы заключалась в анализе фотохимических процессов в суспензиях, содержащих нанокристаллический CeO_{2-x} .

Для получения образцов нанокристаллического диоксида церия был использован метод, основанный на осаждении CeO_2 из растворов нитрата церия (III) при добавлении к ним водного раствора аммиака. Для определения фотокаталитической активности полученных образцов CeO_2 были выбраны модельные реакции фотодегradации красителей, включая азокраситель метиловый оранжевый, тиазиновый краситель метиленовый синий, а также diaзонидный краситель кристаллический фиолетовый. Особое внимание было уделено анализу сорбционной емкости частиц фотокатализатора. В ходе выполнения работы были изучены системы с различными концентрациями CeO_2 , а также выполнены исследования скорости фотодегradации красителей в присутствии диоксида церия при температурах 27, 37 и 47 °C. Было также изучено влияние pH среды на скорость фотодегradации различных красителей в присутствии нанокристаллического диоксида церия.

Было установлено, что при уменьшении размеров частиц диоксида церия (а, следовательно, увеличении подвижности кислорода в диоксиде церия) наблюдается резкое снижение скорости фотодegradации красителей в исследуемых суспензиях. Было также установлено, что с увеличением рН среды наблюдается резкое снижение скорости фотодеструкции красителей. При увеличении температуры проведения эксперимента, а также концентрации фотокатализатора наблюдалось закономерное увеличение скорости фотодegradации красителей. Важно отметить, что полученные корреляции сохраняются для различных видов красителей.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-5136.2012.3.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ СВОЙСТВ МЕМБРАН АМЕХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ.

Голубенко Д.В., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б.

Сектор редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН

xpman2009@yandex.ru

Мембранные процессы нашли своё применение в создании топливных элементов, газоразделении, синтезе веществ и водоочистке. В свете проблем дефицита пресной воды, водоочистка является важнейшим местом применения мембранных технологий. Для решения поставленной задачи созданы множество промышленных мембран, но к сожалению не все они в полной мере удовлетворяют потребностям производства. Например, современные мембраны для водоочистки в процессе диализа способны проявлять селективность к иону по заряду (положительный или отрицательный), но они почти не проявляют селективности к конкретным катионам и анионам, хотя очень часто стоит задача отделить какой-то определённый ион или группу ионов, оставив остальные ионы в растворе. Примером может являться проблема выведения нитратов из сточных вод. Решение этой и других подобных проблем во многом связывается с модификацией мембран. Среди неорганических оксидов, являющимися потенциальными допантами полимерных мембран, следует выделить оксид церия, полезное свойство этого соединения – способность к селективной хемисорбции нитрат-ионов. Было выдвинуто предположение, что наночастицы оксида церия в системе пор и каналов мембраны будут повышать селективность к переносу нитрат иона. Для синтеза модифицированных образцов анионообменные мембраны АМЕХ производства чешской фирмы МЕГА насыщали ионами церия выдерживанием в 0,1М и в 0,2М р-ре нитрата церия(III), 0,2М и 0,4М р-ре церий(IV) аммоний нитрата в течение недели. Затем прекурсор был подвергнут гидролизу в 10% р-ре аммиака в течение часа.

Для определения транспортных свойств полученных мембран по отношению к разным ионам были проведены исследования ионной проводимости и диффузионной проницаемости мембран в различных (гидроксильной, нитратной, хлоридной) ионных формах. Определение ионной проводимости и энергии активации проводилось методом импедансной спектроскопии. В таблице ниже представлена часть результатов. В результате модификации наблюдается рост энергии активации для хлорида и гидроксида

и небольшое уменьшение для нитрата. Это можно объяснить тем что поверхность оксида церия внутри пор хорошо адсорбирует нитрат ион, и следовательно принимает участие (на равне с поверхностью пор) в переносе нитрат иона в системе пор и каналов мембраны. Что вызывает уменьшение энергетического барьера для нитрата. Увеличение же энергетического барьера для хлорида и гидроксила объясняется тем, что частицы оксида церия занимают в порах некоторый объём и соответственно затрудняют перенос.

| Исходная мембр. | E_a (кДж/моль) | Се(3)_0,2М | E_a (кДж/моль) |
|------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| хлорид | 21,36 | хлорид | 23,31 |
| гидроксил | 14,67 | гидроксил | 30,00 |
| нитрат | 20,33 | нитрат | 18,05 |

В ходе исследования определены оптимальные методы синтеза частиц оксида церия, выявлено влияние степени окисления, количества допанта на процессы ионного переноса и, на основании полученных данных, определены оптимальные условия для синтеза нитрат-селективных ионообменных мембран, что поможет рассматривать подобные мембраны в качестве составляющей системы обессоливания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ ЧЕРЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНИКУ

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

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов,

leoderb@mail.ru

Среди керамических материалов, карбид кремния является одним из наиболее распространённых и перспективных соединений неоксидной керамики благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая температура плавления, стойкость к окислению, механическая прочность, фазовая стабильность в широком интервале температур и химическая инертность. При этом получение данного соединения в высокодисперсном состоянии позволяет значительно расширить область его применения. Применяемый гибридный метод синтеза через золь-гель технику даёт возможность получения нанокристаллического карбида кремния в виде порошка, тонких плёнок и матрицы керамоматричных композиционных материалов, свойства которых в значительной мере определяются условиями гелеобразования.

Используя в качестве реагентов ТЭОС, этанольный раствор фенолформальдегидной смолы в качестве источника углерода, муравьиной кислоты – катализатора гидролиза и воды, варьируя соотношения последних, исследован процесс гидролиза с образованием прозрачных гелей. При измерении динамической вязкости растворов во время гидролиза выявлена зависимость времени гелеобразования от соотношения реагентов. В результате появилась возможность контролируемого гелеобразования растворов за необходимое время – от 48 до 77 минут. После сушки полученных гелей образованы ксерогели, которые далее подвергались термической обработке в инертной атмосфере. При этом образованы высокодисперсные смеси «SiO₂-C» с заданным соотношением равномерно распределённых в объёме компонентов. Последующее карботермическое восстановление при 1400°C и пониженном давлении привело к синтезу нанокристаллического карбида кремния со средним размером частиц около 100 нм.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ В СРЕДЕПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Долгополова Е.А.

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

dolgopolova.e.a@gmail.com

В последнее время нанокристаллический диоксид церия и твердые растворы на его основе привлекают большое внимание из-за их уникальных. В нанокристаллическом состоянии $\text{CeO}_{2-\delta}$ проявляет высокую биологическую активность благодаря высокой кислородной нестехиометрии, дополнительного увеличения которой можно добиться за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами.

Существует большое число способов получения твердых растворов на основе диоксида церия. В последние годы появился ряд сообщений о том, что высокотемпературный сольволиз солей церия и других редкоземельных элементов в среде гликоле позволяет получать еще более мелкодисперсные (2–4 нм) порошки допированного нанокристаллического диоксида церия.

В связи с этим, целью данной работы явилось разработка методики синтеза твердых растворов на основе нанокристаллического диоксида церия, допированного РЗЭ (Nd, Gd, Yb) в сольвотермальных условиях.

В рамках работы были поставлены следующие задачи: 1) получить нанокристаллический диоксид церия, допированный РЗЭ в гликолях; 2) изучить влияние концентрации допирующих элементов, введения поверхностно-активных веществ, температуры синтеза на размер получаемых частиц.

В настоящей работе твердые растворы на основе диоксида церия были получены по следующей методике: нитраты церия(III) и РЗЭ (РЗЭ = Nd, Pr, Gd) в заданном молярном соотношении растворяли в пропиленгликоле (диэтиленгликоле), вносили в них эквивалентное количество NaOH, растворенного в минимальном количестве дистиллированной воды. Далее растворы нагревали и выдерживали при заданной (140–185⁰С) температуре в течение 1 ч.

Исходя из УФ-видимых спектров была рассчитана ширина запрещенной зоны допированного диоксида церия, которая составила 3.45–3.60 эВ. Рассчитанные значения параметра элементарной ячейки для образцов допированного диоксида церия позволили

установить, что увеличение номинального содержания РЗЭ приводит к линейному увеличению параметра ячейки. По данным ПЭМ средний размер частиц твердых растворов составляет 1.5–2.2 нм. Уменьшение размеров частиц достигается при замене пропиленгликоля на диэтиленгликоль. Дополнительное подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании анализа данных КР-спектроскопии. На спектрах всех образцов допированного диоксида церия, помимо основного пика с максимумом в области 449–461 см⁻¹ наблюдаются также уширенные максимумы в области 550 и 610 см⁻¹, возникающие как следствие кислородной нестехиометрии диоксида церия. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, содержание допантов в полученных образцах систематически завышено (на 2–3%) относительно номинального содержания. Результаты картирования свидетельствуют о равномерности распределения элементов по объему образцов.

Таким образом, было установлено, что формирование однофазных твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ, происходит непосредственно в ходе сольвотермального синтеза в среде гликоля.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 11-03-00828.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ВЫСОКОСПИНОВЫМИ ИОНАМИ 3D-МЕТАЛЛОВ

*Евстифеев И.С., Кискин М.А., Богомяков А.С., Федин М.В.,
Ефимов Н.Н., Минин В.В., Еременко И.Л.*

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

i.evstifeev@gmail.com

В работе представлены результаты по получению новых гомо- и гетерометаллических высокоспиновых соединений на основе карбоксилатов высокоспиновых 3d металлов, исследование их химической активности и физико-химических свойств.

Разработаны способы модификации $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$ в реакциях с хелатными и мостиковыми N-донорными лигандами (пиримидин (prm), пиазин (prz), 2,2'-бипиридил (bpy) и 1,10-фенантролин (phen)). В случае пиримидина в инертной атмосфере происходит образование гексаядерного комплекса $\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{OH})_2(\text{Piv})_{10}(\text{prm})_4$ (**1**), который представляет собой два треугольных фрагмента, сшитых карбоксилатными мостиками. При окислении соединения **1** кислородом воздуха образуется смешанновалентный 1D-полимер $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{Piv})_{10}(\mu\text{-prm})(\text{prm})]_n$ (**2**), состоящий из гексаядерных звеньев.

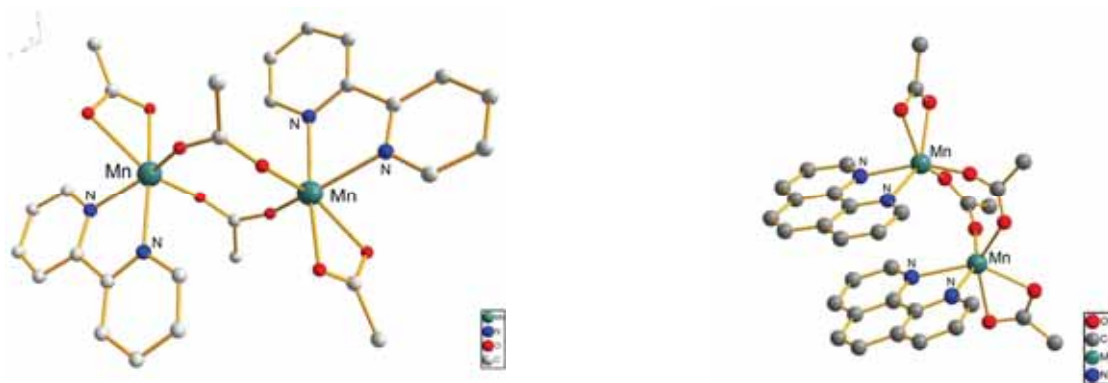


Рис. 1. Строение соединений **4** и **5** (метильные группы трет-бутильных заместителей не показаны)

Взаимодействием $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$ с пиазином получен 2D-полимер $[\text{Mn}_4(\text{OH})(\text{Piv})_7(\text{prz})_2 \cdot 2\text{MeCN}]_n$ (**3**). В реакции $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$ с хелатирующими лигандами (bpy, phen) в инертной атмосфере образуются биядерные комплексы схожего состава $\text{Mn}_2(\text{Piv})_4(\eta^2\text{-L})_2$ (L = bpy (**4**), phen (**5**)), но разного строения (Рис. 1). Окисление соединений **4** и **5** кислородом воздуха приводит к образованию тетраядерных смешанновалентных комплексов $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_6(\text{L})_2$ (L = bpy (**6**), phen (**7**)).

Синтезированные комплексы марганца(II) и полученные по аналогии соединения кобальта(II) и никеля(II) оказались удобными исходными для синтеза $Fe^{III}-M^{II}$ гетерометаллических комплексов. В результате выполненных исследований показано, что строение конечного продукта реакции зависит как выбора исходного иона металла, так и его исходного окружения (состава и строения комплекса).

Ранее было показано, что пивалаты кобальта и никеля в реакциях с $FeCl_3$ образуют трехъядерные молекулярные комплексы $Fe_2M(\mu_3-O)(Piv)_6(HPiv)_3$ ($M = Co$ (**8**), Ni (**9**)). Использование схожего пивалата марганца(II) $[Mn(Piv)_2(EtOH)]_n$ в аналогичной реакции приводит к формированию гексаядерного комплекса $Mn_4Fe_2(O)_2(Piv)_{10}(MeCN)_3$ (**10**).

Использование модифицированных пивалатов переходных металлов, полимерных комплексов $[Co_2(\mu-OH_2)(Piv)_4(\mu-prm)_2]_n$ (**10**) и $[Ni_2(\mu-OH_2)(Piv)_4(\mu-prm)(prm)_2]_n$ (**11**) приводит к образованию октаядерного молекулярного комплекса $\{[Co_2(Piv)_4][CoFe_2(\mu_3-O)(Piv)_6(\mu-prm)(prm)_2]_2\}$ (**12**) и координационного полимера $[Fe_2Ni(\mu_3-O)(Piv)_6(\mu-prm)(prm)]_n$ (**13**) соответственно. Использование гетерометаллических комплексов **8** и **9** в реакции с пиридином приводит к образованию молекулярных соединений $Fe_2M(\mu_3-O)(Piv)_6(prm)_3$ ($M = Co$ (**14**), Ni (**15**)).

Попытки «сшивки» молекулярных соединений с использованием $Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2$ показали, что исходный полимер **10** генерирует образование гетерометаллического полимера с чередующимися биядерными фрагментами кобальта(II) и меди(II) $\{[Cu_2(Piv)_4][Co_2(Piv)_4(\mu-prm)_2(MeCN)]\}_n$ (**16**). Взаимодействие комплекса меди с **12** протекает с частичной деструкцией **12** и образованием 1D полимера $\{[Cu_2(Piv)_4][CoFe_2(O)(Piv)_6(prm)_3]\}_n$ (**17**).

Структуры соединений определены методом РСА и подтверждены данными элементного анализа. Проведены исследования свойств соединений методами магнетохимии и ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-1185.2011.3, НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академия наук.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zn-Ln (Ln = Eu, Tb) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Егоров Е.Н., Кискин М.А., Козюхин С.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

enegorov@mail.ru

В настоящее время получение новых цинк-лантаноидных комплексных соединений, обладающих люминесцентными свойствами, и их применение для создания люминесцентных сенсоров, люминофоров, органических светодиодов является актуальной проблемой современной координационной химии [1-3].

В работе представлены результаты по синтезу и изучению фотолюминесцентных свойств новых 1D и 2D полимерных комплексов с полидентатными лигандами (трис-(4-пиридил)триазином (4-tpt) и трис-(3-пиридил)триазином (3-tpt)) на основе трехъядерных фрагментов $\{Zn_2Ln(O_2CR)_6(NO_3)\}$: $[(4-tpt)Zn_2Ln(\mu_2, \eta^2-O_2CR)_2(\mu_2-O_2CR)_4(NO_3)]_n$ (Ln = Eu (**1**), Tb (**2**)) и $\{[Zn_2Eu(\mu_2, \eta^2-O_2CR)_2(\mu_2-O_2CR)_4(NO_3)]_3(3-tpt)_2\}_n$ (**3**) (RCOON — 3,5-ди-*трет*-бутилбензойная кислота).

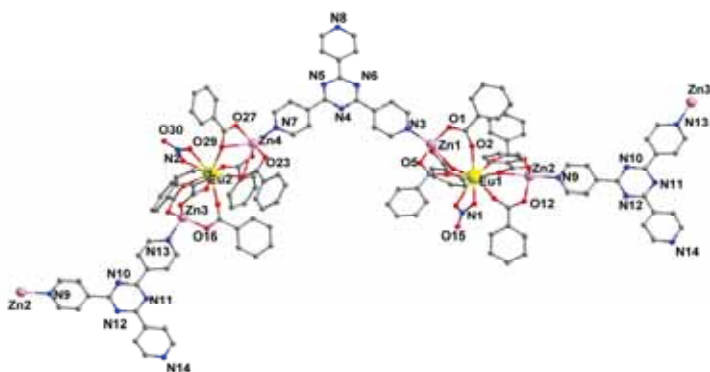


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи комплекса **1**

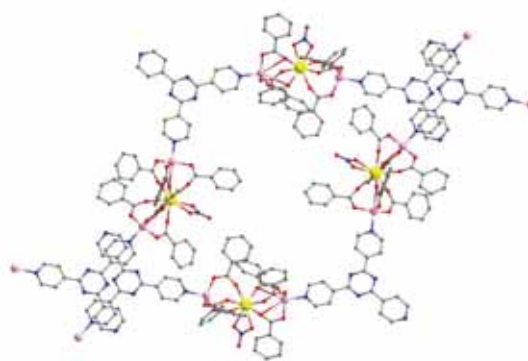


Рис. 2. Фрагмент упаковки полимерных цепочек в кристалле комплекса **1**

Согласно данным PCA в молекулах комплексов **1** и **2** атомы Ln^{III} связаны с атомами Zn^{II} мостиковыми карбоксилатными анионами. Каждый атом Zn^{II} достраивают свое окружение до искаженного тетраэдра координацией атома N мостикового лиганда 4-tpt (рис. 1).

Кристаллическая упаковка молекул в кристалле комплексов **1** и **2** формируется таким образом, что происходит перекрытие пиридинных фрагментов лиганда 4-tpt (рис. 2).

В молекуле комплекса **3** металлоостов повторяющегося элементарного звена имеет аналогичное комплексам **1** и **2** трехъядерное строение (рис. 3). Формирующиеся слои в **3** образованы по типу пчелиных сот (рис. 4). Между ароматическими фрагментами мостиковых молекул 3-tpt соседних слоев наблюдаются стекинг-взаимодействия, кратчайшее расстояние составляет 3.53 Å.

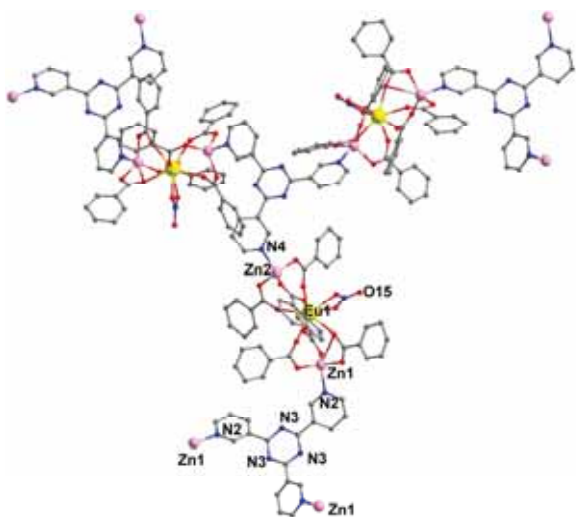


Рис. 3. Фрагмент полимерного комплекса **3**

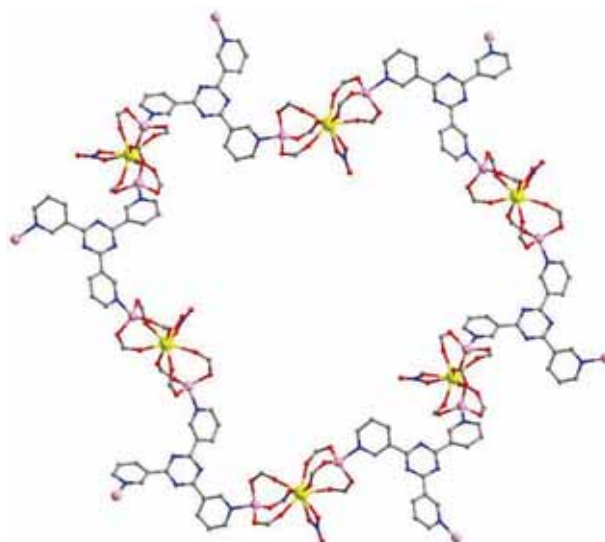


Рис. 4. Фрагмент слоя в кристалле комплекса **3**

Для синтезированных комплексов **1–3** изучены фотолюминесцентные свойства. В спектре испускания комплексов **1–3** присутствуют интенсивные полосы, соответствующие D→F переходам ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , обуславливающие яркую красную в случае комплексов Eu^{III} и зеленую для комплексов Tb^{III} эмиссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-90418), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-1185.2011.3, НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки РФ (ГК-14.740.11.0363) и Президиума РАН.

1. Kido J., Okamoto Y. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2357-2368.
2. Suh M.P., Cheon Y.E. and Lee E.Y. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 1007-1026.
3. Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330-1352.

МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ С ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТОМ И ИОНАМИ МЕДИ(II)

Жарикова Е.Ф., Очертянова Л.И., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Доброхотова Ж.В., Кискин М.А.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

EvgeniyaZharikova@yandex.ru

Известно, что многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются уникальными и востребованными объектами для многочисленных исследований в современной химии и физики. МУНТ или композиты с использованием МУНТ находят применение в качестве катализаторов химических реакции, компонентов солнечных и топливных элементов, электронных и оптических устройств, химических сенсоров, сорбционных материалов и др.

В данной работе представлены результаты исследования по модификации карбоксилированных МУНТ (МУНТ-СООН) молекулами 4-(аминометил)пиридина с последующим присоединением магнитоактивного комплекса меди(II) $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2$ ($\text{HPiv} = \text{HO}_2\text{CCMe}_3$).

Получены модифицированные МУНТ-СО-L ($L = -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) и показана возможность их взаимодействия с комплексом $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2$. По результатам данных, полученных методами термогравиметрии совмещенной с масс-спектральным анализом, спектроскопией ЭПР (Рис.1.), атомно-абсорбционной спектрофотометрией и электронной микроскопией (СЭМ и ТЭМ) (Рис.2.), показано, что поверхность МУНТ продукта реакции, $\{\text{Cu}\}@\text{МУНТ}-\text{СО}-\text{L}$, содержит ионы меди(II).

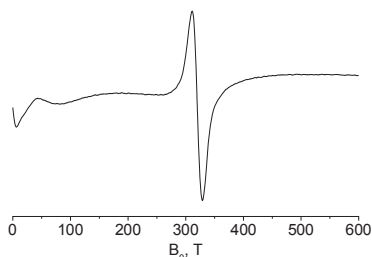


Рис.1

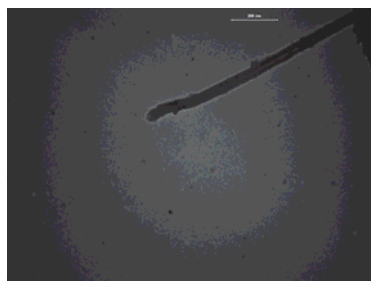


Рис.2

Работа выполнена при финансовой Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.1423).

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА НА ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Загайнов И.В., Трусова Е.А., Белоусов В.В., Куцев С.В., Шелехов Е.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

igorscience@gmail.com

Нанокристаллический диоксид церия имеет достаточно широкое применение в различных областях: катализаторы (TWC) и фотокализаторы, топливные элементы (SOFC), компонент кислородных сенсорных устройств, УФ-защитные покрытия и др. Однако в последнее время диоксид церия применяют в области бионанотехнологий, поскольку он обладает биологической активностью, которая связана с его кислородной нестехиометрией из-за уникального redox свойства и кислородной емкости [1, 2].

Золь-гель методом были получены нанокристаллические мезопористые порошки диоксида церия [3, 4]. В качестве источников церия использовали следующие его трехвалентные соли: нитрат, ацетат, ацетилацетонат. В качестве стабилизаторов золь использовали N-содержащие компоненты: диметилоктиламин (ДМОА), моноэтаноламин (МЭА), тетраэтиламмоний гидроксид (ТЭАГ). Ацетилацетон (АА) добавлялся только в растворы нитрата церия.

Для изучения структуры и морфологии полученных порошков использовали методы РФА и низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, БДХ).

По данным РФА все порошки диоксида церия имели кубическую структуру типа флюорита. При этом размер кристаллитов не превышал 20 нм.

Полученные порошки имели мезопористую структуру с размерами пор 5-20 нм (без использования АА) и 3,5-4 нм (с использованием АА или ацетилацетоната церия). АА, образуя промежуточные комплексы с церием, стабилизирует частицы в золе и тем самым сужает распределение пор по размерам в полученном продукте. Однако при этом размер частиц возрастает. Для исключения этой проблемы в качестве прекурсора был использован ацетилацетонат церия, гидролизующийся достаточно медленно в спирте.

Удельная поверхность уменьшалась, а размер кристаллитов возрастал в ряду ДМОА → ТЭАГ → МЭА. При этом наибольшей удельной поверхностью обладали образцы, полученные из ацетата церия.

Литература.

1. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials: Imperial College Press. 2002, 528 pp.
2. Иванов В.К. Функциональные наноматериалы на основе диоксидов церия и элементов подгруппы титана: синтез, исследование структуры и размерных эффектов: Дисс. ... д.х.н./ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, М., 2011.
3. Трусова Е.А., Загайнов И.В., Вохминцев К.В. Приемы “мокрой” химии в синтезе наноструктур // Перспективные материалы, 2011, № 13, стр. 164-173.
4. Zagaynov I.V., Trusova E.A., Belousov V.V. Nanoscale ceria for new functional materials // J. Phys.: Conf. Ser., 2012, v. 345, № 012022.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu^{II}-Ba и Co^{II}-Ba С ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФРАГМЕНТ.

Заузолкова Н.В., Зорина Е.Н., Лермонтов А.С., Кискин М.А.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

zauzolkova@igic.ras.ru

Взаимодействием сульфата меди(II) с бариевой солью диметилмалоновой кислоты (Ba₂DMM) в воде и в водно-этанольном растворе с последующей кристаллизацией продуктов реакции получены 3D-полимерные комплексы [CuBa(DMM)₂(H₂O)₅]_n (**1**) (рис. 1, а) и [CuBa(DMM)₂(H₂O)]_n (**2**) (рис. 1, б), соответственно, отличающиеся количеством воды в структуре. После отщепления всех молекул воды при термическом разложении соединений **1**, **2** образуется мелкокристаллический безводный продукт [CuBa(DMM)₂]_n (**3**) (рис. 1, в), структура которого была расшифрована по данным РФА. Соединения **1** – **3** образованы бисхелатными моноядерными фрагментами {CuDMM₂}²⁻, связанными с атомами бария координацией атомов кислорода анионов DMM²⁻. С уменьшением количества молекул воды в кристаллической упаковке комплексов **1** – **3** наблюдается, при сохранении структурного мотива 12-членного цикла и пор, увеличение расстояния между металлоцентрами и перекрывание циклических фрагментов.

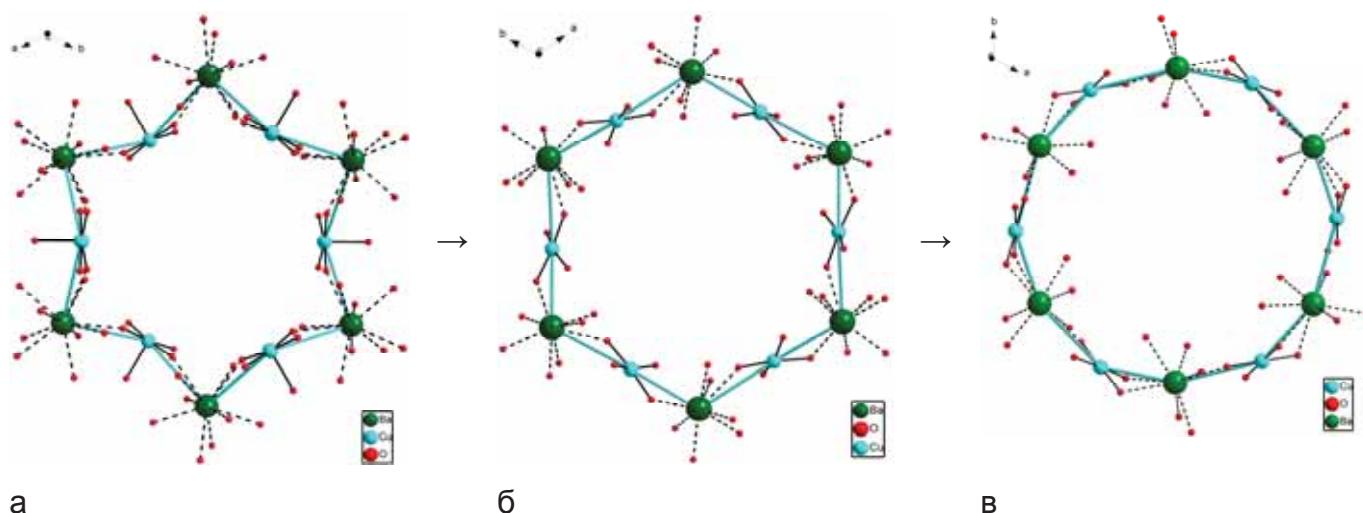


Рис. 1. Схематическое изображение циклических фрагментов в кристаллической упаковке комплексов **1** (а), **2** (б), **3** (в).

В системе $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}_2\text{DMM} - \text{H}_2\text{O} - \text{MeCN}$ в зависимости от концентрации реакционного раствора и содержания MeCN кристаллизуются изоструктурный **1** комплекс $[\text{CoBa}(\text{DMM})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (**4**) или соединение $\{[\text{Co}_4\text{Ba}_4(\text{DMM})_8(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_7\}_n$ (**5**). Структура 2D-полимера **5** (рис. 2) резко отличается от всех известных ранее малонатных комплексов 3d-элементов и содержит бисхелатные фрагменты $\{\text{Co}(\text{DMM})_2\}^{2-}$, каждый из которых связан с двумя металлоцентрами Co^{II} , координирующими по одному дианиону DMM^{2-} . Такие трехъядерные фрагменты связаны в цепь координацией мостикового диметималонат-аниона, монодентатно координированного на атоме $\text{Co}(1)$. Металлоцентры $\text{Co}(1)$ достраивают свое координационное окружение до октаэдрического

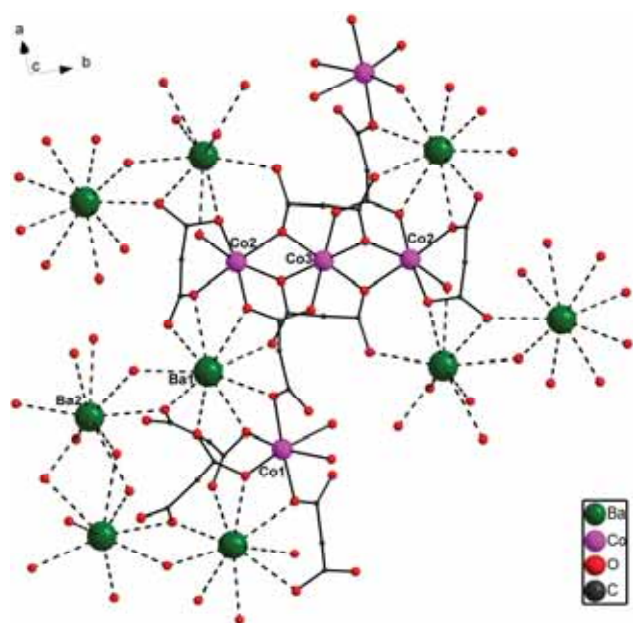


Рис. 2. Структурный фрагмент комплекса **5** (атомы водорода и метильные заместители не показаны).

связыванием двух атомов кислорода молекул воды и двух образующих хелатный цикл с атомом бария DMM^{2-} . Координирующие атомы кислорода анионов кислоты и молекул воды атомы бария объединяют отдельные цепи комплекса **5** в полимерный слой.

В условиях синтеза **1** при использовании соответствующей замещенной малоновой кислоты синтезированы полимеры бутилмалоновой $\{[\text{Ba}_3\text{Cu}_3(\text{Bumal})_6(\text{H}_2\text{O})_{11}]_n \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}$ (**6**) и циклобутандикарбоновой кислот $[\text{CuBa}(\text{CBDC})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (**7**) со сходным с **1 – 4** 12-членным циклическим фрагментом в кристаллической упаковке.

Изучен термораспад комплексов **1 – 3, 6, 7**. Обсуждаются сорбционные свойства комплекса **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00735 и 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук и Сибирского отделения Российской академии наук.

НОВЫЕ 36-ЯДЕРНЫЕ МАЛОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

*Зорина Е.Н. *, Кискин М.А. *, Лермонтов А.С. *, Богомяков А.С. **, Ефимов Н.Н. **

* Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

** Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск

kamphor@mail.ru, bus@tomo.nsc.ru

При взаимодействии пивалатов или ацетатов кобальта(II) и никеля(II) ($[M(\text{piv})_2]$) с диметилмалонатами щелочных металлов ($M'_2\text{DMM}$) в этаноле выпадает осадок, перекристаллизацией которого из водного раствора получены необычные ионные соединения, полиядерный анион которых содержит 36 атомов 3d-металла: $M'_6[M_{36}\text{DMM}_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ ($M=\text{Ni, Co}$, $M'=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$).

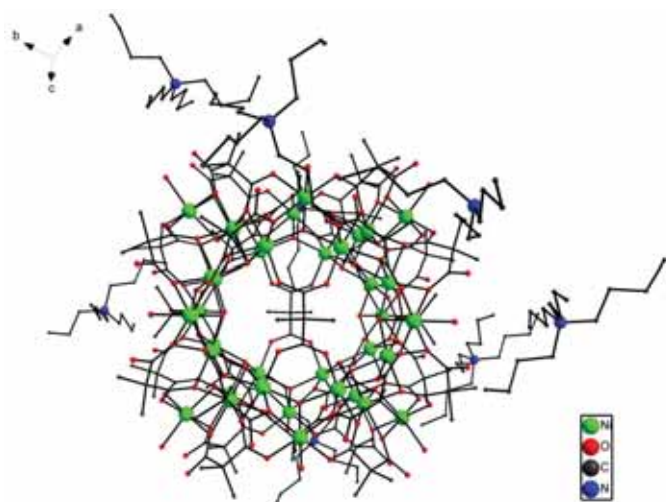
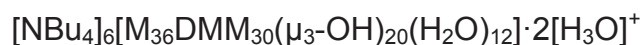


Рис.1 Структура соединения



Использование в качестве катиона однозарядного катиона тетрабутиламмония приводит к образованию комплексов $[M_{36}\text{DMM}_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^- \cdot 6[\text{NBU}_4]^+ \cdot 2[\text{H}_3\text{O}]^+$, монокристаллы которых были выделены из смеси этанол-ацетонитрил.

В комплексе $[\text{Ni}_{36}\text{DMM}_{30}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^- \cdot 6[\text{NBU}_4]^+ \cdot 2[\text{H}_3\text{O}]^+$, реализуются обменные взаимодействия преимущественно ферромагнитного типа, в $\{[\text{Co}_{36}(\text{HDMM})_{22}(\text{DMM})_8(\mu_3\text{-O})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^- \cdot 6\text{K}^+ \cdot 74\text{H}_2\text{O}\}_n$ - антиферромагнитного.

1. A. Sy, A.H. Barry, M. Gaye, A.S. Sall, A. Driss. *Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online*, 67 (2011) m601.
2. I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) P.935-943.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00556, 11-03-00735, 11-03-12109), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363, Российской академии наук, Сибирского отделения Российской академии наук.

СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ NASICON СОСТАВА



Ильин А.Б., Новикова С.А.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

Novsel25@yandex.ru

Двойные фосфаты со структурой NASICON $AM_2(PO_4)_3$ (где $A = H, Li, Na, Cu, H_3O, NH_4$, а $M = Zr, Ti, Cr$) являются ионными проводниками и могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для применения в электрохимических устройствах. Целью данной работы являлось изучение влияния способа синтеза и гетеровалентного допирования на катионную подвижность и каталитическую активность соединений со структурой NASICON.

Соединения со структурой NASICON состава $(H_3O)Zr_2(PO_4)_3$, $LiZr_2(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Zr_{2-x-1}In_x(PO_4)_3$, $Li_{1-x}Zr_{2-x}Nb_x(PO_4)_3$ были получены твердофазным, гидротермальным и золь-гель методами. Полученные образцы охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ и импедансной спектроскопии. Исследована каталитическая активность полученных материалов при проведении реакции дегидратации и дегидрирования спирта.

Показано, что использование золь-гель метода синтеза вместо традиционного твердофазного метода позволяет получать наноразмерный продукт. Ионная проводимость материалов при уменьшении размера частиц и при допировании индием увеличивается более чем на порядок.

Синтезированные соединения также проявляют каталитические свойства в реакциях преобразования этанола в углеводороды. Соотношение продуктов реакции и температура полной конверсии зависит от состава катализатора и метода синтеза. При этом наивысшей активностью отличаются продукты золь-гель синтеза, как имеющие наибольшую площадь поверхности. Основными продуктами превращения для образцов, полученных золь-гель методом синтеза являются этилен и углеводороды с удлинённой углеродной цепью.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРА

Иони Ю.В., Любимов С.Е., Губин С.П.

Лаборатория химии наноматериалов ИОНХ РАН

acidladj@mail.ru

Открытие нового углеродного материала – графена, обладающего уникальным сочетанием свойств, является одним из самых интересных открытий последнего времени. Графен представляет собой множество одиночных слоев графита. Однако на пути от графита к графену существует ряд промежуточных углеродных структур, таких как многослойный графен, оксид графена, нанографит, а также продукты их термического, химического восстановления и модификации. Интересно, что оксид графена, а также графен, могут выступать в качестве подложки для нанесения наночастиц различного вида, что расширяет и без того огромный спектр областей применения графена и родственных ему форм углерода.

В данной работе авторы получили наночастицы палладия на поверхности оксида графена с целью их дальнейшего использования в качестве катализаторов реакции кроссочетания фенилборной кислоты и бромбензола. В качестве прекурсора для синтеза наночастиц палладия использовался хлорид палладия. К дисперсии оксида графена добавляли раствор PdCl_2 в смеси воды и концентрированной HCl , после получасового перемешивания добавляли восстановитель. После восстановления остаток отфильтровывали, промывали растворителями и сушили в вакууме.

Наночастицы палладия поверхности оксида графена, были охарактеризованы методами рентгенолюоресцентного анализа, а также при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для исследования размера и морфологии полученных образцов.

В соответствии с данными рентгенофлуоресцентного анализа содержание Pd на оксиде графена составило 5% (масс.). Размер наночастиц палладия на поверхности оксида графена по данным ПЭМ составил 2-4 нм, форма таких частиц – сферическая (Рис. 1).

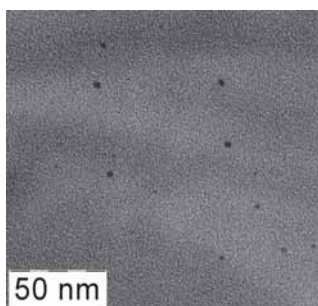


Рис. 1. Наночастицы палладия на поверхности оксида графена

Полученный порошок черного цвета, представляющий собой оксид графена с нанесенными на его поверхность наночастицами палладия, использовали в качестве катализатора в реакции Сузуки-Мияура (Рис.2). К смеси оксида графена с наночастицами палладия, фенолборной кислоты, бромбензола и соответствующего основания добавляли растворитель и нагревали до кипения при перемешивании. Через 4-5 часов смесь охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали этилацетатом. Объединенные экстракты сушили безводным Na_2SO_4 и анализировали при помощи газовой хроматографии.

Полная конверсия в реакции кросс-сочетания фенолборной кислоты и бромбензола была получена при использовании K_2CO_3 в качестве основания и смеси воды с этанолом в качестве растворителя.

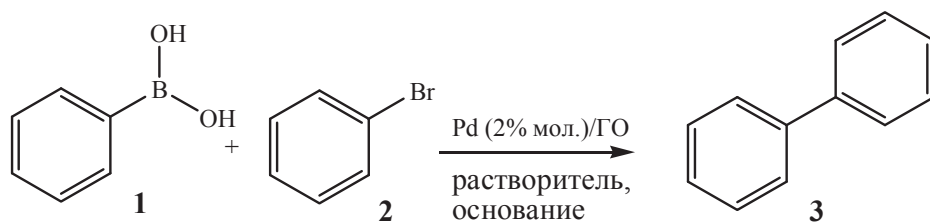


Рис. 2. Реакция кросс-сочетания фенолборной кислоты с бромбензолом.

Таким образом, был разработан удобный одностадийный метод получения наночастиц палладия на оксиде графена с использованием доступного источника палладия – PdCl_2 . Полученный катализатор позволяет получать количественную конверсию в реакции кросс-сочетания бромбензола с фенолборной кислотой за несколько часов, при этом большая его эффективность наблюдается при использовании смеси воды с органическими растворителями.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПИВАЛАТА ЦИНКА(II)

Казак В.О., Малкерова И.П., Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов,

vladislavkazak@gmail.com

Обменной реакцией между $Zn(OOCMe)_2 \cdot 2H_2O$ и пивалиновой кислотой ($HOOCBu^t = HPiv$) на воздухе при $100\text{ }^\circ\text{C}$ получен новый координационный полимер $\{Zn(Piv)_2\}_n$ (1). По данным метода порошковой рентгеновской дифракции в 1 каждый атом цинка ($KЧ = 4$) имеет искаженную тетраэдрическую координацию с четырьмя атомами кислорода четырех разных пивалатных анионов. Каждые два соседних атома цинка связаны двумя бидентатными мостиковыми пивалатными группами в 1D полимерные цепи с чередующимися расстояниями $Zn \dots Zn$ равными $3.366(6)$ и $3.470(5)$ Å, соответственно. В кристалле цепи $\{Zn(Piv)_2\}_n$ изолированы из-за присутствия в пивалатных лигандах разветвленных и объемистых *трет*-бутильных групп (Рис. 1).

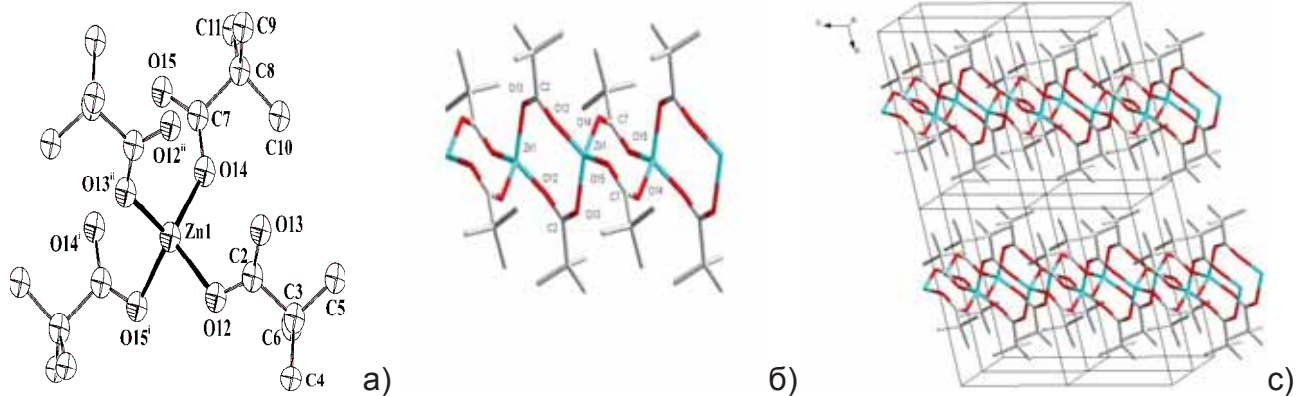


Рис. 1. Координационное окружение Zn в 1 (а), фрагмент полимерной цепи 1 (б) и фрагмент упаковки в кристалле 1 (с).

Для соединения 1 изучены оптические свойства и исследовано термическое поведение методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа в инертной атмосфере, а так же процессы сублимации и парообразования в интервале температур $430\text{-}550\text{ K}$.

Показано, что полимер 1 претерпевает фазовый переход второго рода (температура максимума аномалии на зависимости $C_p(T)$ 193 ± 1 K), возгоняется без разложения при стандартных условиях, в насыщенном паре над ним присутствует только одна молекулярная форма - $Zn_2(Piv)_4$ (Рис. 2).

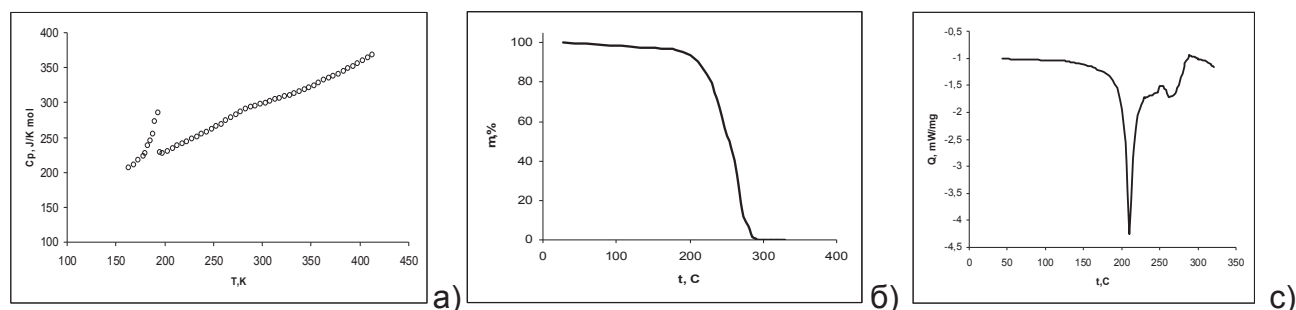


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры (а) и зависимость изменения массы (б) и теплового потока (с) от температуры при нагревании соединения 1.

Комплекс 1 обладает люминесценцией в видимом диапазоне при 77 и 300K, а также сохраняет свои спектрально-люминесцентные характеристики в тонких пленках.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 10-03-00515), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3, НШ-1670.2012.3) и Целевых программ научных исследований Президиума и ОХНМ РАН. Авторы благодарят В. В. Чернышева, Ю. А. Великодного, М. А. Быкова, Л. Н. Пунтус, С. А. Козюхина, Л. И. Демину за помощь в проведении физико-химических исследований.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ

Карпачева М.В., Скабицкий И.В.

Сектор химии обменных кластеров, лаборатория магнитных материалов

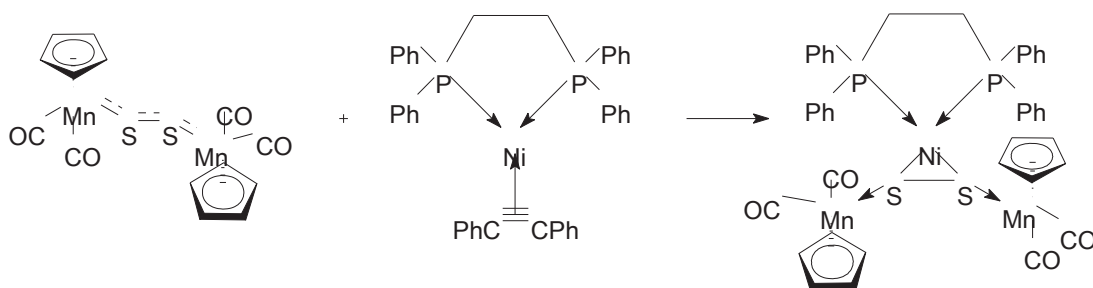
fleur_bleue1516@mail.ru

В работе исследуется возможность получения гетерометаллических комплексов с использованием дисульфидных комплексов марганца $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2$ в качестве лигандов.

Для получения этого комплекса был синтезирован дисульфидный марганцевый комплекс: реакцией $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ с фениллитием в эфире получили анионный карбеновый комплекс, обработка которого серой в ТГФ приводила к получению $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2(\text{I})$ [1]. Аналогично комплексу I был получен новый дисульфидный марганцевый комплекс с этилзамещенными циклопентадиенильными лигандами $[\text{Cp}^{\text{Et}}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2$ ($\text{Cp}^{\text{Et}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Et}$). Также фотохимической реакцией ацетилЦТМ с серой в бензоле был синтезирован $[\text{Cp}^{\text{Ac}}\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2$ ($\text{Cp}^{\text{Ac}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{COMe}$).

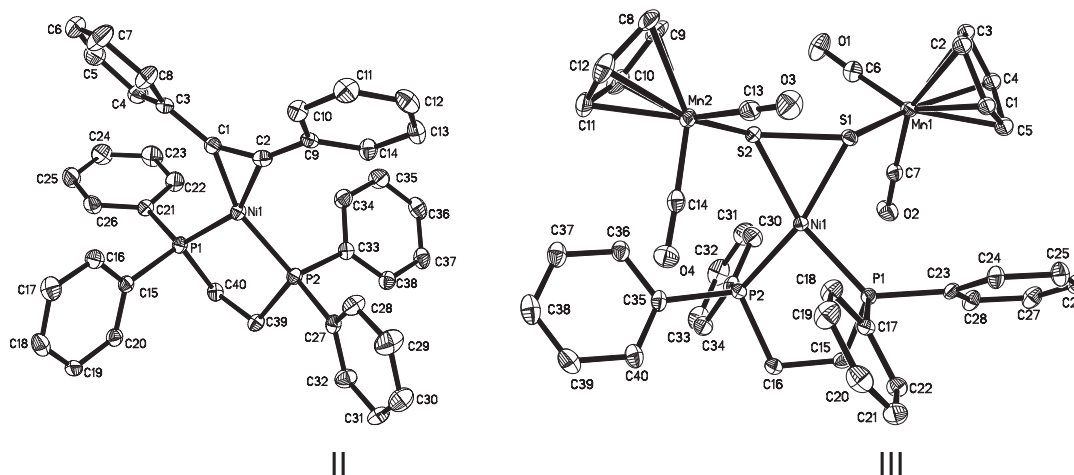
Исходный никелевый комплекс $(\text{dppe})\text{Ni}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{II})$ был получен из хлорида никеля и лигандов при восстановлении цинковой пылью в ТГФ. Структура комплекса II была определена методом РСА.

Новый гетерометаллический комплекс $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_2\text{Ni}(\text{dppe})(\text{III})$ был получен реакцией комплексов I и II в бензоле и выделен в виде сольвата с CH_2Cl_2 .



Комплекс был охарактеризован элементным анализом и ИК-спектром, строение комплекса было охарактеризовано методом РСА.

Координация дисульфидного лиганда с атомом никеля приводит к ослаблению кратного связывания в MnSSMn цепочке, что приводит к удлинению связи S-S (2.09 Å) по сравнению с исходным комплексом I (2.006 Å) и связей Mn-S (2.26-2.27 Å) по сравнению с исходным комплексом I (2.227 Å).



1. Пасынский А.А., Григорьев В.Н., Торубаев Ю.В. и др. // Журнал неорганической химии, 2002, Т. 47, С. 1994

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ



Кирдянкин Д.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В.

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

kird.den@rambler.ru

Работа посвящена магнитным свойствам систем твердых растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-2x}\text{Zn}_{2x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{In}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, крайние составы которых являются магнитными полупроводниками – ферримагнетиком с точкой Кюри выше комнатной температуры ($\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$) и низкотемпературными антиферромагнетиками с преимущественно геликоидальной магнитной структурой (ZnCr_2S_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$). С возрастанием содержания антиферромагнетика в указанных твердых растворах происходят переходы из парамагнитной области в спин-стекольное и антиферромагнитное состояние. Кроме этих температурно-зависимых переходов имеют место концентрационные переходы: ферримагнетик–парамагнетик и парамагнетик–антиферромагнетик, а также переходы типа ферримагнетик–спиновое стекло и спиновое стекло–антиферромагнетик, то есть переход от ферримагнетика к антиферромагнетику в системах происходит через промежуточную фазу спинового стекла.

Замещение индием, галлием или цинком при не слишком больших количествах лигатуры приводит к увеличению суммарного магнитного момента кристалла. Однако при больших степенях замещения наблюдается уменьшение полного момента феррита, которое вызывается ослаблением *A-B*-обменных взаимодействий в результате снижения концентрации ионов железа в тетраэдрических позициях. Необходимо, чтобы обменные взаимодействия передавались от иона к иону и от пары к паре. В итоге образуются цепочки спинов, которые связаны друг с другом и в идеальном случае нигде не разрываются. Разрыв произойдет, однако, если в каком-либо месте бесконечной цепочки магнитный ион будет замещен немагнитным ионом. Если же число замещенных ионов возрастает, то происходит разрыв цепочек в других местах и ослабление кооперативных взаимодействий, что проявляется, например, в понижении намагниченности насыщения и температуры Кюри. Модель Нееля, которая использована выше при анализе экспериментальных зависимостей намагниченности для $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-2x}\text{Zn}_{2x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{A} = \text{In}^{3+}$ или Ga^{3+}), объяснила начальный рост кривых $\mu(x)$, но ей

оказалось не под силу количественно описать данную зависимость во всем интервале концентраций. Для решения вопроса такого типа разными авторами были предложены теории, в которых описание свойств разбавленного магнетика рассматривается как статистическая задача. Согласно этим теориям в случае высоких концентраций немагнитных замещающих ионов ослабление А-В – обмена не следует отождествлять с уменьшением среднего эффективного поля обменного взаимодействия, поскольку реальное обменное поле в этом случае сильно зависит от количества немагнитных соседей данного магнитного иона.

Дело в том, что число обменных взаимодействий уменьшается с понижением концентрации магнитных ионов при замещении. Потому в создании ферримагнетизма твердого раствора будут принимать активное участие отнюдь не все из присутствующих магнитных ионов. Исходя из кооперативного характера ферримагнетизма Джиллео вслед за Неелем предположил, что реальное значение будут иметь лишь те ионы, которые связаны обменными взаимодействиями, по меньшей мере, с двумя другими магнитными ионами из второй подрешетки. Ион, имеющий лишь одну единственную связь, не может «передавать» обменное взаимодействие другим ионам, так как на нем будет обрываться цепочка обменных взаимодействий, обеспечивающая кооперативные свойства. Если такой ион вообще как-то проявляет себя, то лишь в высшей степени «пассивно» благодаря наличию у него собственного магнитного момента и, по-видимому, лишь при очень низких температурах.

Интерпретации поведения магнитного момента насыщения от концентрации вводимого немагнитного иона проведены с использованием различных статистических подходов, в том числе и отклонение спина магнитного момента иона от направления намагниченности и определение этого угла отклонения, называемого углом неколлинеарности. Неколлинеарность (впервые предложена Розенцвейгом) применяется при нейтронографических и мессбауровских измерениях под действием магнитного поля, что позволяет напрямую измерить угол отклонения магнитного момента иона. Наша задача являлась обратной: по концентрационным зависимостям магнитного момента насыщения по предложенной модели рассчитать углы отклонения магнитного спина, что является новым и скорее нестандартным решением для объяснения поведения намагниченности при разбавлении магнитной подрешетки.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ВОДЫ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ГИДРАРГИЛЛИТ – БЕМИТ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

Козерожец И.В.

Лаборатория дисперсных материалов ИОНХ РАН

irina135714@yandex.ru

При гидротермальной обработке прекурсоров (гидраргиллита, γ – Al_2O_3) в различных реакционных средах вода играет существенную роль в процессе, образования бемита, который осуществляется по твердофазному механизму. Так, в ходе исследований было выявлено, что значения тепловых эффектов испарения воды из двухфазной системы (исходный прекурсор/образующийся бемит) значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды (41,8 кДж/моль H_2O) и равны: 27,5 кДж/моль H_2O (γ – Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C , $P=1,6$ МПа, $t=1$ ч. (рис.1 а.)); 6,5 кДж/моль H_2O (γ – Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C , $P=1,6$ МПа, $t=5$ ч. (рис.1 б.)), что, по – видимому, определяется локализацией воды в структуре обрабатываемого материала.

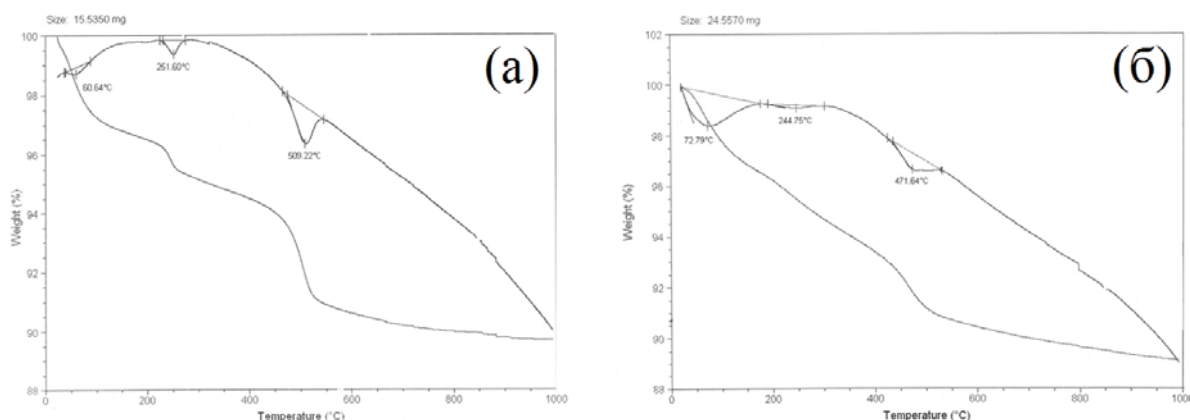


Рис. 1. а) кривая ДТА и ТГ образца, полученного при гидротермальной обработке γ – Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе NaOH при 200°C , $P=1,6$ МПа в течении 1 ч.; б) кривая ДТА и ТГ образца, полученного при гидротермальной обработке γ – Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl при 200°C $P=1,6$ МПа в течении 5 ч.³

Согласно данным, представленным в работе [1] энтальпия образования димера воды, определенная масс – спектрометрическим методом составляет 17,5 кДж/моль, а

³ Суходуб Л.Ф., Тележенко Ю.В., Шелковский В.С., Лисняк Ю.В. Энтальпия малых кластеров воды. Харьков, Физико – технический институт низких температур АН УССР., 1984. 26 с.

средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу воды 8,7 кДж/моль. Энтальпия присоединения молекулы воды к димеру равна 28,0 кДж/моль, а средняя энтальпия одной молекулы в тримере 13,2 кДж/моль, что в 1,7 раза выше, чем для димера. Для тетрамера средняя энтальпия одной молекулы составляет 35,1 кДж/моль, для пентамера 39,2 кДж/моль, что близко к энтальпии испарения чистой воды.

Полученные значения 27,5 кДж/моль H_2O и 6,5 кДж/моль H_2O позволяют на основе данных работы [1], высказать предположение, что вода в структуре обрабатываемого материала присутствует в виде димеров и тримеров.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА.

Краснова Е.С., Иони Ю.В., Губин С.П.

„Лаборатория химии наноматериалов, ИОНХ РАН

appli-mi@yandex.ru

Одним из выдающихся открытий последнего времени стало открытие графена, материала, толщиной всего в один атом углерода, обладающего рядом уникальных свойств. Актуальной задачей сегодня является получение графена приемлемого качества и в ощутимых количествах. Существует огромное множество методов получения графена из различных прекурсоров. Наиболее используемым методом является модифицированный метод Хаммерса, в котором исходным веществом является природный графит. Природный графит подвергается сильному окислению, в результате чего получают оксид графита и далее – посредством ультразвуковой обработки – его диспергируют до оксида графена (ОГ). Оксид графена, в свою очередь, уже возможно восстановить до графена.

В данной работе в качестве исходного вещества использовался терморасширенный графит (ТРГ). Основной задачей являлось получение оксида графена, исследование его свойств, а также последующее его химическое восстановление.

Для получения оксида графена из ТРГ использовали модифицированный метод Хаммерса, при помощи которого сначала получили оксид графита. Затем дисперсию оксида графита в воде подвергли ультразвуковой обработке с целью расщепления графитовой структуры до отдельных слоев оксида графена. Затем оксид графена подвергли восстановлению в спирте при температуре 200-250°C. В результате получили черный порошок восстановленного оксида графена.

Полученные образцы оксида графена анализировали при помощи ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии.

При помощи ИК – спектроскопии было показано, что на поверхности оксида графена, полученного из ТРГ находятся гидроксильные, карбоксильные и карбонильные функциональные группы, а также деформационные колебания молекул воды.

На рентгенограмме полученного образца значению 2θ равен 10° соответствует фаза оксида графена (Рис. 1).

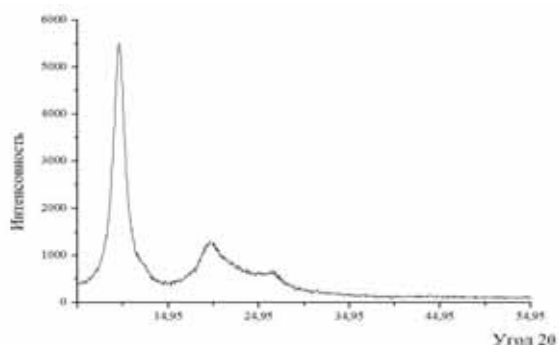


Рис. 1 Рентгенограмма оксида графена, полученного из ТРГ

Дисперсии оксида графена, а также восстановленного оксида графена были исследованы при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 2 а, б). Из полученных микрофотографий можно сделать вывод, что количество слоев в полученных образцах невелико (не более 10). При этом следует отметить, что оксид графена, полученный из ТРГ, не отличается по морфологии от оксида графена, полученного из обычного графита (Рис. 2в).

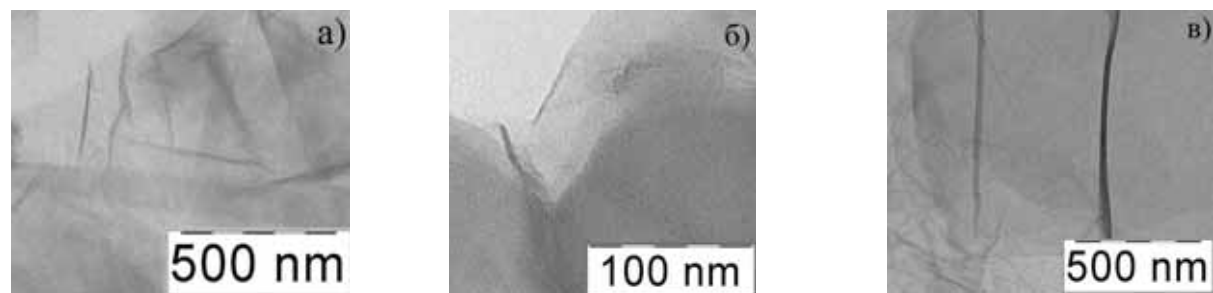


Рис. 2 ПЭМ изображение

а. оксида графена, полученного из ТРГ б. восстановленного оксида графена в. оксида графита, полученного окислением природного графита

В данной работе было показана возможность получения оксида графена, а также восстановленного оксида графена из нового прекурсора – терморасширенного графита. Полученные вещества были охарактеризованы при помощи комплекса методов физико-химического анализа.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ МЕТОКСИПСОРАЛЕНОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

Крутикова А.А., Покровский О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В.

Сектор химических процессов в сверхкритических средах

alla.sviridova@gmail.com

Изомерные метоксипсоралены являются производными псоралена и относятся к одному из наиболее распространенных видов фитоалексинов – фурукумаринов, которые обладают фунгицидной, противовирусной и противомикробной активностью. Природными источниками фурукумаринов являются растения семейств Зонтичные и Рутовые, такие как, например, *Ammi Majus*, борщевик или инжир. Наиболее часто используемые в современной врачебной практике фурукумариновые соединения - это 5-метоксипсорален (5-МОП, бергаптен) и 8-метоксипсорален (8-МОП, ксантотоксин). Поскольку экстракты из растений содержат сложные смеси фурукумаринов, а в клинической практике предпочтительно использование чистых веществ, задача выделения индивидуальных фурукумаринов из природного сырья представляется актуальной.

Целью настоящего исследования было разделение трех изомерных метоксипсораленов: 5-МОП, 8-МОП и 5,8-диМОП с помощью метода сверхкритической флюидной хроматографии.

Для изучения механизма удерживания смеси фурукумаринов 5-МОП, 8-МОП и 5,8-диМОП было исследовано разделение смеси метоксипсораленов на следующих колонках: Kromasil-100-5Sil, Kromasil-60-5CN, Kromasil 60-5Diol и Kromasil 60-5NH₂. Использовали соразтворители: метанол MeOH, изопропанол iPrOH (12%, 10%, 7%, 5%, 3% и 2%), CH₃CN, C₆H₅CH₃, CHCl₃ (10%, 5% 2%).

Наилучшее разделение было получено на колонке Kromasil-100-5Sil с использованием в качестве соразтворителя MeOH (10% и 5%), и iPrOH(2%), причем при использовании изопропанола наблюдается изменение порядка выхода пиков по сравнению с метанолом: если с использованием метанола смесь фурукумаринов выходит в порядке 5-МОП, 8-МОП, 5,8-диМОП, то при 2% iPrOH меняются местами 8-МОП и 5,8-диМОП.

На колонке Kromasil-60-5CN с использованием таких сорастворителей, как MeOH и iPrOH (12%, 10%, 7%, 5%, 3%, 2%) наблюдается порядок элюирования пиков аналогичный системе Kromasil-100-5Sil (2%iPrOH).

Применение апротонных сорастворителей - ацетонитрила, толуола и хлороформа - не позволяет добиться разделения фурукумаринов.

Отдельно было изучено разделение фурукумаринов на сорбенте Luna 5 μ PFP(2) 100A 250x4.6. В качестве сорастворителей были также опробованы MeOH и iPrOH (12%, 10%, 7%, 5%, 3%, 2%). Наиболее подходящее для аналитических целей разделение достигается при использовании 2% сорастворителя. Для данной колонки выход пиков отличается: 8-МОП, 5,8-МОП и 5-МОП. При использовании метанола все три метоксипсоралена элюируются за 3,5 минуты при скорости потока подвижной фазы 5 мл/мин, при использовании изопропанола – за 4,5 минуты. Соответствующие хроматограммы представлены на рис.1.

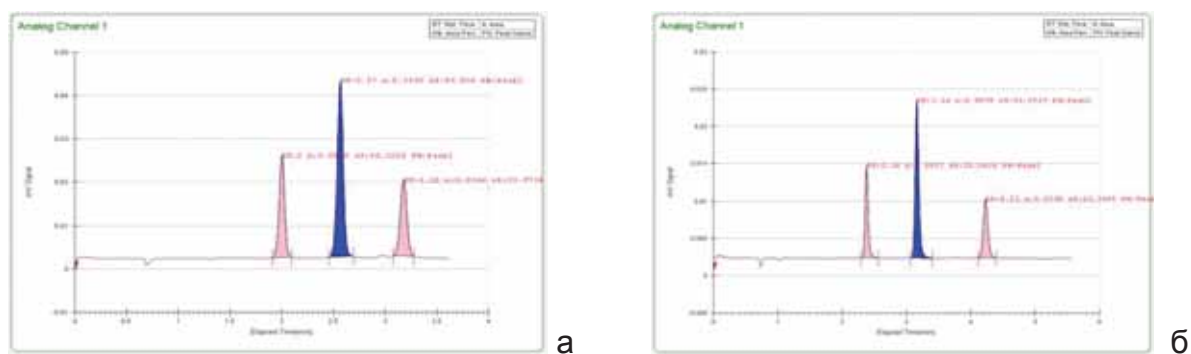


Рис.1. СФХ-разделение Аммифурина. Luna 5 μ PFP(2) 100A 250x4.6, CO₂/сорастворитель 98/2, 100 бар, 25°C, 5мл/мин. Сорастворитель - а) MeOH, б) iPrOH.

Лучшая из изученных систем СФХ-разделения фурукумаринов (Luna PFP-iPrOH) в дальнейшем использовалась для разработки методик выделения 5-МОП (бергаптена) из экстрактов борщевика Сосновского и инжира.

Для всех изученных хроматографических систем (пять колонок, два сорастворителя) были построены зависимости удерживания ($\lg(K)(5\text{-МОП})-\lg k(8\text{-МОП})$ и $\lg(5\text{-МОП})-\lg(5,8\text{диМОП})$). Для всех сорбентов, кроме PFP, наблюдается схождение данных линейных зависимостей в единую точку конвергенции, что свидетельствует о реализации принципиально иного механизма разделения фурукумаринов на PFP по сравнению со всеми остальными испытанными сорбентами.

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) И Ni(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кубасов А.С.^{1,2}, Матвеев Е.Ю.^{1,2}, Ретивов В.М.¹, Вотинова Н.А.^{1,2}, Жижин К.Ю.^{1,2},
Кузнецов Н.Т.^{1,2}

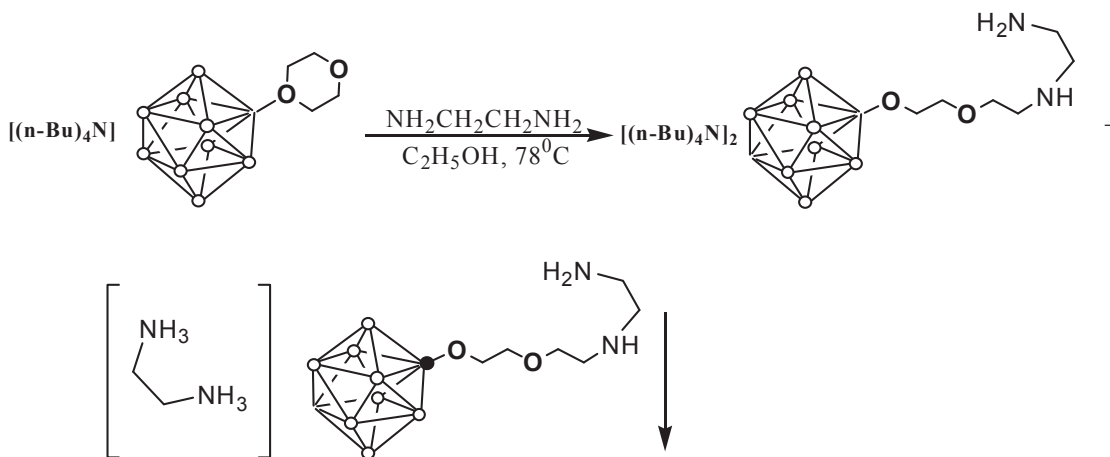
¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

² Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова

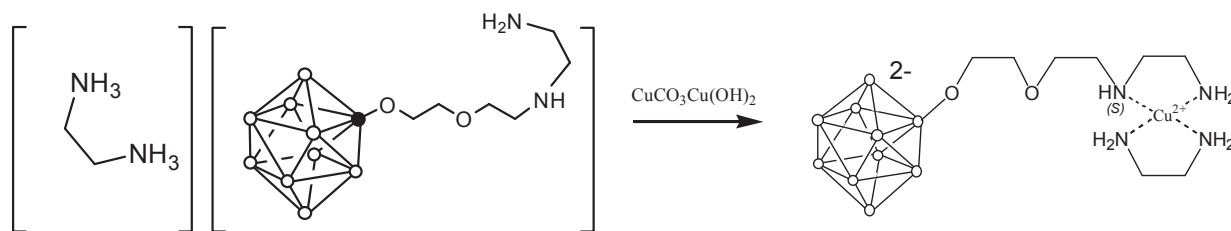
fobosax@mail.ru

Одним из наиболее эффективных методов функционализации кластерных анионов бора на сегодняшний день является раскрытие циклического заместителя в диоксановом производном аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ [1-3]. Полученные соединения могут выступать в качестве лигандов за счет атомов кислорода спейсерной цепи и гетероатомов пendants групп.

Нами было изучено взаимодействие аниона $B_{10}H_9O_2C_4H_8^-$ с этилендиамином в среде этанола. В результате этой реакции происходит раскрытие циклического заместителя с присоединением азотсодержащей пendants группы, причем образуются два продукта с различным катионным составом.



Полученные соединения взаимодействуют с сульфатами меди (II) и никеля (II), давая комплексы хелатного типа. Кроме того, этилендиамминовое производное способно переводить в раствор малорастворимые соли d-элементов; так, при взаимодействии водного раствора этилендиамминовой соли с карбонатами Cu(II) и Ni(II) происходит постепенное их растворение с образованием комплексных соединений. На примере комплекса меди (II) показана общая схема синтеза подобных соединений:



Состав и строение полученных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ИК-, ^1H , ^{13}C и ^{11}B ЯМР-спектроскопии и ICP масс-спектрометрии.

1. T. Peymann, Kiick K., D. Gabel. *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5138.
2. I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brelloch, S. Sjoberg, V. I. Bregadze. *Polyhedron*, 2000, **19**, 627.
3. К.Ю. Жижин, В.Н. Мустьяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. *Ж. неорг. хим.*, 2005, **50**, 2, 243-249.
4. Е.Ю. Матвеев, Г.А. Разгоняева, В.Н. Мустьяца, Н.А. Вотина, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, **3**, 544-547.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ХОРОШОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЯВЛЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Макаев С.В.

Лаборатория химии растворов и водно-солевых систем, ИОНХ РАН

makaev@gmail.com

Загрязнение окружающей среды вредными отходами деятельности человека является серьезной проблемой в настоящее время. Для уничтожения отходов применяются несколько методов, основными из которых являются сжигание, жидкофазное окисление, биоразложение и сравнительно новый метод сверхкритического водного окисления (СКВО). Суть СКВО состоит в разложении органических отходов в условиях сверхкритической воды при высоких температурах (450-550°C) и давлениях 200-300 бар. В случае хлор-, фтор-, сера- и фосфорсодержащих органических веществ в результате СКВО образуются неорганические кислоты, которые необходимо нейтрализовать из-за их высокой коррозионной активности, особенно в гидротермальных условиях. Растворимость образующихся и природных солей (таких, как сульфатов, карбонатов и фосфатов щелочных металлов, а также других солей **2-го** типа), существующих в сточных или загрязненных водах, в сверхкритической воде при относительно невысоких давлениях крайне низка, что вызывает их кристаллизацию. Твердые фазы солей склонны к слипанию и налипанию на стенки, что ведет к закупориванию проточных систем СКВО. Для устранения закупорки применяются несколько дорогостоящих методов, а в нашей лаборатории был предложен метод добавки соли **1-го** типа, являющейся гидротермальным растворителем, к раствору солей **2-го** типа.

Целью настоящей работы являлась имитация технологических процессов СКВО, в которых осуществляется кристаллизация солей **2-го** типа, и установление оптимальных добавок солей **1-го** типа, приводящих к подавлению солеобразования и прекращению закупоривания проточной системы. В качестве солей **2-го** типа были использованы K_2SO_4 , Na_2SO_4 и Na_2CO_3 , а в качестве солей **1-го** типа – KCl , K_2CO_3 и $NaCl$.

Исследования систем $K_2SO_4-KCl-H_2O$, $K_2SO_4-K_2CO_3-H_2O$, $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$, $K_2SO_4-Na_2SO_4-KCl-H_2O$ при высоких температурах в проточном режиме показывают, что кристаллизация солей **2-го** типа (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3), приводящая к закупорке проточных систем, может быть преодолена в результате добавки солей **1-го** типа (KCl ,

NaCl, K₂CO₃). Были проведены исследования для различных скоростей потока при температурах 400-500°C и давлениях 250-300 атм. для растворов солей **2-го** типа отдельно и для многокомпонентных систем, содержащих соли обоих типов.

Были получены данные о количестве добавок солей **1-го** типа, гарантирующих свободный проток растворов солей **2-го** типа. Точные данные сильно варьируются для разных систем, но для используемой нами проточной установки в большинстве систем при скорости потока 5 мл/мин заметно следующее: в отсутствие солей **1-го** типа максимальная концентрация солей **2-го** типа, при которой не возникает закупорка реактора, составляет ~0,10-0,15% мол. При добавлении ~1% мол. соли **1-го** типа гарантируется свободный проток для раствора, содержащего до ~0,3% мол. соли (либо смеси солей) **2-го** типа, т.е. содержание соли **2-го** типа, не вызывающее закупорку капилляров, увеличивается не менее, чем в два раза при добавлении солей **1-го** типа. При уменьшении скорости потока до 2,5 мл/мин система становится ближе к равновесным условиям, и закупорка реактора происходит при меньшей концентрации соли **2-го** типа (~0,1-0,15% мол.), а для ее устранения требуется ~2% мол. соли **1-го** типа.

Полученные в этой работе данные показывают, что растворяющая способность гидротермального растворителя зависит как от химического состава системы, так и от скорости движения потока. В изученных смесях наилучшим растворителем оказался раствор K₂CO₃. Учитывая дешевизну и простоту разделения солей для повторного использования солей **1-го** типа (при охлаждении соли **2-го** типа растворяются, соли **1-го** типа выпадают в осадок), применение данного метода на практике представляется весьма перспективным.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ InSb-MnSb

Малышев М.Л.¹, Тарасов О.М.²

¹ Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения, ИОНХ РАН,

² НИТУ МИСиС, Институт новых материалов и нанотехнологий

malyshevml@gmail.com

Эвтектические композиции систем MSb-MnSb рассматриваются как перспективные материалы для спинтроники. Ферромагнетизм в этих эвтектиках определяет антимонид марганца. Большинство действующих устройств спинтроники основано на эффекте гигантского магнитного сопротивления, который реализуется в наноструктурах, состоящих из двух слоев ферромагнетика, между которыми располагается диамагнетик.

На основе эвтектических композиций возможно образование структуры, состоящего из диамагнитной и ферромагнитной фаз. Оптимизация составов и размеров этих фаз позволит получить эффект гигантского магнитного сопротивления.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния технологических факторов на размеры включений MnSb в полупроводниковой матрице InSb.

Эвтектическая композиция системы InSb-MnSb была получена вертикальным методом Бриджмена. Эвтектические композиции представляли собой слитки 12-16 мм в диаметре и 120-130 мм в длину, которые состояли из монокристаллической матрицы InSb, ориентированной в [110] и монокристаллических ограненных игл MnSb. Исследования влияния скорости роста на размер игл MnSb показали, что их диаметр уменьшается от 20 до 3 мкм при увеличении скорости роста от 0.2 до 2.5 мм/час, что подтверждает, характерную для стационарного роста эвтектических композиций, закономерность:

$$\lambda^2 \times v = \text{const};$$

где: λ - расстояние, между стержнями MnSb,

v - скорость роста.

Для эвтектической композиции InSb-MnSb характерна значительная анизотропии магнитных свойств (рис1.) Эти данные позволяют выбрать оптимальные режимы, получения образцов ЭК, как перспективных материалов для устройств спинтроники.

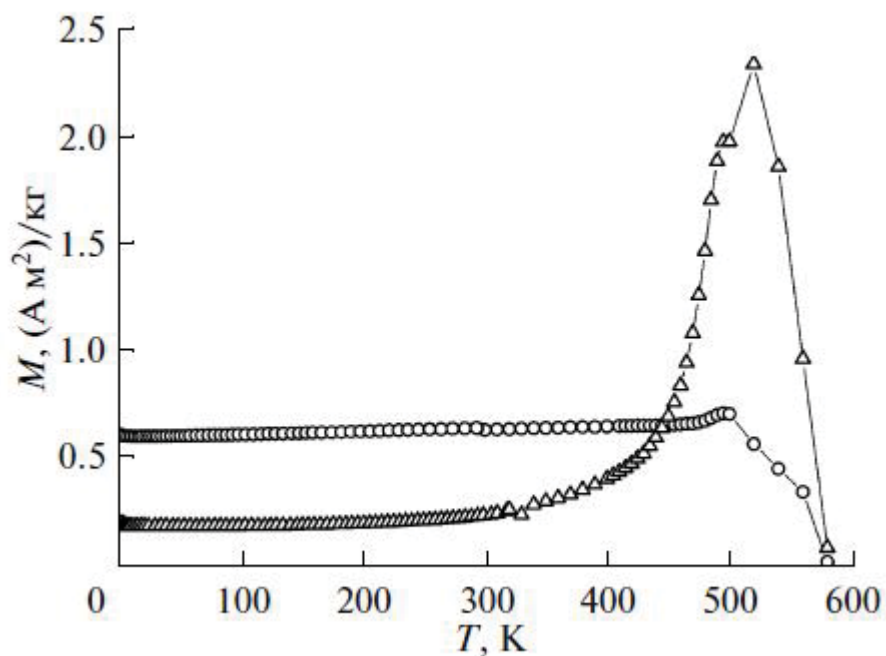


Рис 1. Температурные зависимости намагниченности эвтектической композиции InSb–MnSb ($H = 500$ Э) при приложении магнитного поля поперек (кружки) и вдоль (треугольники) направления игл MnSb.

Работа выполнена под руководством с.н.с, к.х.н. Федорченко И.В.¹

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА АГАС

Малютина Е.М., Кекин П.А.

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

lenamalutina@yandex.ru

Реагентная обработка воды, заключающаяся в дозировании к ней ингибиторов кристаллизации солей, широко распространена для подавления осадкообразования. Чаще всего в качестве ингибиторов используют соли фосфоновых кислот, в число которых входит исследуемый ингибитор марки АГАС.

Опираясь на литературные данные [1], задавались концентрацией исследуемой соли ($\text{CaSO}_4 = 1,495 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³), равной ее растворимости при комнатной температуре и сливали растворы исходных реагентов Na_2SO_4 и CaCl_2 в эквимольных соотношениях, с последующей гомогенизацией объёма фазы:



Концентрацию ионов Ca^{2+} в пересчете на CaSO_4 определяли по стандартной методике комплексонометрическим методом, концентрацию АГАС – методом кислотно-основного титрования с использованием индикатора метиловый оранжевый в пересчёте на первую ступень диссоциации H_3PO_4 . Эксперимент проводили при температуре 25°C (табл.1).

Кривые спонтанного снятия пересыщения CaSO_4 из концентрированных растворов, представленные в виде $C_{\text{CaSO}_4} = f(\tau)$ имеют три участка: период индукции, кристаллизации и выхода на равновесие.

Для растворов без ингибитора с увеличением кратности пересыщения наблюдается сокращение периода индукции и кристаллизации CaSO_4 (опыты 1, 2, 7). В присутствии ингибитора АГАС при одной степени пересыщения (опыты 3-6 и 8-10) выход на равновесие происходил в одно время. Увеличение мольного отношения АГАС: CaSO_4 , в изученном диапазоне, не влияет на время достижения равновесной концентрации, но оказывает влияние на периоды индукции и кристаллизации (табл.1). Так, для опытов 3-6 период индукции увеличился на 26%, а время кристаллизации сократилось на 20,6% по сравнению с опытом 2. Для опытов 8-10 период индукции увеличился на 57,5%, а период кристаллизации сократился на 22,6% относительно опыта 7.

Таблица 1. Влияние степени пересыщения и ингибитора АГАС на растворимость CaSO₄.

| № оп. | [CaSO ₄ ^{нач}] моль/дм ³ | [CaSO ₄ ^{кон}] моль/дм ³ | Соотношение АГАС:CaSO ₄ | τ _{инд.} мин | τ _{крист.} мин | Отклонение от справочной величины, % |
|-------|--|--|------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 0,0299 | 0,01650 | 0 | 251 | 9749 | 13,04 |
| 2 | 0,0598 | 0,01798 | 0 | 100 | 3855 | 20,27 |
| 3 | | 0,01817 | 1:600 | 126 | 3062 | 21,54 |
| 4 | | 0,01845 | 1:200 | 126 | 3062 | 23,41 |
| 5 | | 0,01835 | 1:120 | 126 | 3062 | 22,74 |
| 6 | | 0,01840 | 1:60 | 126 | 3062 | 23,08 |
| 7 | 0,0897 | 0,01838 | 0 | 40 | 1545 | 24,21 |
| 8 | | 0,01973 | 1:600 | 63 | 1196 | 31,97 |
| 9 | | 0,01972 | 1:200 | 63 | 1196 | 31,91 |
| 10 | | 0,01980 | 1:120 | 63 | 1196 | 32,44 |

Выход на равновесие изучаемых растворов (табл.1) происходит раньше, чем достигается значение равновесной концентрации CaSO₄, соответствующее литературным данным [1], при этом с повышением степени пересыщения раствора отклонение от равновесного значения увеличивается, что объясняется увеличением ионной силы, создаваемой NaCl (реакция 1). Введение ингибитора кристаллизации АГАС приводит к еще большему увеличению растворимости, что объясняется ионизацией ортофосфоновых кислот или их солей с образованием ортофосфонатных ионов и их взаимодействием с присутствующими в воде ионами кальция, приводящим к торможению процесса кристаллизации CaSO₄ [2]. Отсутствие влияния соотношения АГАС:CaSO₄ в изученном диапазоне на кристаллизацию CaSO₄ указывает на возможность минимизации ингибирующей добавки, что особенно важно в связи с ужесточением экологических требований.

Литература

1. Химическая энциклопедия. Т.2.- М.: Химия.1990 г.
2. Почиталкина И.А., Михайличенко А.И., Розвезев К.Г. Исследование процесса кристаллизации CaSO₄//Сборник трудов X международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та,2010. – с 328-329.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта №11.519.11.5005 с Министерством образования и науки РФ.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОКСОГИДРАТОВ АМИНОКИСЛОТ

*Медведев А.Г.,^а Чураков А.В.^а, Жубриков А.В.,^а Трипольская Т.А.,^а Лев О.,^б
Новоторцев В.М.,^а Приходченко П.В.^а*

^а Лаборатория магнитных материалов, сектор окислителей ИОНХ РАН

^б Институт прикладной химии, Иерусалимский университет

alexgenmedvedev@gmail.com

Пероксид водорода – эффективный и экологически безопасный окислитель, производится в виде водных растворов, а также твердых форм – пероксосольватов органических и неорганических соединений. Структурным исследованиям пероксида водорода в составе пероксогидратов органических соединений не уделялось должного внимания. Объектами исследования в данной работе являются пероксогидраты аминокислот.

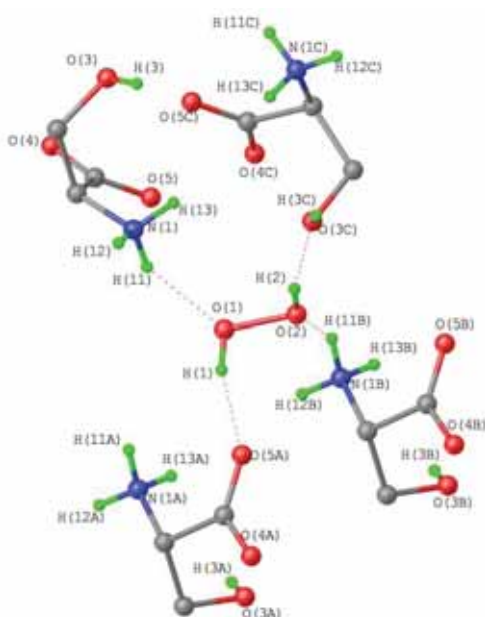


Рис. 1 Кристаллическая структура пероксогидрата L-серина

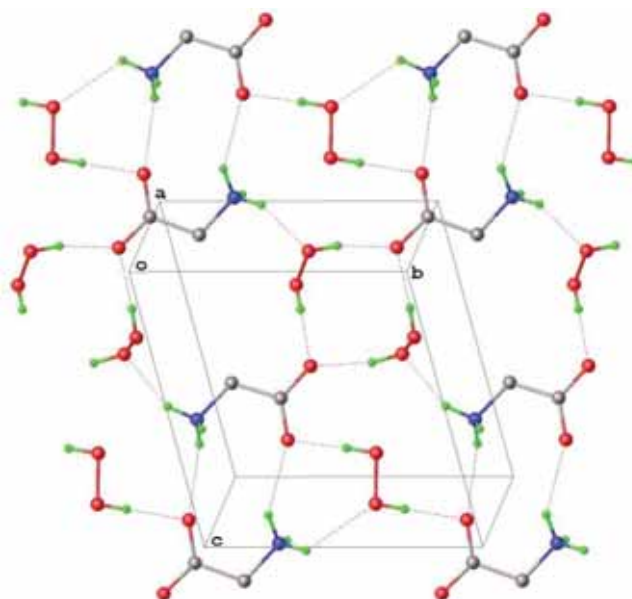


Рис. 2 Кристаллическая структура пероксогидрата глицина

В данной работе представлены данные о девяти пероксогидратах природных аминокислот¹⁻², охарактеризованных методом РСА, выполнен сравнительный анализ параметров водородных связей. В кристаллических пероксогидратах аминокислот молекула пероксида водорода всегда участвует в образовании двух донорных водородных связей (рис. 1,2), количество акцепторных водородных связей изменяется от

0 до 3. В кристаллической структуре пероксигидратов природных аминокислот обнаружены двойные слои. Показано, что донорные водородные связи, образуемые молекулами пероксида водорода в пероксигидратах, значительно сильнее, чем донорные водородные связи, образуемые молекулами воды в гидратах соответствующих аминокислот. Предполагается, что донорные водородные связи пероксида водорода играют определяющую роль в формировании кристаллической структуры пероксигидратов аминокислот.

Для изоструктурных гидрата (серин- H_2O) и пероксигидрата (серин- H_2O_2) L-серина выполнены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) с периодическими граничными условиями. Рассчитаны значения энергий межмолекулярных водородных связей. По данным расчетов, значения энергии донорных водородных связей молекул пероксида водорода превышают значения энергии аналогичных связей для воды³.

Исследуемые соединения могут найти применение в фармацевтической промышленности и медицине, а также для концентрирования пероксида водорода и получения безводных пероксидсодержащих растворов⁴.

Литература:

1. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K., Lev O. *Chem. commun*, 2009, **28**, 4224.
2. Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Churakov A.V., Wolanov Y., Howard J.A.K., Lev O. *CrystEngComm*, 2011, **13**, 2399.
3. M.V. Vener, A.G. Medvedev, A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. *J. Phys. Chem. A*, 2011. **115**. 13657.
4. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotorsev V.M., Prikhodchenko P.V. *Tetrahedon*, 2010, **66**, 5130.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00551), ГК 16.740.11.028 «Нанохимия источников активного кислорода».

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ

*Михайлов А.А.,¹ Сладкевич С.,² Трипольская Т.А.,¹ Лев О.,² Артемов А.В.,¹
Новоторцев В.М.,¹ Приходченко П.В.¹*

¹ Лаборатория магнитных материалов, сектор окислителей ИОНХ РАН

² Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль

³ Московский государственный университет дизайна и технологий

Покрyтия на основе оксидов олова и сурьмы представляют большой научный и практический интерес. Такие характеристики, как прозрачность, полупроводниковые свойства и относительно низкая стоимость обуславливают использование данных соединений в качестве компонентов широкого спектра устройств и материалов. Разработан новый метод формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы на поверхности различных субстратов, который осуществляется из водно-пероксидных основных растворов и заключается в осаждении соответствующего пероксопрекурсора на поверхности субстрата с последующей температурной обработкой. Данный метод позволяет получать покрытие пероксокомплексов олова и сурьмы и их кристаллических оксидов на поверхности оксида графена. Впервые получены наноразмерные пленки пероксоантимоната на поверхности оксида графена. Показано, что кристаллизация оксида сурьмы Sb_6O_{13} на поверхности частиц оксида графена из пероксопрекурсора происходит в условиях просвечивающего электронного микроскопа (высокий вакуум, электронное излучение), а нагревание данного образца в инертных условиях и на воздухе приводит к восстановлению сурьмы (V) в составе покрытия и образованию кристаллических оксида сурьмы (III) и элементарной сурьмы. Композитный материал на основе оксида графена, частицы которого покрыты наноразмерной пленкой оксида сурьмы или олова, представляется перспективным в качестве анодного материала для литий-ионных батарей. Совместное использование пероксопрекурсоров олова и сурьмы позволяют формировать прозрачные проводящие покрытия на поверхности микро и наночастиц мусковита, ниобата лития, каолина, кальцита, сепиолита и силикагеля. Показано, что использование пероксидсодержащих основных растворов позволяет получить прозрачное проводящее покрытие на основе АТО на поверхности различных, в том числе кислотонеустойчивых минералов.

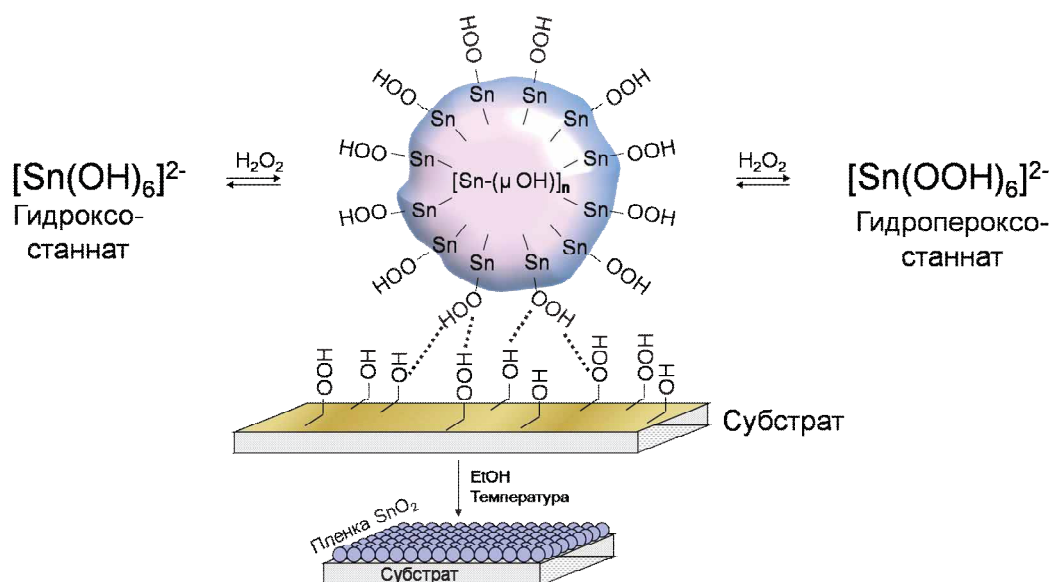


Схема формирования нанопокрyтия АТО на поверхности минерала.

Литература:

1. A.A. Mikhaylov, E.A. Mel'nik, A.V. Churakov, V.M. Novotortsev, J.A.K. Howard, S. Sladkevich, J. Gun, S. Bharathi, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. Synthesis, crystal structure and characterization of alkali metal hydroxoantimonates. // *Inorganica Chimica Acta*. 2011.V.378. P.24 – 29.
2. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. Antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H₂O₂ solutions: a new generic film coating from basic solutions. // *Inorg. Chem*. 2010. V.49. P.9110–9112.
3. A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, O. Lev. Ammonium and caesium carbonate peroxosolvates: supramolecular networks formed by hydrogen bonds. // *Acta Cryst.* (2012). C68. I20-i24.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 11-03-92478, 11-03-00551), Министерством образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0428).

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД КРЕМНИЯ И ОКСИД КРЕМНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Михеев А.Г., Сафронова Е.Ю.

Сектор химии редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН.

miheevalge@gmail.com

В последнее время возрос интерес к ионообменным мембранным материалам, занимающим важнейшее место в современных технологиях. Однако набор коммерчески доступных мембран не отвечает необходимым требованиям. Одним из способов улучшения их свойств является модификация наноразмерными присадками, например, наночастицами гидратированного SiO_2 , внедренными в систему пор и каналов мембраны. Развитием данного метода модификации является изменение донорно-акцепторных свойств поверхности частиц внедренного SiO_2 . Для придания протоноакцепторных свойств целесообразным является привитие на поверхность фрагментов, содержащих аминогруппы.

В данной работе изучены свойства гибридных материалов на основе перфторированной сульфокатионитной мембраны МФ-4СК и гидратированного SiO_2 , как немодифицированного, так и с поверхностью, модифицированной фрагментами, содержащими аминогруппу (3-аминопропил- (\mathbf{R}_1) , 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- (\mathbf{R}_2)).

Исследуемые материалы были получены методом отливки из раствора полимера, содержащего рассчитанное количество прекурсоров для дальнейшего синтеза SiO_2 . Было показано, что максимальной проводимостью характеризуются материалы, содержащие 3 масс.% SiO_2 , поэтому были исследованы мембраны, содержащие именно 3 масс.% SiO_2 с поверхностью, модифицированной 5 и 10 мольн.% (от количества SiO_2) \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 .

Мембраны, содержащие SiO_2 , имеют большее влагосодержание, чем недопированная МФ-4СК; привитие амин-содержащих фрагментов приводит к уменьшению влагосодержания, что можно объяснить тем, что при модификации поверхности SiO_2 объемными азотсодержащими фрагментами размер частиц может несколько увеличиваться, что согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны приводит к вытеснению ими части воды из системы пор и каналов. Проводимость мембран, содержащих 3 масс.% SiO_2 с модифицированной поверхностью,

несмотря на данные ТГА, оказывается выше, чем проводимость исходной мембраны МФ-4СК, и даже выше, чем проводимость мембраны, содержащей немодифицированный SiO_2 . С увеличением молекулярной массы модифицирующей группы проводимость мембран растет. Полученные данные можно объяснить тем, что привитие к поверхности SiO_2 аминогрупп приводит к увеличению количества центров переноса протонов, а именно протонированных аминогрупп, которые также участвуют в процессах ионного транспорта в мембране.

В результате внедрения частиц SiO_2 в матрицу мембраны МФ-4СК величина коэффициентов диффузионной проницаемости увеличивается по сравнению с чистой мембраной МФ-4СК. Диффузионная проницаемость катионообменных мембран лимитируется существенно более медленным переносом анионов. Самая высокая скорость диффузии анионов через мембрану реализуется при содержании допанта 3-5 масс.%, что согласуется с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембран. Таким образом, при введении небольших количеств прекурсора наблюдается небольшое уменьшение селективности переноса катионов, однако при дальнейшем повышении его концентрации в матрице мембраны МФ-4СК селективность переноса катионов повышается. Для мембран, содержащих 3 масс.% SiO_2 с поверхностью, модифицированной 5 мольн.% \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 , величины коэффициентов диффузионной проницаемости несколько уменьшаются относительно тех же величин для мембран, содержащих 3 масс.% немодифицированного SiO_2 , а для 10 мольн.% азотсодержащих фрагментов величины коэффициентов диффузионной проницаемости резко увеличиваются. Для 5 мольн.% азотсодержащих фрагментов определяющую роль играют увеличение размеров частиц SiO_2 и соответствующее уменьшение оставшегося пространства в системе пор и каналов, что и приводит к уменьшению коэффициентов диффузии. При увеличении же концентрации фрагментов с аминогруппой до 10 мольн.% определяющим фактором становится протонирование аминогрупп и, как следствие, уменьшение активности ионов водорода в системе пор и каналов, обладающих высокой поляризующей способностью и затрудняющих диффузию анионов, что приводит к увеличению коэффициентов диффузионной проницаемости.

В рамках данной работы были получены и исследованы свойства гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК и частиц SiO_2 , немодифицированного и с модифицированной поверхностью. Показано, что модификация мембраны МФ-4СК в целом приводит к улучшению ее транспортных свойств.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ «TiO₂-C» ДЛЯ СИНТЕЗА Ti₃SiC₂

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

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов

vitnik68@mail.ru

В настоящее время существует большая потребность в материалах, сочетающих полезные металлические и неметаллические свойства, такие как металлическая пластичность и электропроводность при высокой термостойкости и прочности, присущими керамическим материалам. Одним из наиболее перспективных подобных соединений является карбосилицид титана Ti₃SiC₂, синтез которого с высокой фазовой чистотой затрудняется чрезвычайно узкой областью гомогенности. Решение данной проблемы возможно при условии соблюдения точного соотношения компонентов для исключения или минимизации образования кристаллических примесей.

В качестве компонентов при синтезе карбосилицида титана с использованием золь-гель метода получены высокодисперсные смеси «TiO₂-C» с различным соотношением оксида титана и углерода. Для этого использованы тетрабутоксититан, ацетилацетон и этанольный раствор фенолформальдегидной смолы в качестве источника углерода. При последующем гидролизе полученных растворов с различным соотношением компонентов образованы гели, дальнейшая сушка которых привела к образованию ксерогелей. В результате их термической обработки при 850°C в инертной атмосфере получены высокодисперсные смеси «TiO₂-C» с различным соотношением равномерно распределённых в объёме оксида титана и углерода, заданное содержание последнего в каждой из которых подтверждено методом гравиметрии. Прокаливание данных смесей при пониженном давлении привело к синтезу высокодисперсного карбида титана. Фазовый состав продукта контролировался методом рентгенофазового анализа. При этом определено влияние соотношения оксида титана и углерода на свойства продукта. Полученные высокодисперсные смеси «TiO₂-C» и карбид титана, а также крупнодисперсные порошки SiC, Ti и Si промышленного производства апробированы в качестве реагентов при последующем синтезе карбосилицида титана.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВИХРИ-СКИРМИОНЫ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ BiFeO_3 С УЧЕТОМ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.

Поляков А.Е., Калинин А.Н.

Лаборатория физико-химического анализа оксидов

В настоящее время мультиферроик феррит висмута BiFeO_3 (BFO) (с $T_N = 643^\circ \text{K}$, $T_C = 1103^\circ \text{K}$) успешно применяется в качестве исходной матрицы в устройствах спинтроники, магноники и фотоники [1]. Впервые керамика BFO была синтезирована в 1957 году. «Второе рождение» BFO получил в 2003 г. после обнаружения гигантской поляризации в пленках $\sim 150 \mu\text{K}/\text{cm}^2$. В ряде работ для нанобразцов размером порядка десятков нм был получен дальнейший рост поляризации до $\sim 500 \mu\text{K}/\text{cm}^2$. В связи с этим представляет интерес использовать BFO для создания памяти для следующего поколения ЭВМ. Главные проблемы доменной сегнетоэлектрической памяти - относительно низкая плотность записи и нестабильность свойств рабочей матрицы. В 2004 г. в работе [2] было предложено использовать бистабильные состояния дипольных нановихрей размером ~ 3 нм в качестве элементарных объектов для сверхвысокой плотности записи информации с малым временем цикла запись/чтение ~ 1 псек. Такая плотность записи превышает, достигнутую на магнитных доменах на 4 порядка, на сегнетоэлектрических доменах - на 5 порядков и составляет ~ 10 Тбт/см². Недавно в BFO с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) (с разрешением $\sim 0.5 \text{ \AA}$) были обнаружены спонтанные поляризационные нанодомены с вихревой структурой [3]. Нановихри возникают на границе, разделяющей пленку BFO и подложку TbScO_3 . Затем сегнетоэлектрические вихри, индуцированные электрическим полем на доменных границах были обнаружены в пленках BFO с помощью PFM-спектроскопии [4].

В данной работе выполнен расчет дипольного сегнетоэлектрического вихря (см.Рис.1) с учетом диполь-дипольного взаимодействия. Уравнение Эйлера для нелинейной σ -модели с таким нелокальным взаимодействием имеет вид интегро-дифференциального уравнения:

$$d^2\theta/dr^2 + (1/r) d\theta/dr - (1/r^2) \sin\theta\cos\theta + A \sin\theta \int_0^1 dr' \cos\theta K(r, r') = 0 \quad (1)$$

В (1) θ - полярный угол плоскости “легкой поляризации” с осью отдельного диполя скирмиона (в радианах).

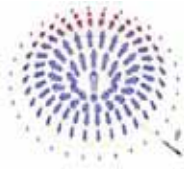


Рис.1

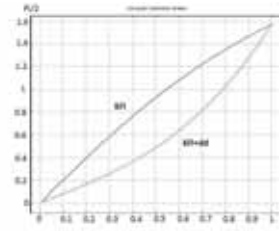


Рис.2

Ядро интегральной части имеет вид:

$$K(r, r') = \int_0^\infty dx [1 - \exp(-px)] J_0(rx) J_0(r'x), \quad p = h/L \quad (2)$$

В (2) $p=0.025$ -толщина нанодиска с вихрем, L – его радиус, J_0 – функция Бесселя 1 рода нулевого порядка, A -геометрическая постоянная. Расчет интегро-дифференциального уравнения (1) был выполнен численно с помощью пакета программ для конечно-разностных вычислений. Результаты расчета приведены на Рис.2, для сравнения приведено известное решение Белавина-Полякова [5] для изотропного случая. Видно, что для “легкоплоскостного” сегнетоэлектрика нелокальное электростатическое диполь-дипольное взаимодействие приводит к делокализации дипольного скирмиона. Т.о., дипольное взаимодействия стабилизирует скирмион, т.к. решение Белавина-Полякова является нестабильным относительно коллапса вихря. Стабилизация скирмионов магнитостатическим диполь-дипольным взаимодействием получена также и для магнитных вихрей. Отметим, что в случае мультифероирика BFO, обладающего гигантской поляризацией имеется также дополнительная возможность управлять полярностью и киральностью вихрей с помощью комбинированного воздействия электрического и магнитного полей. Это важно при создании памяти на сегнетоэлектрических вихрях (VRAM), а также для интеграции в существующие твердотельные технологии, учитывая, что BFO обладает полупроводниковыми свойствами.

Список литературы.

- [1]. *Catalan G., Scott J.S.* Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Adv.Mater.* 2009. V.21. P.2463-2485.
- [2]. *Naumov I., Bellaiche L, Fu H.* Unusual Phase Transitions in Ferroelectric Nanodiscs and Nanorods // *Nature.* 2004. V.432. P.737-740.
- [3]. *Nelson C.T., Winchester B., Zhang Y., et al.* Spontaneous Vortex Nanodomain Arrays at Ferroelectric Heterointerfaces // *NanoLett.* 2011. V.11. P.828-834.
- [4]. *Vasudevan R.K., Chen Y.-C., Tai H.-H., et al.* Exploring Topological Defects in Epitaxial BiFeO₃ Thin Films // *ACS Nano.* 2011. V.5. N 2. P.879-887.
- [5]. *Белавин А.А., Поляков А.М.* Метастабильные состояния двумерного изотропного ферромагнетика // *Письма в ЖЭТФ.* 1975. Т. 22. № 10. С. 503–506.

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ APCVD ИЗ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА

Попов В.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория энергоемких веществ и материалов, сектор сенсорных материалов ИОНХ РАН

popov.chem@gmail.com

Диоксид олова относится к наиболее распространенным материалам полупроводниковых газовых сенсоров. Среди существующих методов синтеза наноструктурированных материалов для газовой сенсорики метод химического парофазного осаждения при атмосферном давлении (APCVD) обладает рядом преимуществ [1]. Наиболее важными для хемосенсорики являются: удобство управления параметрами получаемых пленок, возможность нанесения покрытий на подложки со сложной топографией, высокая чистота получаемого покрытия и возможность получения материала с высокой удельной поверхностью. Низкие температуры синтеза одно из необходимых условий получения наноструктурированных материалов, поэтому координационные соединения олова, переходящие в газовую фазу без термодеструкции при сравнительно низких температурах и при этом имеющие температуру разложения, гораздо меньшую температуры плавления целевого материала, перспективны для синтеза оксида олова через газофазные процессы. Основным фактором, ограничивающим применение метода APCVD, является сравнительно небольшая номенклатура летучих соединений прекурсоров. Координационные соединения, имеющие в своем составе такой полидентатный лиганд как краун-эфир, обладающий большой экранирующей способностью центрального атома, перспективны в качестве прекурсоров диоксида олова с заданной летучестью [2]. Ранее были синтезированы летучие соединения $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$ и $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$ [3,4], которые были апробированы для получения диоксида олова для химических сенсоров методом химического парофазного осаждения с аэрозольным «помощником» (AACVD) [4].

Целью работы являлся синтез летучих координационных соединений олова с краун-эфирами и их использование в APCVD-процессе в качестве прекурсоров тонких пленок наноструктурированного диоксида олова.

Проведен синтез летучих координационных соединений $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K6}$, $[\text{Sn}(18\text{K6})\text{Cl}_4]$, $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 15\text{K5}$. Соединения характеризованы методами ИК-

спекроскопии, элементного С,Н-анализа, рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии и дифференциально-термического анализа.

Методом APCVD на экспериментальной установке получены покрытия диоксида олова различной морфологии при использовании в качестве прекурсоров летучих соединений олова из синтезированного ряда на подложках из полированного кремния и сенсорных подложках-чипах (пластины из оксида алюминия с платиновыми контактами с одной стороны и платиновым нагревателем с другой). Покрытия исследованы методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионного микроанализа и РФА.

По данным АСМ и СЭМ на поверхности подложек получены сплошные покрытия различной морфологии. На рентгенограммах всех полученных образцов присутствуют только рефлексы соответствующие фазам касситерита, кремния (в случае кремниевой подложки), корунда и платины (в случае подложек-чипов).

На экспериментальной установке изучено сопротивление полученных материалов при различных температурах в контролируемой атмосфере (воздух, различные концентрации водорода и монооксида углерода в воздухе). Изменение сопротивления при изменении концентрации аналитов свидетельствует о наличии сенсорных свойств у всех синтезированных материалов.

Список литературы

- 1 Choy K.L., Chemical vapour deposition of coatings, Progress in Materials Science, 2003, Vol. 48, pp 57–170.
- 2 Кузнецов Н. Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов П.А. Попов В.С., Способ получения пленочных покрытий оксида олова на подложках, Патент РФ № 2397572.
- 3 Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Севастьянов В.Г., Попов В.С., Игнатов П.А., Чураков А.В., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т., Сергиенко В.С., Синтез и строение аддуктов тетрахлорида олова с краун-эфиром. Кристаллическая структура. $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K}_6$ и $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 18\text{K}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ж. неорг. химии, 2011, Т. 56, № 4, с. 570 – 578.
- 4 Stoycheva T., Vallejos S., Pavelko R.G., Popov V.S., Sevastyanov V.G., Correig X., Aerosol assisted chemical vapour deposition of SnO_2 thin films for gas sensors application, Chem. Vap. Deposition, 2011, Vol. 17, pp 247-252.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРИЛАМИ

*Резинкова Я.Н.¹, Шишилов О.Н.², Подобедов Р.Е.², Ахмадуллина Н.С.³, Чураков А.В.²,
Ефименко И.А.²*

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова

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

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН

yara613@mail.ru

В последнее время в качестве катализаторов или их прекурсоров в целом ряде промышленных процессов по производству различных органических азотсодержащих соединений всё чаще используются карбоксилаты платиновых металлов и, в частности, палладия. Механизмы этих реакций до сих пор требуют исследования, раскрытие которых возможно лишь с выделением промежуточных продуктов. В связи с этим, особое место занимают так называемые «mediated» процессы, в которых образующийся в реакции новый лиганд остается в координационной сфере металла [1].

Нами было изучено взаимодействие полиядерных карбоксилатных комплексов палладия с органическими нитрилами, и выделены комплексы с координированными палладием продуктами этих реакций.

Взаимодействие родоначальника класса карбоксилатов – ацетата палладия $\text{Pd}_3(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6$ (**1**) с ацетонитрилом в бензоле при повышенной температуре привело к трансформации исходного 3-ядерного циклического комплекса в биядерный $[\text{Pd}(\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4)]_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2$ (**2**) (рис. 1), координационная сфера палладия в котором содержит кроме двух оставшихся мостиковых ацетатных лигандов 1-фенилэтаниминовые лиганды. В соответствии с имеющимися представлениями о механизме таких реакций [2], образование **2** является результатом внутрисферного С-Н-присоединения аренов к нитрилам на матрице комплекса. Из реакций других карбоксилатов палладия с ацетонитрилом в бензоле не удалось выделить идентифицируемых продуктов.

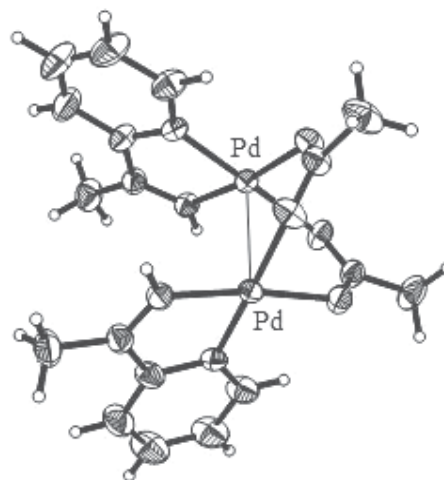


Рисунок 1

Изучено взаимодействие нитрозилкарбоксилатов палладия с донорными заместителями в карбоксилатном лиганде $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (**3**), tertBu (**4**)) с нитрилами в ацетоне. Продуктами этих реакций с ацетонитрилом являются комплексы – представители топологически нового типа карбоксилатных комплексов палладия с 5-ядерным металлоостовом – $\text{Pd}_5(\mu\text{-NO})(\mu\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2)_7(\mu,\mu\text{-N}_2\text{OC}_2\text{Me}_2)$ (**5**) (рис. 2а) и $\text{Pd}_5(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NO}_2)(\mu\text{-tertBuCO}_2)_6(\mu,\mu\text{-N}_2\text{OC}_2\text{Me}_2)$ (**6**) (рис. 2б) с образовавшимся в реакции симметричным хелатомостиковым лигандом $\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{-O-C}(\text{Me})=\text{N}$ – ангидридом ацетимида.

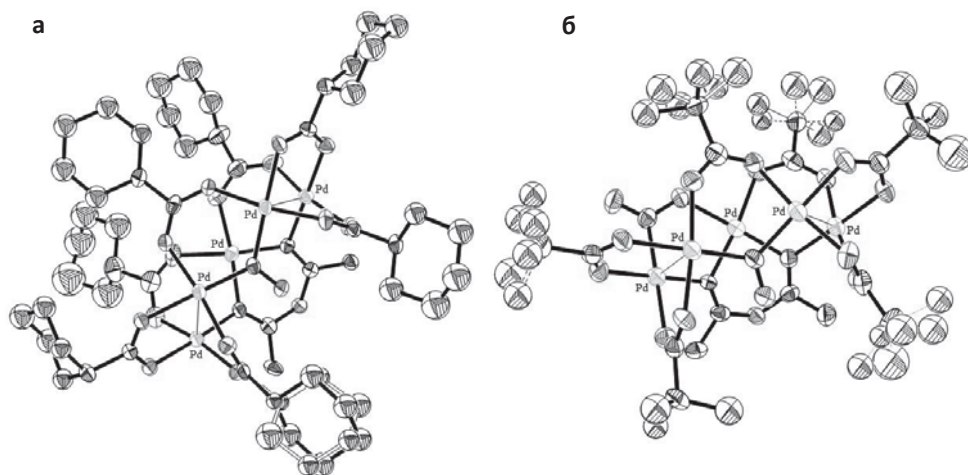


Рисунок 2

Образование такого лиганда является либо результатом конденсации ацетонитрила и амида уксусной кислоты, образующегося в результате гидролиза координированной молекулы ацетонитрила; либо результатом конденсации двух амидогрупп, продуктов первичной реакции гидролиза нитрилов, сопровождающимся элиминированием молекулы воды.

Осуществление реакций **3** и **4** с бензонитрилом, вместо ацетонитрила, в ацетоне приводит к образованию комплекса, содержащего бензонитрил в координированном виде, концевые нитрозильные группы и лиганд, формирование которого является результатом трансформации ацетона.

Следует отметить, что взаимодействие **3** и **4** с акрилонитрилом, в условиях описанных для ацетонитрила и бензонитрила, приводит к восстановлению исходных комплексов до металлического палладия.

Авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента РФ для молодых ученых (№ МК-966.2012.3)

1. Anisimova T.B., Bokach N.A., Luzyanin K.V., Haukka M., Kukushkin V.Yu. // Dalton Trans., **39**, 10790-10798 (2010).

2. C. Zhou and R.C. Larock // J. Am. Chem. Soc., **126**, 2302-2303 (2004).

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD)

Росляков И.В.¹, Баранчиков А.Е.², Иванов В.К.²

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

² Лаборатория химической синергетики, ИОНХ РАН

Метод дифракции обратно рассеянных электронов (*Electron Back-Scattering Diffraction – EBSD*) – это один из наиболее динамично развивающихся и интересных методов, широко используемый в современной химии, материаловедении и металлургии. В настоящее время EBSD входит в базовый набор аналитических средств и методов, непосредственно связанных с растровой электронной микроскопией. Основные задачи, решаемые с помощью данного метода, включают в себя определение локальной кристаллографической ориентации материалов с погрешностью $\sim 1^\circ$, составление карт ориентаций с шагом от 100 нм, а также идентификацию микронных и субмикронных кристаллических фаз. Полученная информация может быть использована для достоверного анализа структуры образца, в том числе для построения распределений зерен по размеру и кристаллографической ориентации с высокой статистикой, анализа структуры и свойств межзеренных границ, определения наличия текстуры в материале и построения функции распределения ориентаций.

В рамках настоящей работы в качестве базовой станции использовался растровый электронный микроскоп *NVision 40* (Carl Zeiss). Метод дифракции обратно рассеянных электронов реализован с использованием системы детектирования *HKL Channel 5* на базе камеры *Nordlys II S* (Oxford Instruments).

В работе проанализированы образцы монокристаллического алюминия, установлена его кристаллографическая ориентация и мозаичность. Анализ поликристаллической железной фольги свидетельствует, что данный материал состоит из зерен произвольной морфологии размером порядка 8 мкм. Кроме того, в образце кроме основной фазы металлического железа в следовых количествах присутствуют зерна примесной фазы аустенита, а также часто встречаются зерна, характеризующиеся наличием двойниковых границ. На примере поликристаллических фольг металлического титана показано влияние рекристаллизационного отжига на размер зерен и текстуру материала.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ДИЗАМЕЩЕННОГО АНИОНА $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})_2\langle(2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8)\rangle]^-$

Сафронова Е.Ф., Полякова И.Н., Кочнев В.К. *, Авдеева В.В.

лаборатория энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН

*Московский Государственный Университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

safronova_kate@mail.ru

В литературе исследовано взаимодействие алифатических карбоновых кислот RCOOH ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) с солями клозо-декаборатного аниона $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ [1]. Было установлено, что в зависимости от времени и температуры синтеза в результате кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения в клозо-декаборатном анионе выделяются моно-, ди-, три- и тетразамещенные производные $\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OCOR})_n$ с экзо-полиэдрической связью В-О. В то же время, на основании теоретических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности в приближении $u\text{B3LYP}$ с базисным набором 6-311G* были предсказаны два пути реакции, приводящие к образованию замещенных производных с различными типами связывания ацетатной группы: концевым и мостиковым.

В настоящей работе подобраны условия селективного выделения энергетически менее выгодного производного $2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3^-$ с мостиковым присоединением ацетатной группы. Это соединение было выделено в виде солей $\text{Cat}(2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3)$ ($\text{Cat}^+ = \text{Ph}_4\text{P}^+$ (1), Ph_4As^+ (2)) при взаимодействии $\text{Cat}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с уксусной кислотой при температуре кипения. Соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Для $\text{Ph}_4\text{P}(2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3)$ (1) методом РСА установлено, что ацетатная группа присоединяется к борному кластеру двумя атомами кислорода, что приводит к понижению заряда замещенного аниона, снижает растворимость соединения и способствует его выведению из реакционной смеси. Расстояния В-О составляют 1.394(17) Å и 1.532(19) Å.

Полученное новое производное 1 исследовали в реакции комплексообразования в присутствии солей свинца. При взаимодействии исследуемого соединения 1 с 2,2'-бипиридилем и нитратом свинца(II) из смеси ацетонитрил/вода были выделены ярко-желтые кристаллы комплекса свинца $[\text{Pb}(\text{bipy})_2][2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]_2$ (3). Согласно данным РСА, катионную часть комплекса образует $[\text{Pb}(\text{bipy})_2]^{2+}$, а в качестве противоиона

выступает кластерный анион бора с двумя заместителями: ОН-группой в положении 2 и ацетатной группой в положении 6. Полученные данные свидетельствуют о легкости функционализации замещенного производного **1** при взаимодействии с *bipy* и $Pb(NO_3)_2$, в то время как аналогичная реакция для 2,7-дизамещенного производного с двумя ацетатными группами $Ph_4P(2,7-B_{10}H_8(OC(O)CH_3)_2)$ не приводит к изменению заместителей: был выделен комплекс $[Pb(bipy)_2][2,7-B_{10}H_8(OC(O)CH_3)_2]$ [1].

Длительный щелочной гидролиз полученных производных **1** и **2** (EtOH/H₂O, $t_{кип}$, 10 часов) привел к аналогичному результату: к функционализации замещенного производного $2,6-B_{10}H_8O_2CCH_3^-$ до аниона $2,6-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)^{2-}$. Строение $Cat(2,6-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3))$ ($Cat^+ = Ph_4P^+$ (**4**), Ph_4As^+ (**5**)) было установлено методом РСА.

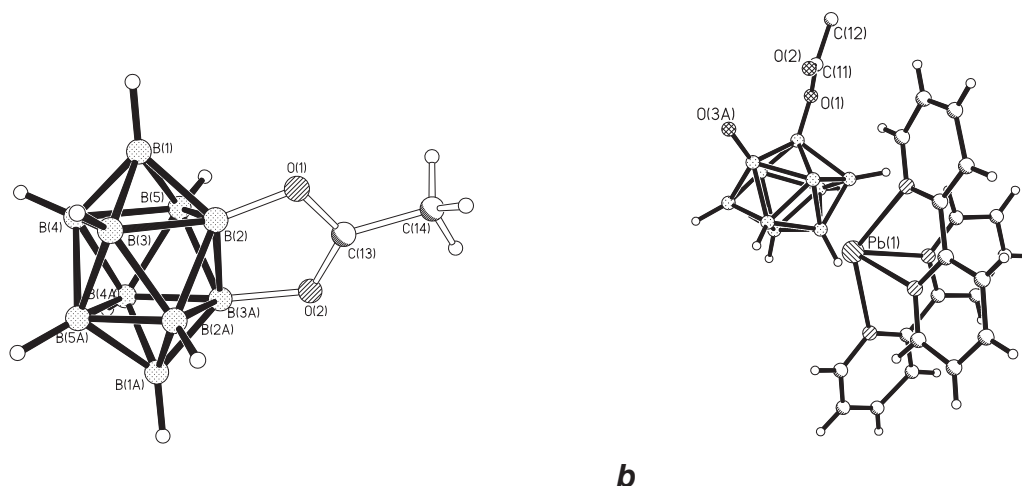


Рис. 1. Строение 2,6-дизамещенного аниона **1** (a) и комплекса свинца **3** (b), установленное методом РСА.

Литература:

[1] Жижин К.Ю., Вовк О.О., Малинина Е.А, Мустяца В.Н., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие декагидро-клозо-декаборатного(2-) аниона с алифатическими карбоновыми кислотами. – Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 9. С. 653 – 658.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ПРОДУКТА ПРИ ЦИТРАТНОМ СИНТЕЗЕ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

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

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

saharoff05@mail.ru

Цирконат лантана является одним из наиболее перспективных тугоплавких оксидов при получении высокотемпературной керамики и композиционных материалов, огнеупорных и антиокислительных покрытий. Цитратный метод позволяет синтезировать данное соединение в высокодисперсном состоянии и с точным соотношением металлов.

В качестве реагентов использовались неорганические соли лантана и циркония, которые растворялись в воде, после чего добавлялась концентрированная азотная кислота и 5%-й водный раствор гидрата аммиака до достижения значения рН около 4. Далее к раствору добавлялась лимонная кислота для образования цитратов лантана и циркония и этиленгликоль. При этом получен раствор, содержащий нитрат аммония, выполняющий функцию окислителя, а также органические компоненты, предотвращающие кристаллизацию компонентов, разделение кристаллических фаз и выполняющие функцию восстановителя при последующей окислительно-восстановительной реакции. Далее раствор упаривался при температуре 200°C до образования вязкой системы. На каждой стадии добавления реагентов химический состав смеси контролировался с помощью ИК-спектроскопии. При последующем её нагревании до температуры около 400°C инициировался самораспространяющийся высокотемпературный синтез с образованием оксидного порошка с развитой поверхностью. Полученный продукт содержал остаточный углерод, очищение от которого проводилось при прокаливании порошка в атмосфере воздуха при температуре 700°C в течение 2 часов.

Продукт охарактеризован методом лазерного масс-спектрального элементного анализа, результаты которого подтверждают заданное соотношение металлов, а также свидетельствуют о суммарном содержании «красящих» примесей до 0,8 ат.%. Результаты рентгенофазового анализа говорят о значительной степени аморфизированности вещества после очистки от остаточного углерода и формировании целевой фазы при дальнейшей термической обработке. Исследование морфологии

поверхности полученного вещества методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о том, что порошок представляет собой плёнки сложной формы с закрытой пористостью и толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров. Термический анализ оксида в потоке воздуха до 1200°C свидетельствует о фазовой стабильности полученного вещества. При этом потеря массы составляет около 6%, что может быть связано с выгоранием остаточного углерода и десорбцией поверхностных газов.

Исследовано влияние соотношения реагентов – лимонной кислоты и этиленгликоля – на процесс синтеза и свойства синтезированного цирконата лантана. При этом в каждом случае получен нанокристаллический продукт, но с различной морфологией, что объясняется влиянием на ход реакции соотношения окислителя и восстановителя. В ходе проведённого эксперимента выявлено оптимальное соотношение реагентов.

При использовании нанокристаллических оксидных порошков для получения высокотемпературных изделий важно учитывать изменение размера частиц на стадии их производства и эксплуатации при повышенных температурах. Для этого проведено исследование по выявлению зависимости размера частиц синтезированного оксида от условий термообработки.

Из порошка цирконата лантана изготовлены таблетки, которые прокаливались на воздухе при температурах 800, 900 и 1000°C в течение 1, 2 и 4 часов. Рентгенофазовый анализ размолотых после термообработки таблеток свидетельствует об увеличении среднего размера кристаллитов при повышении температуры и времени прокаливания. При этом повышение температуры оказывает большее влияние на укрупнение кристаллитов, чем увеличение времени выдержки. Сканирующая электронная микроскопия также подтверждает увеличение размера частиц при увеличении температуры и времени прокаливания (после термообработки при 1000°C в течение 4 часов средний размер частиц составил около 45 нм). Исследование спечённых образцов методом ИК-спектроскопии свидетельствует о структурировании вещества, о чём говорит появляющаяся характеристичная полоса поглощения в области 450-650 см⁻¹.

КАТИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ФОСФАТАХ ЛИТИЯ-ТИТАНА СОСТАВА $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (M=Cr, Fe) СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Свитанько А.И., Новикова С.А.

Сектор химии редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН

svitanko_andrei@mail.ru

Исследование подвижности ионов в неорганических материалах является одной из основных задач химии твёрдого тела и современного материаловедения. Материалы с высокой катионной подвижностью находят применение во многих областях науки и техники. В современных технологиях наиболее часто используются материалы с литиевой проводимостью. Литиевые проводники занимают важнейшее место в разработке компактных источников тока и батарей. Среди наиболее перспективных соединений с проводимостью по ионам лития можно отметить двойные фосфаты со структурой NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$. Гетеровалентное допирование приводит к увеличению ионной проводимости. Целью данной работы являлся синтез допированных фосфатов лития-титана состава $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (M=Cr, Fe) и исследование их ионной проводимости.

Твёрдые растворы указанного состава получали твердофазным и Печини методами синтеза. Конечные продукты были охарактеризованы методами РФА, СЭМ и импедансной спектроскопии.

Проведена оценка границы однофазности твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (M=Cr, Fe). Установлено, что допирование трехвалентным катионом не меняет фазового состава образцов и приводит к увеличению ионной проводимости для степеней замещения $x \leq 0.7$ в случае хрома и $x \leq 0.5$ в случае железа. Дальнейшее увеличение степеней замещения приводит к понижению ионной проводимости. Проведена оценка энергии активации переноса лития и энтальпии дефектообразования в $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Показано, что допирование приводит к уменьшению энергии активации проводимости на низкотемпературном участке.

Исследован размер частиц образцов в зависимости от метода синтеза. Использование твердофазного метода синтеза приводит к формированию кристаллитов размером 1 – 10 мкм, а Печини метода: 300 – 500 нм. Обнаружено, что в низкотемпературной области проводимость образцов, полученных Печини, методом несколько превышает проводимость образцов полученных твердофазным методом, что связано с большим вкладом поверхностных дефектов в общую проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (ГК П 992) и РФФИ 10-03-00887-а.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ИТТРИЙ-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

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

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

В настоящее время существует большая потребность в новых тугоплавких материалах, способных сохранять полезные свойства при повышенных температурах и больших температурных перепадах. Иттрий-стабилизированный оксид циркония $0,08Y_2O_3-0,92ZrO_2$ является одним из наиболее востребованных и перспективных соединений, сохраняющих фазовую стабильность до температуры плавления. При этом синтез данного оксида в нанокристаллическом состоянии значительно расширяет область его применения.

Использование в качестве стартовых реагентов ацетилацетонатов иттрия и циркония позволяет путём контролируемого деструктивного замещения $C_5H_7O_2^-$ -лигандов на OR-группы получать гидролитически активные растворы алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов в необходимом соотношении. Таким способом получены растворы смешаннолигандных координационных соединений с различным соотношением лигандов и определена зависимость их гидролитической активности от степени замещения ацетилацетонатных фрагментов на алкоксо-группы. Стадия гелеобразования является ключевой при получении керамоматричных композиционных материалов с применением метода золь-гель. В результате проведённых исследований появилась возможность получения растворов с заданной гидролитической активностью, которая определяется временем гелеобразования.

Полученные прозрачные гели далее подвергались сушке при $120^\circ C$ с образованием ксерогелей, которые впоследствии исследованы методом термического анализа при прокаливании до $1200^\circ C$ в токе воздуха. В результате синтезирован нанокристаллический иттрий-стабилизированный оксид циркония. Образование целевой кубической фазы и отсутствие кристаллических примесей подтверждено с помощью рентгенофазового анализа. По результатам сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц продукта составил менее 100 нм.

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

*Соловьева А.Ю., Шаляпина А.Я., *Запорожец М.А., **Хохлов Э.М., *Буслаева Е.Ю.,
Фатюшина Е.В.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

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

** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

solov5565@rambler.ru

В настоящее время активно исследуются процессы нанесения на поверхность графена (Г) наночастиц (НЧ) каталитически активных металлов (Pt, Au, Pd и др.) и полупроводниковых оксидов (ZnO, TiO₂, SnO₂ и др.) в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, топливных элементах и др. областях. Кроме того, в целях увеличения плотности энергии электрохимических конденсаторов, многие исследователи обратили внимание на развитие электродных материалов состоящих из углеродных наноструктур и оксидов металлов.

В связи с этим целью данной работы было получение нанокомпозита Г/ZnO, где на поверхности Г будут зафиксированы НЧ ZnO. Выбор остановился на оксиде цинка, так как это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией. Такие нанокомпозиты представляют большой интерес из-за использования как самого графена, так и ZnO в нанoeлектронике, нанофотонике и других областях применения.

Синтез образцов проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО) в изопропанолe используя модификацию метода Хамерса. Затем, на поверхность полученного ГО осаждали НЧ ZnO методом щелочного гидролиза соли цинка в безводной среде, где в качестве прекурсора был использован двухводный ацетат цинка, а в качестве среды - изопропанол. Далее систему ГО/ZnO восстанавливали до Г/ZnO в сверхкритическом флюиде (СКФ). В качестве СКФ использовали изопропанол. Из предыдущих исследований, которые проводились в данной лаборатории, следует, что ZnO не восстанавливается в СКФ, но при этом происходит только укрупнение частиц за счет высокотемпературной обработки.

Для характеристики НЧ использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), фотолюминесценция.

Методом ПЭМ установлено, что полученные образцы содержат наночастицы сферической формы. Средний размер НЧ ZnO в дисперсии ГО/ZnO составил ≈ 6 нм, а в дисперсии Г/ZnO частицы укрупнились до размера ≈ 17 нм.

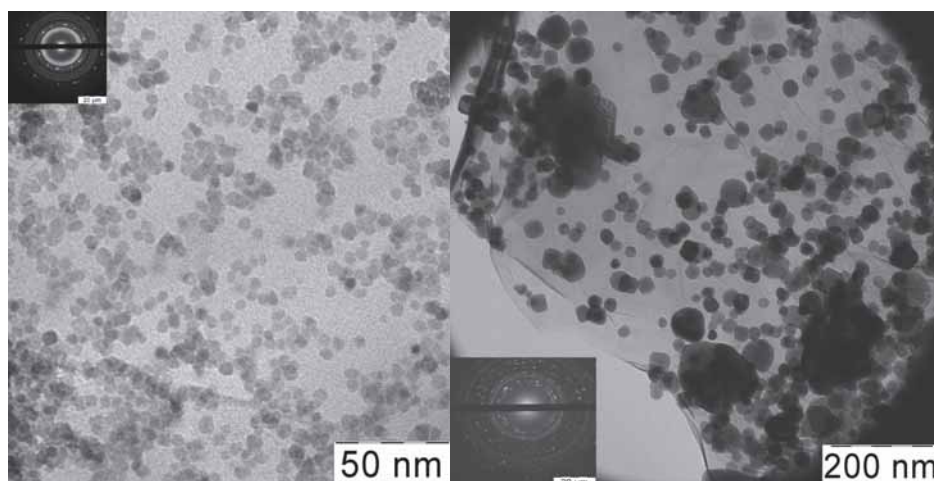


Рис.1 Микрофотографии ПЭМ дисперсий: слева - ГО/ZnO, справа - Г/ZnO

Анализ картин рентгеновской дифракции выявил, наличие двух фаз: ZnO с гексагональной структурой кристаллической решетки – вюрцит и ГО в первом случае, ZnO (структура – вюрцит) и Г – во втором.

В спектре фотолюминесценции образца нанокompозита ГО/ZnO присутствует широкий пик $\approx 560 \pm 50$ нм (зеленый цвет видимой области), соответствующий рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов. В спектре образца нанокompозита Г/ZnO этот пик не наблюдается. Предположительно, это происходит из-за того, что после высокотемпературной обработки, при восстановлении ГО до Г, НЧ ZnO значительно укрупнились, свечение у них ослабло, а восстановленный Г дополнительно экранирует свечение от НЧ ZnO.

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН (зав. лаб., профессор, д.х.н. Губин С.П), при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 12-03-00533-а «Модификация графена наночастицами») и программы Фундаментальных исследований ОХНМ РАН ОХ 2.7 «Композиционные материалы на основе графена».

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СИСТЕМ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Солонина И.А.

Лаборатория химии растворов и водно-солевых систем ИОНХ РАН

solonina@igic.ras.ru

Этиленгликоль (ЭГ) – растворитель, широко применяемый как в химии, так и в технологической практике, особенно как криогенная жидкость, добавки которой к воде сильно понижают температуру замерзания раствора и мешают образованию газовых гидратов. ЭГ – первый представитель ряда диолов, обладает пространственной сеткой водородных связей. Поэтому жидкий ЭГ склонен к переохлаждению и образованию метастабильных фаз. Сильная гигроскопичность этого вещества весьма затрудняет работу с ЭГ и системами на его основе.

В работе изучались фазовые диаграммы систем ЭГ – тетрагидрофуран (ТГФ), ЭГ - 1.4-диоксан (ДО), ЭГ – ацетон (Ац) и ЭГ – диметилсульфоксид (ДМСО).

Термическое поведение образцов исследовалось методом сканирующей калориметрии на установке ITERTECH DSC Q100 в интервале температур $-90^{\circ}\text{C} \div +25^{\circ}\text{C}$ в токе аргона высокой чистоты. Скорость охлаждения составляла $5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, скорость нагрева $3\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$

При более низких температурах измерения проводились только в режиме нагревания на установке Mettler DSC 30 в сканирующем режиме со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $-130^{\circ}\text{C} \div +25^{\circ}\text{C}$ в токе аргона высокой чистоты.

Во всех системах отмечено сильное переохлаждение, стеклообразование, переход стекло – кристалл. В системах ЭГ – ТГФ и ЭГ – Ац в области концентраций от ~ 7 мол% добавляемого неэлектролита возможно жидкофазное расслаивание.

Полученные результаты сравнены с литературными данными по фазовым диаграммам водных систем исследуемых неэлектролитов и с фрагментами этиленгликолевых систем с трет-бутанолом и тетраметилмочевинной. При обсуждении полученных результатов привлекались также наши данные по свойствам жидких этиленгликолевых растворов исследуемых систем.

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМАХ A^{III}-B^{VI}

Тюрин А.В.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

tyurin@igic.ras.ru

Полупроводниковые соединения A^{III}B^{VI} имеют большое практическое значение и находят применение в различных областях техники, в частности, в пьезоэлектронике, детекторах радиационного излучения, солнечных батареях, а также для легирования полупроводников, например, группы A^{IV}B^{VI}. Развитие современного материаловедения диктует необходимость разработки методов управляемого синтеза бинарных соединений с заданным составом, структурой, химическими связями и, как следствие, свойствами. Основой для такого синтеза является информация об условиях равновесия, термодинамических свойствах фаз в соответствующей системе, а также особенностях структуры. К сожалению, теплоемкость и термодинамические свойства фаз в системах In - Te, Ga - Se, Ga - Te, In - Se либо не изучены, либо изучены недостаточно.

Синтез теллуридов и, в большей степени, селенидов осложняется высоким давлением пара халькогена. В связи с этим для получения однофазных образцов в методику их подготовки для изучения теплоемкости был введен ряд усовершенствований. В частности, были уточнены температуры и состав шихты, градиенты температур в зоне роста, скорости протяжки, проводилось управление зародышеобразованием. Образцы для термодинамических исследований изготавливались в виде монокристаллов, что способствовало повышению их однородности.

Для определения теплоемкости соединений группы A^{III}B^{VI} в работе использовалось пять экспериментальных установок: а) вакуумный адиабатический калориметр, сконструированный и изготовленный в ИОНХ РАН; б) автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр производства АОЗТ «Термис» (Менделеево, Моск. обл.), в) установка исследования физических свойств материалов PPMS 9 фирмы Quantum Design, г) дифференциальный сканирующий калориметр DSC-111 SETARAM, д) установка синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter[®] фирмы Netzsch. В конструкцию калориметра и криостата ИОНХ РАН был внесен ряд изменений, которые, в частности, позволили избежать ошибок, вызываемых изменением тепловых констант прибора и значительно упростили смену образцов.

В результате измерения теплоемкости в интервале температур 13-700 К получены монотонно увеличивающиеся кривые без видимых переходов.

Для получения комплекса надежных термодинамических функций InTe, GaSe, Ga₂Se₃, GaTe, Ga₂Te₃, InSe в широком температурном диапазоне был проведен анализ и обработка экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости. Эта задача выполнена с использованием сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО.

При обработке данных низкотемпературной калориметрии соединений A^{III}B^{VI} использовано представление о мультифрактальности ансамбля фононов. При этом характеристическая температура остается строго постоянной, а мультифрактальная (фрактонная) размерность фононного облака является функцией температуры. В результате для всех соединений определена температура Дебая – физическая константа, характеризующая многие свойства твёрдых тел. На основании анализа зависимости фрактонной размерности от температуры определены преимущественные мотивы в структуре соединений, в частности слои для GaSe, GaTe, InSe. В этих структурах отдельные пакеты ...B-A-A-B... связаны между собой силами, близкими к Ван-дер-Ваальсовым. В таких пакетах атомы более электроположительного элемента «А» (Ga, In) образуют 4 связи, из которых одной осуществляется взаимодействие с таким же атомом «А», а тремя оставшимися – с атомом «В». Атомы более электроотрицательного элемента «В» (Se, Te) дают по 3 связи (только с атомами «А»). По мере увеличения различия электроотрицательностей атомов «А» и «В», усиливаются силы, действующие между слоями, что приводит к росту фрактонной размерности.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Усмонов К.П.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Qamariddin83@inbox.ru

Влияние добавок на свойства аммиачной селитры (АС), как правило, рассматривается без достаточного теоретического обоснования, что приводит к эмпирическому освещению явлений без учета современных представлений о строении веществ и структурообразовании в процессе кристаллизации.

В качестве основного компонента образцов был выбран нитрат аммония ГОСТ 22867-77, в качестве модифицирующей добавки - природный бентонит ГОСТ 25795-83 (БТ), в качестве образца сравнения - аммиачная селитра ГОСТ 2-85 марка Б (АС). Выбор бентонита обусловлен его физико-химическими свойствами: щелочной реакцией, высокой температурой плавления, способностью к ионному обмену и доступностью сырья. Количество добавки изменяли в пределах 0,5-20% масс.

С целью изучения механизма действия добавки модифицированные образцы получали сплавлением при $T=170^{\circ}\text{C}$ и сокристаллизацией (введением расчетного количества добавки в раствор АС концентрацией 89,0 % масс. при $T=140^{\circ}\text{C}$ и последующим упариванием до 99,8%), гранулированием пульпы приллированием в воздухе, сушкой гранул при $T=100^{\circ}\text{C}$ до содержания влаги 0,2 %, выделением товарной фракции и ее анализу с помощью физико-химических методов.

С помощью ДТА установлено, что количество и способ введения добавки оказывает существенное влияние на кинетику и механизм полиморфных переходов, $T_{пл}$ и $T_{разл.}$ экспериментальных образцов. Так, с увеличением количества добавки температуры полиморфных переходов, смещаются в область больших значений; температуры плавления и разложения имеют экстремальный характер: $T_{пл.}=165^{\circ}\text{C}$ - минимум, соответствующий 1,5 % добавки, $T_{нач. разл.}=210^{\circ}\text{C}$ - максимум, соответствующий 10,0 % добавки. Разложение образца сравнения и образца, полученного сплавлением, сопровождаются эндоэффектами, а образца, полученного сокристаллизацией – экзоэффектом. Мы предполагаем, что изменение физико-химических свойств экспериментальных образцов объясняется образованием в системе сложных соединений.

Задачей наших исследований являлся анализ фаз бентонита и модифицированных образцов АС, а также структуры полученных образцов.

По результатам РФА, основу добавки бентонита составляет минерал монтмориллонит, соответствующий формуле $(\text{Na}, \text{K})_x(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x < 1$, в составе экспериментальных образцов обнаружены 2 фазы на основе IV модификации нитрата аммония со структурой нитраммита (табл.1). С помощью РСА определены объемы элементарных ячеек образцов (табл. 1), откуда видно, что они увеличиваются в ряду: АС+БТ_(сплав.)-АС-АС+БТ_(сокр.). В экспериментальных образцах концентрация ионов NH_4^+ намного превосходит концентрацию K^+ и Na^+ ; радиусы ионов NH_4^+ и K^+ близки и равны соответственно 0,143 и 0,133 нм ($r_{\text{Na}^+}=0,098$ нм), что, на наш взгляд, создает возможность для ионного обмена, в результате которого возможно образование сложных соединений на основе нитрата аммония ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KNO}_3$); увеличение объема элементарной ячейки в образцах, полученных сокристаллизацией, предположительно, происходит в результате захвата воды в процессе кристаллизации, приводящего к увеличению объема элементарной ячейки.

Таблица 1. Результаты термограмм и рентгенограмм

| Образец | Температура полиморфных переходов, °С | | | | Т пл., °С | Тнач.ра зл, °С | Фазовый состав продукта | Вэл.яч нм ³ |
|---------------------------|---------------------------------------|--------|------|-------|-----------|----------------|-------------------------|------------------------|
| | IV→III | III→II | II→I | IV→II | | | | |
| АС | 43 | 90 | 132 | - | 172 | 209 | IV | 0,1550 |
| АС+БТ _(сокр.) | 56 | 91 | 129 | - | 171 | 212 | IV _{фаза1} | 0,1558 |
| | | | | | | | IV _{фаза2} | 0,1561 |
| АС+БТ _(сплав.) | 53 | 93 | 132 | - | 169 | 211 | IV _{фаза1} | 0,1541 |
| | | | | | | | IV _{фаза2} | 0,1543 |

Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными, согласно которым катионы, ранее адсорбированные на бентоните, вытесняются другими при условии их большей концентрации [1]. Образование твердых растворов возможно в случае, если отклонение значений атомных радиусов не превышает 10-15% [2, 3]. Замещение иона меньшего радиуса на ион большего приводит к увеличению размера элементарной ячейки, при обратном замещении – к ее уменьшению.

Литература

1. Горшков В. С. и др. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.
2. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
3. Ильин А. П. и др. Химия твердого тела. ИГХТУ.: Иваново, 2006. 216 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОПИРИТОВ $A^{II}B^{IV}C^V_2$

Федорченко И.В.

Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения ИОНХ РАН

fedorkin-san@rambler.ru

Интерес к изучению нанокomпозиционных ферромагнетиков обусловлен их высоким потенциалом в качестве новых материалов для спинтроники. Для создания гибридных устройств сочетающих наноэлектронные и спинтронные узлы на одном кристалле, применяемые ферромагнитные материалы должны быть сочетаемы с полупроводниковой основой чипа.

Халькопириты $A^{II}B^{IV}C^V_2$ являются электронными аналогами традиционных полупроводников, наряду с тем, что при замещении катионных подрешёток элементов II и IV группы марганцем образуются нанокластеры ферромагнитных пниктидов — MnC^V с T_C в интервале 280-500К. Исследования фазовых равновесий в системах A-B-C где A - Zn, Cd; B - Si, Ge; C - P, As, Sb, допирование тройных соединений этих систем Mn и анализ работ академика Я.Б. Зельдовича о зародышеобразовании в условиях значительных пересыщений, позволили разработать концепцию синтеза нанокomпозиционных ферромагнетиков (рис. 1, 2).

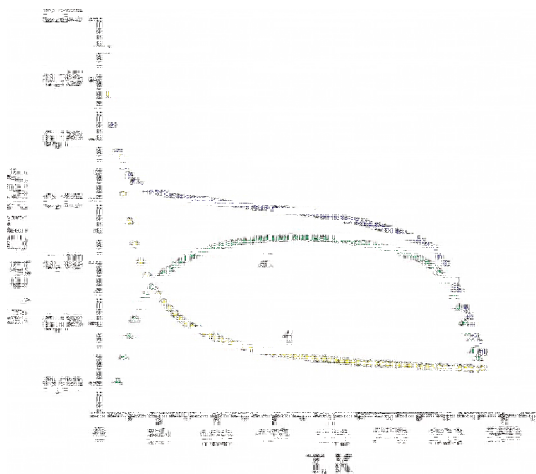


Рис.1 Типичная зависимость намагниченности для суперпарамагнетиков на основе $A^{II}B^{IV}C^V_2<Mn>$. 1-парамагнитная и 2-ферромагнитная составляющая при $H=50$ кЭ.

В таких структурах возможен эффект гигантского магнитного сопротивления (ГМС) возникающий из-за того, что в отсутствие магнитного поля угол между магнитными моментами смежных ферромагнитных нанокластеров может быть любым (случайным). Тогда как в приложенном сильном магнитном поле магнитные моменты гранул выстроены вдоль поля (рис.3).

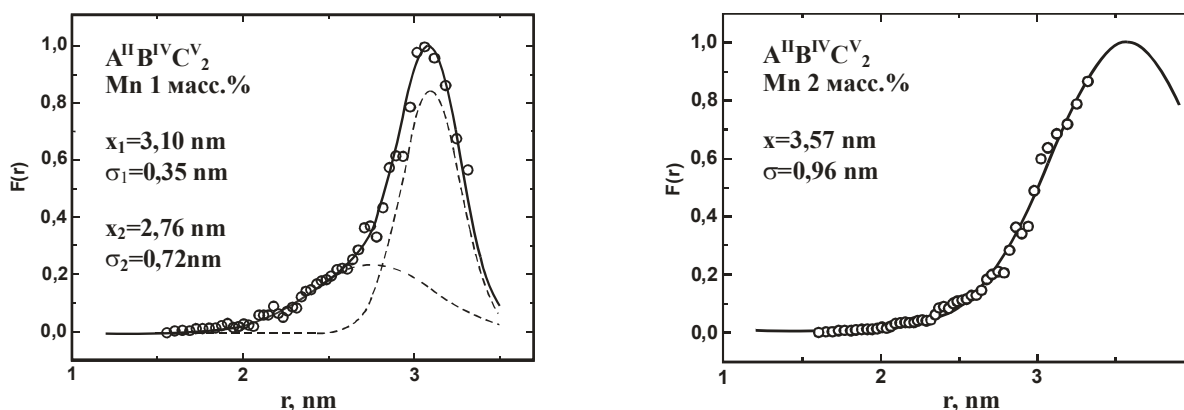
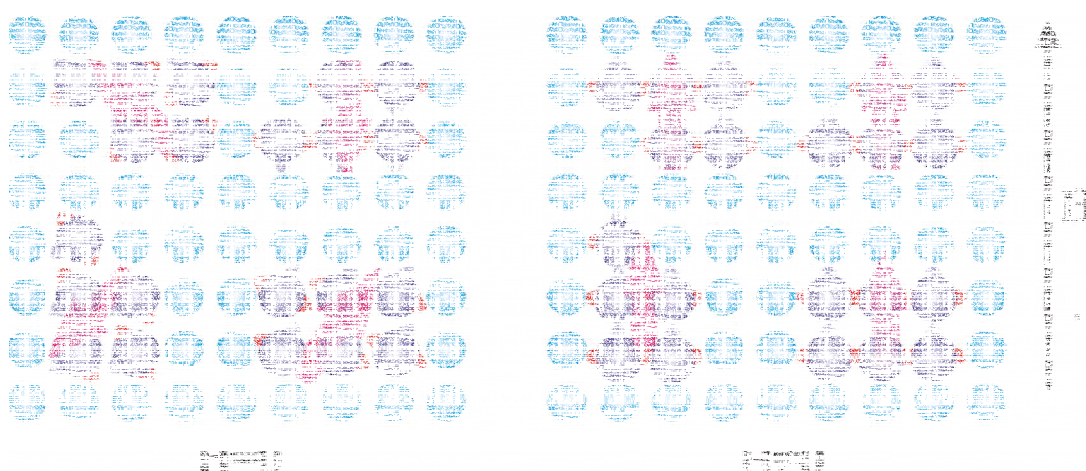


Рис. 2 Зависимость размеров ферромагнитных нанокластеров в нанокомпозитах $A^{II}B^{IV}C^V_2$ от содержания Mn.



$$\frac{R_H}{R_0} \sim n \cdot \frac{(\cos \theta_i)^2}{\cos \theta_{ij}} \cdot H$$

где: R_H - сопротивление в магнитном поле;
 R_0 - сопротивление в отсутствии магнитного поля;
 n - концентрация ферромагнитных нанокластеров;
 θ_i - угол между магнитным моментом и приложенным магнитным полем;
 θ_{ij} - углы магнитных моментов ферромагнитных нанокластеров;
 H - напряженность магнитного поля.

Рис.3 - Схема возникновения эффект ГМС в суперпарамагнетиках

Работа выполнена под руководством зав. сектором, профессора, д.х.н, Маренкина С.Ф.

[1] В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, А.В. Кочура, И.В. Федорченко, Неорган. химия 2010, №11 Т.55, СС.1762-1773

[2] V.M. Novotortsev, A.V. Kochura, S.F. Marenkin, Inorganic materials, 2010, V46, N13, pp.1421-1436

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Чувашова И.Г.¹, Ванецев А.С.^{1,2}

1 –Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

2 – Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

irina.chuvashova@gmail.com

Создание ряда высокотехнологичных устройств (плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективных источников света нового поколения, термолюминесцентных дозиметров и т.д.) предъявляет строгие требования к функциональным характеристикам используемых при этом люминесцентных материалов, включая высокий квантовый выход люминесценции и заданное положение полос поглощения и испускания. Одними из самых перспективных и широко исследуемых люминесцентных материалов-источников красного света, отвечающих вышеперечисленным требованиям, являются активированные ионами Eu^{3+} порошки оксида иттрия и гадолиния ($Y_2O_3:Eu$ и $Gd_2O_3:Eu$). Ранее нами были разработаны методики микроволнового синтеза монодисперсных порошков данных оксидных соединений с частицами сферической формы и среднего размера от 50 до 500 нм.

Следует отметить, что основной переход иона Eu^{3+} является запрещенным и его интенсивность определяется в основном характером и симметрией окружения данного иона в матрице. При этом локальное искажение симметрии зачастую приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. Поэтому в качестве матриц помимо индивидуальных оксидов большой интерес представляют твердые растворы, в которых как раз и возможны локальные искажения структуры.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка простого в технологической реализации и экономичного метода синтеза монодисперсных порошков люминесцентных материалов на основе твердых растворов оксидов иттрия и гадолиния, допированных ионами Eu^{3+} ($Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$, где $x = 0 - 2$), а также исследование зависимости микроморфологии и люминесцентных характеристик данных соединений от соотношения иттрия и гадолиния в твердом растворе.

В результате выполнения работы была создана методика микроволнового синтеза монодисперсных порошков $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$ ($x = 0 - 2$) с частицами сферической размера с использованием методики медленного гидролиза в присутствии мочевины с последующим высокотемпературным отжигом. Было установлено, что средний размер сферических частиц монотонно уменьшается с увеличением доли гадолиния в твердом растворе. При этом ширина распределения частиц по размерам не зависит от состава твердого раствора. Исследовано влияние состава твердого раствора на относительную интенсивность люминесценции синтезируемых порошков $Y_{2-x}Gd_xO_3:Eu$. Показано, что интенсивность люминесценции для твердых растворов с любым соотношением иттрия и гадолиния всегда выше, чем для входящих в него индивидуальных оксидов и наиболее высока для твердых растворов с одинаковым соотношением иттрия и гадолиния.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№12-03-01055-а и 11-02-91152-ГФЕН_а), Программы поддержки фундаментальных исследований Президиума РАН, а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

НОВЫЕ ЛИГАНДЫ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ В ХИМИИ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Шишилов О.Н.¹, Чураков А.В.¹, Подобедов Р.Е.¹, Резинкова Я.Н.², Ефименко И.А.¹

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

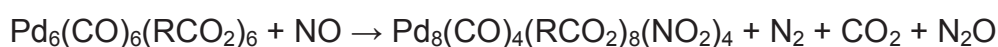
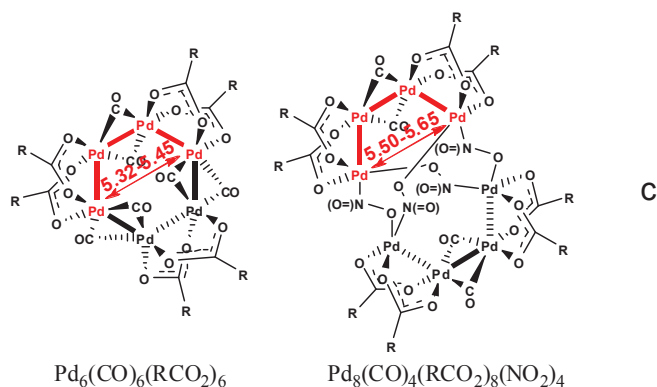
¹ Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова

oshishilov@gmail.com

Химия полиядерных комплексов платиновых металлов – один из основных разделов химии кластеров, имеющий, в том числе, прикладное значение – благодаря высокой каталитической активности этих соединений. Большое внимание при этом уделяется методам направленного формирования их металлоостова и лигандного окружения. Концепция изоlobalьности позволяет на сегодняшний день эффективно конструировать гомо- и гетерометаллические кластеры малой ядерности (до 10-12 атомов), однако её применение для более крупных соединений крайне затруднено. Также приходится учитывать, что далеко не все структурные фрагменты могут быть введены в реакцию в более или менее изолированном виде.

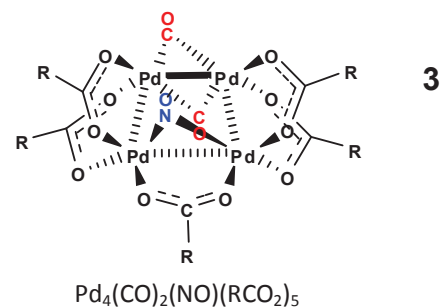
Второй подход, применяемый для крупных полиядерных комплексов, основан на использовании структурных фрагментов, стабильность которых позволяет им сохраняться в ходе превращений исходных соединений. В докладе обсуждается применение указанного подхода к синтезу полиядерных карбоксилатов палладия, а также возможности формирования новых лигандов одновременно с перестройкой металлоостова кластеров.

Так, нами было показано, что взаимодействие карбонилкарбоксилатных кластеров палладия $Pd_6(\mu-CO)_6(\mu-RCO_2)_6$ (**1**) газообразным NO ведет к образованию 8-ядерных кластеров $Pd_8(\mu-CO)_4(\mu-RCO_2)_8(\mu-NO_2)_4$ (**2**), содержащих нитритные лиганды:

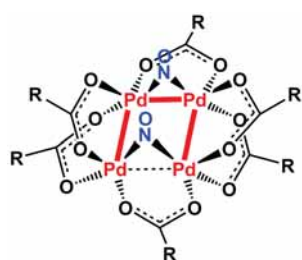
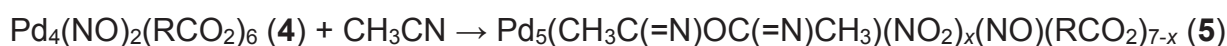


Кластеры **1** и **2** содержат 4-ядерный структурный фрагмент $Pd_4(\mu-CO)_2(\mu-RCO_2)_4$, который также был обнаружен в полученных при взаимодействии комплексов **1** с NO в присутствии избытка соответствующей карбоновой кислоты комплексах $Pd_4(\mu-CO)_2(\mu-NO)$.

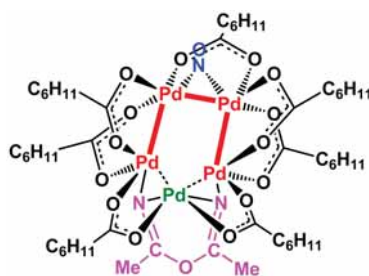
($\mu\text{-RCO}_2$)₅ (**3**), содержащих также нитрозильные группы, координированные по мостиковому типу. Сравнение структурных и спектральных характеристик кластеров **1**, **2** и позволило сделать вывод о низкой чувствительности параметров фрагмента $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_4$ к частичному изменению координационного окружения терминальных атомов палладия, что позволяет рассматривать фрагмент $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_4$ как один из потенциальных строительных блоков карбоксилатных кластеров палладия. Характерной особенностью реакции является формирование нового лиганда – нитрито-группы – непосредственно в ходе превращений полиядерных соединений.



Потенциальный строительный блок, содержащий NO-группы был обнаружен при изучении взаимодействия нитрозилкарбоксилатов палладия с ацетонитрилом:



$\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ (**4**)

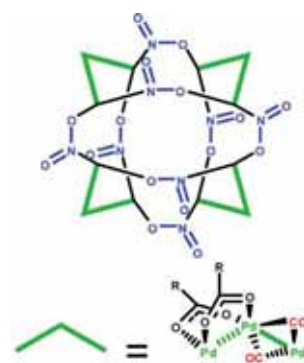


$\text{Pd}_5(\text{L})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)_7$ (**5**)

Структурные и спектральные характеристики фрагмента $\text{Pd}_4(\mu\text{-RCO}_2)_5(\mu\text{-NO})$ близки как в комплексах **4** и **5**, так и в комплексе **3**. Наиболее интересной особенностью данной реакции является образование

ангидрида ацетимида, координированного тремя атомами палладия – нового лиганда в координационной химии карбоксилатных комплексов палладия.

Не только 4-х, но и 3-ядерные металлоцепи могут рассматриваться как «реакционные единицы» в превращения карбоксилатов палладия. Изучение масс-спектров комплексов **1-3** показало, что основной пик в спектре относится к частицам $\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_2$. Поскольку ионизация идет в достаточно жестких условиях, можно полагать, что формированию комплексов, построенных из этих фрагментов, способствует высокая температура или агрессивная среда. Действительно, взаимодействие комплекса **1** с $\text{R} = \text{Pr}$ с NO при повышенной температуре привело к выделению кластера $\text{Pd}_{12}(\mu\text{-CO})_8(\mu\text{-NO}_2)_8(\mu\text{-RCO}_2)_8$ (**6**), построенного из 4 фрагментов $\text{Pd}_3(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_2$.



$\text{Pd}_{12}(\mu\text{-CO})_8(\mu\text{-NO}_2)_8(\mu\text{-RCO}_2)_8$ (**6**)

Авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента РФ для молодых ученых (грант МК-966.2012.3)

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ (II), СОДЕРЖАЩИХ 3d-ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, С N- И O-ОСНОВАНИЯМИ

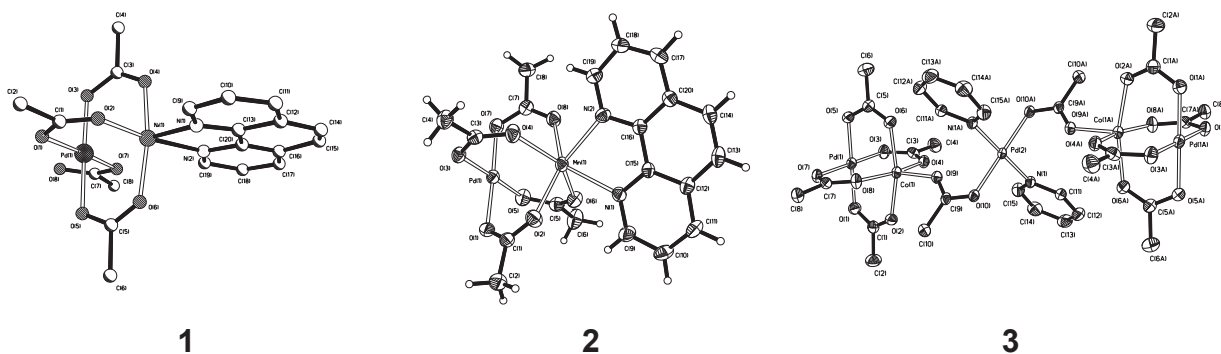
Якушев И.А.

Лаборатория металлокомплексного катализа ИОНХ РАН,

cs68@mail.ru

Изучены химические реакции комплексов-«фонариков» $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}$) с N- и O-основаниями – пиридином (Py), анилином, 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином (Bipy), изопропиловым спиртом, пивалат-анионом. При действии Phен и Bipy получены изоструктурные биядерные комплексы $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_3(\text{OOCMe})\text{M}(\text{Phen})\times 2\text{MeCN}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) (**1**), в которых три из четырех ацетатных мостиков удерживают на коротком расстоянии атомы Pd и M ($\text{Pd}\cdots\text{Zn}$ 2.7004(9); $\text{Pd}\cdots\text{Ni}$ 2.6021(7); $\text{Pd}\cdots\text{Co}$ 2.6952(9) Å); комплекс аналогичного строения также получен в результате реакции с Bipy ($\text{Pd}\cdots\text{Co}$ 2.6748(9) Å).

При взаимодействии комплекса марганца(II) $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OH}_2)$ (**2**) с Phен получен комплекс $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Mn}(\text{Phen})$ (**2**), в котором полностью сохраняется четырехмостиковая карбоксилатная структура «фонарика» с коротким расстоянием Pd–Mn 2.8425(5) Å.



Монодентатные N-доноры (анилин, пиридин) координируются по атому Pd с образованием трехмостиковых фрагментов, дальнейшие превращения которых приводят к пентаядерным комплексам $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ (**3**).

Лигандный обмен ($\text{MeCOO}^- \rightarrow \text{Bu}^t\text{COO}^-$) приводит к гетерометаллическим комплексам 3d-металлов с мостиковыми пивалат-анионами $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4\text{M}^{\text{II}}(\text{HOOCBu}^t)_n$, где ($n = 1-2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Президента РФ (НС-5232.2012.3) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 8 и 24).

1. Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, Ж.В. Доброхотова, В.Н. Икорский, И.П. Столяров, М.Н.Варгафтик, И.И. Моисеев, *Росс. нанотехнологии* **3–4** (2008) 100–114.
2. Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Реакции гетеробиметаллических карбоксилатов палладия (II), содержащих 3d-переходные металлы, с N- и O-основаниями // XXIV Международная конференция по координационной химии, г. Санкт-Петербург, 15-19 июня, 2009, с. 296.
3. Козицына Н. Ю., Варгафтик М. Н., Нефедов С. Е., Якушев И.А., Моисеев И. И. Competition between 3d metals(II) and palladium(II) in the reaction of heterobimetallic complexes $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$ (M = Ni, Co, Mn) with azobenzene // *Inorganic Chemistry Comm.*, 2009, v.12, 454-456.
4. Козицына Н. Ю., Нефедов С. Е., Якушев И.А., Варгафтик М. Н., Моисеев И. И. Гетерометаллические карбоксилаты палладия – от молекулярных комплексов к каталитически активным материалам // IV Семинар «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» 13 – 16 апреля, 2010 г. пос. Листвянка, Иркутской обл., С. 13-14.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

yaprynsev@mail.ru

Использование подходов «мягкой химии» позволяет получать нанокристаллические и высокодисперсные оксидные материалы с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Гибкость указанных подходов связана не только с возможностью варьирования условий проведения синтеза (таких как температура реакционной среды, состав раствора, использование поверхностно-активных веществ и т.п.), но и использованием дополнительных физических воздействий на систему, таких, например, как микроволновая или ультразвуковая обработка. Механизмы протекания реакций при ультразвуковом воздействии (сонохимических реакций) в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативных теорий «горячей точки» и «локальной электризации». С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь в золях и суспензиях аморфных веществ), развиты в значительно меньшей степени.

Целью настоящей работы является установление особенностей формирования гидратированного диоксида циркония условиях мощного ультразвукового воздействия, а также изучение процессов его термического разложения.

В рамках работы были решены следующие задачи:

1. Осаждение гидратированного диоксида циркония при различных рН среды как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него;
2. Термическая обработка полученных ксерогелей;
3. Характеризация полученных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота;
4. Анализ структуры аморфного $ZrO_2 \cdot xH_2O$ методом МУРР (SAXS).

Установлено, что применение ультразвукового воздействия при осаждении гелей гидратированного диоксида циркония приводит к уменьшению количества сорбируемых ионов в гелях ZrO_2 . Удельная площадь поверхности ксерогелей гидратированного

диоксида циркония, полученных в условиях ультразвуковой обработки, значительно превышает аналогичную характеристику контрольных образцов, в особенности в области низких рН среды. Ультразвуковое воздействие способствует увеличению доли метастабильной тетрагональной модификации в продуктах термолиза ксерогелей диоксида циркония, осажденных при значениях рН 5 и 7, что, по-видимому, связано с эффектом размерной стабилизации $t\text{-ZrO}_2$ (это подтверждается результатами оценки размеров ОКР нанокристаллического ZrO_2). Кроме того, использование ультразвукового воздействия в ходе осаждения ксерогелей при рН 9 способствует увеличению скорости фазового перехода из тетрагональной модификации в моноклинную при последующем термолизе ксерогелей.

Предварительный анализ данных SAXS показал, что ультразвуковая обработка приводит к формированию ксерогелей $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, характеризующихся фрактальной размерностью поверхности в диапазоне 2.5-2.6 вне зависимости от рН осаждения (рН 5, 7, 9). В отсутствие ультразвукового воздействия снижение рН осаждения до 6 приводит к уменьшению фрактальной размерности поверхности до $DS \approx 2$.

В ходе термической обработки удельная площадь поверхности продуктов термолиза гидратированного диоксида циркония закономерно уменьшается и при кристаллизации соответствующих оксидов различия между контрольными образцами и образцами «ультразвуковой» серии в значительной степени нивелируются.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№14.740.11.0281).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|----------------|
| Авдеева В.В. | 72 | Голикова О.Л. | 16 |
| Аминов Т.Г. | 42 | Голубенко Д.В. | 19 |
| Андрянова Е.А. | 3 | Губин С.П. | 36, 46 |
| Анкудинова П.В. | 5 | Дербенёв А.В. | 21 , 64 |
| Аронов А.Н. | 7 | Доброхотова Ж.В. | 28, 38 |
| Артемов А.В. | 60 | Долгополова Е.А. | 22 |
| Ахмадуллина Н.С. | 69 | Евстифеев И.С. | 24 |
| Бажина Е.С. | 8 | Егоров Е.Н. | 26 |
| Баранчиков А.Е. | 17, 71, 94 | Егорышева А.В. | 12 |
| Белоусов В.В. | 29 | Еременко И.Л. | 24, 26 |
| Беспалов А.В. | 16 | Ефименко И.А. | 5, 69, 90 |
| Богомяков А.С. | 24, 33 | Ефимов Н.Н. | 8, 24, 28, 33 |
| Брюханова К.И. | 10 | Жарикова Е.Ф. | 28 |
| Буслаева Е.Ю. | 79 | Жижин К.Ю. | 50 |
| Бушева Е.В. | 42 | Жубриков А.В. | 58 |
| Ванецев А.С. | 88 | Загайнов И.В. | 29 |
| Володин В.Д. | 12 | Запорожец М.А. | 79 |
| Волыхов А.А. | 14 | Заузолкова Н.В. | 31 |
| Вотинова Н.А. | 50 | Зорина Е.Н. | 31, 33 |
| Гераськин А.А. | 16 | Иванов В.К. | 17, 71 |
| Гиль Д.О. | 17 | Иванова О.С. | 17 |

| | | | |
|----------------------|------------------------|-----------------------|---------------|
| Ильин А.Б. | 35 | Макаев С.В. | 52 |
| Иони Ю.В. | 36, 46 | Малкерова И.П. | 38 |
| Казак В.О. | 38 | Малышев М.Л. | 54 |
| Калинкин А.Н. | 65 | Малютина Е.М. | 56 |
| Караванова Ю.А. | 19 | Матвеев Е.Ю. | 50 |
| Карпачева М.В. | 40 | Медведев А.Г. | 58 |
| Кекин П.А. | 56 | Минин В.В. | 24, 28 |
| Кецко В.А. | 16 | Михайлов А.А. | 60 |
| Кирдянкин Д.И. | 42 | Михеев А.Г. | 62 |
| Кискин М.А. | 24, 26, 28, 31, 33 | Никифорова Г.Е. | 10 |
| Козерожец И.В. | 44 | Никифорова М.Е. | 8 |
| Козюхин С.А. | 26 | Николаев В.А. | 21, 64 |
| Кочнев В.К. | 72 | Новикова С.А. | 35, 76 |
| Краснова Е.С. | 46 | Новоторцев В.М. | 58, 60 |
| Крутикова А.А. | 48 | Очертянова Л.И. | 28 |
| Кубасов А.С. | 50 | Паренаго О.О. | 48 |
| Кузнецов Н.Т. | 21, 50, 64, 67, 74, 78 | Подобедов Р.Е. | 69, 90 |
| Куцев С.В. | 29 | Покровский О.И. | 48 |
| Лев О. | 58, 60 | Поляков А.Е. | 65 |
| Лермонтов А.С. | 31, 33 | Полякова И.Н. | 72 |
| Лунин В.В. | 48 | Попов В.С. | 67 |
| Любимов С.Е. | 36 | Приходченко П.В. | 58, 60 |

| | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------|------------------|
| Резинкова Я.Н. | 69, 90 | Тиль Н.А..... | 7 |
| Ретивов В.М..... | 50 | Трипольская Т.А..... | 58, 60 |
| Росляков И.В. | 71 | Трусова Е.А. | 29 |
| Рюмин М.А. | 10 | Тюрин А.В. | 82 |
| Сафронова Е.Ф..... | 72 | Усмонов К.П..... | 84 |
| Сафронова Е.Ю..... | 62 | Фатюшина Е.В. | 79 |
| Сахаров К.А. | 74 | Федин М.В..... | 24 |
| Свитанько А.И. | 76 | Федорченко И.В..... | 86 |
| Севастьянов В.Г..... | 21, 64, 67, 74, 78 | Фомина И.Г..... | 38 |
| Сидоров А.А..... | 26 | Хохлов Э.М. | 79 |
| Симоненко Е.П. | 21, 64, 74, 78 | Чувашова И.Г. | 88 |
| Симоненко Н.П. | 21, 64, 74, 78 | Чураков А.В. | 5, 58, 69, 90 |
| Скабицкий И.В. | 40 | Шабунина Г.Г..... | 42 |
| Скориков В.М..... | 12 | Шалапина А.Я..... | 79 |
| Сладкевич С. | 60 | Шелехов Е.В..... | 29 |
| Соколов В.В. | 3 | Шишилов О.Н. | 5, 69, 90 |
| Соловьева А.Ю..... | 79 | Якушев И.А. | 92 |
| Солонина И.А. | 81 | Япрынцев А.Д..... | 94 |
| Тарасов О.М. | 54 | Ярославцев А.Б..... | 19 |