

**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**



**V КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*14 – 17 апреля 2015 года  
г. Москва*

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Москва, 2015 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. К.Ю.Жижин  
д.х.н. В.К. Иванов  
д.х.н. К.С. Гавричев  
академик И.Л. Еременко  
академик Ю.А. Золотов  
академик Н.Т. Кузнецов  
академик А.И. Холькин  
д.т.н. А.А. Вошкин

### *Программный комитет:*

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

**Порядок работы:** Конференция проводится с 14 по 17 апреля 2015 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 14 апреля с 10:00 до 10:45. Открытие конференции будет проходить в конференц-зале ИОНХ РАН (1 этаж). Заседания будут проходить в конференц-зале ИОНХ РАН, в 217 аудитории (2 этаж) и в малой учебной аудитории (этаж А) в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 14 и 15 апреля в холле 1 этажа ИОНХ РАН.

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

# КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ , $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ И $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Fe, Co И Ni С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

*Авдеева В.В.*<sup>1</sup>, *Полякова И.Н.*<sup>1</sup>, *Вологжанина А.В.*<sup>2</sup>, *Гоева Л.В.*<sup>1</sup>, *Малинина Е.А.*<sup>1</sup>,  
*Кузнецов Н.Т.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН

avdeeva.varvara@mail.ru

В литературе описан ряд комплексов никеля(II) и кобальта(II) с лигандами *Віру* и *Phen* общей формулы  $[ML_3][B_nH_n]$  ( $M = Co, Ni$ ;  $n = 10, 12$ ), строение которых установлено косвенными методами. Принимая во внимание способность кластерных анионов бора образовывать комплексы меди(I), меди(I,II) и меди(II) в зависимости от условия реакций, интересно было с одной стороны, подтвердить строение описанных ранее комплексов, а с другой – установить, можно ли синтезировать другие соединения, отличные от  $[ML_3][B_nH_n]$ .

Для этого были исследованы реакции комплексообразования металлов триады железа с кластерными анионами бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в присутствии органических N-донорных лигандов, в том числе в условиях протекания окислительно-восстановительных реакций. Реакции проводили по схеме:  $M^{2+}/M^{3+} + Cat_2[B_nX_n] + L$  ( $X = H, Cl$ ;  $n = 10, 12$ ;  $M = Fe, Co, Ni$ ;  $L = Віру, Phen, DAB, BPA$ ). Показано, что все металлы с указанными кластерными анионами бора образуют *трис*-хелатные комплексы общей формулы  $[ML_3][B_nX_n]$ . Между тем, соотношение реагентов, растворитель, природа металла и реакционная способность борного кластера влияют на состав и строение образующихся комплексов. Полученные соединения охарактеризованы ИК- и <sup>11</sup>B ЯМР-спектроскопией, элементным анализом и РСА.

Так, проведение реакции из солей железа(II) и железа(III) для анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  привело к получению исключительно комплексов железа(II)  $[FeL_3][B_nH_n]$  ( $L = Віру, Phen$ ;  $n = 10, 12$ ), происходило восстановление железа(III) из-за восстановительной активности борных кластеров и стабильности катионного комплекса  $[FeL_3]^{2+}$ . В качестве побочного продукта в незначительных количествах в случае протекания реакции между  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Cat_2[B_nH_n]$  и  $L$  в ДМФА образуется комплекс с мостиковой карбонатной группой  $[L_2Fe-CO_3-FeL_2][B_nH_n]$  ( $n = 10, 12$ ).

В случае кобальта исследовалась реакция с различным содержанием phen в реакционном растворе. При трехкратном избытке Phen получены комплексы  $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{An}]$  ( $\text{An} = [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ), при двухкратном – для  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  ввиду его большего размера и веса относительно других кластеров выделен биядерный комплекс кобальта(II)  $[(\text{Phen})_2\text{Co}-(\mu\text{-Cl})_2\text{-Co}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ , а для наименее реакционно-способного *клозо*-додекаборатного аниона удалось стабилизировать кобальт в степени окисления(III) и выделить комплекс  $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}][\text{NO}_3]$  при введение в реакционный раствор соли церия(IV). При эквимольном соотношении  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Cat}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  и phen из ДМФА селективно образуется замещенное производное *клозо*-декаборатного аниона  $[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}]$ .

В случае никеля изменение соотношения реагентов в реакционном растворе не приводило к изменению координационной сферы никеля(II), которая определялась природой лиганда. Выделены комплексы  $[\text{NiL}_3][\text{B}_n\text{H}_n]$  ( $\text{L} = \text{Vipy}$ , Phen;  $n = 10, 12$ ) и  $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_n\text{H}_n]$  ( $\text{L} = \text{BPA}$ , DAB;  $n = 10, 12$ ). Снижение содержания лиганда в реакционном растворе не изменяло окружения никеля. В случае phen была выделена смешанная соль  $\text{Cat}_2[\text{NiL}_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$ .

Введение окислителя, солей церия(IV), к раствору  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  привело к димеризации *клозо*-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  с образованием димерного аниона  $[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ , тогда как никель остается в своей степени окисления +2. Из реакционного раствора выделен комплекс  $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ .

Таким образом, в работе обобщены данные, полученные при изучении реакций комплексообразования металлов триады железа с азагетероциклическими лигандами и кластерными анионами бора. Описан синтез и строение трис-хелатных комплексов  $[\text{ML}_3][\text{B}_n\text{H}_n]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ , Co, Ni;  $n = 10, 12$ ) и показано, что в зависимости от условий реакции могут быть получены другие соединения, образование которых обусловлено природой лигандов, кластерных анионов бора и металлов. Так, для *клозо*-декаборатного аниона был получен продукт  $[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}]$ , который представляет собой замещенное производное *клозо*-декаборатного аниона. Для *клозо*-додекаборатного аниона ввиду его низкой реакционной способности удалось получить комплекс кобальта(III)  $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}][\text{NO}_3]$ . Для аниона  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$  выделен биядерный комплекс кобальта(II)  $[(\text{Phen})_2\text{Co}-(\mu\text{-Cl})_2\text{-Co}(\text{Phen})_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ .

# ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ VI(III): НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И НОВЫЕ СВОЙСТВА

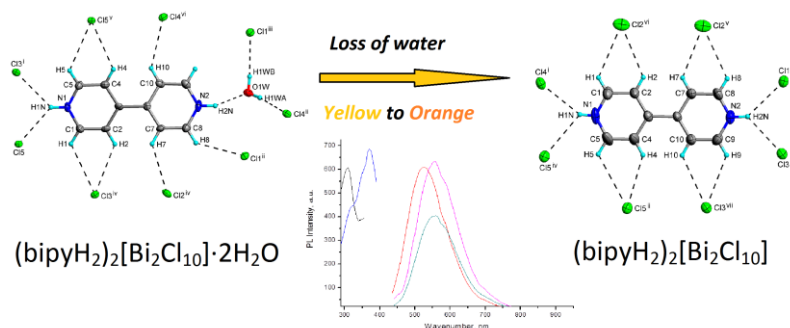
Адонин С.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

adonin@niic.nsc.ru

Полиядерные галогенидные комплексы постпереходных металлов привлекают внимание химиков-неоргаников на протяжении более чем 100 лет. В последнее время интерес обусловлен, в первую очередь, многообразием привлекательных физических свойств, которыми обладают соединения данного типа, содержащие различные ароматические катионы: люминесценция [1], фотохромизм [2], полупроводниковые свойства [3] и др. Несмотря на заметный рост числа публикаций по данной тематике, можно утверждать, что данная область до сих пор является недостаточно изученной и ее потенциал весьма значителен.

В данной работе нами был выполнен синтез, структурная характеристика и изучение свойств ряда галогенидных комплексов VI(III), полученных по общей схеме “NN + ViX<sub>3</sub> + 2M НХ”, где NN – двухосновные азотсодержащие гетероциклические соединения, X = Cl, Br. Для N,N = 4,4-bipy, X = Cl образуется биядерный комплекс (H<sub>2</sub>bipy)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**1**), при выдерживании на воздухе постепенно теряющий сольватные молекулы воды с образованием (H<sub>2</sub>bipy)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] (**1an**). При этом происходит заметное изменение люминесцентных свойств (максимум эмиссии сольвата 530 нм (**1**) и 560 нм (**1an**)) [4]. Процесс десольватации является необратимым.



В случае бромидного комплекса в аналогичных условиях изначально образуется несольватированный (H<sub>2</sub>bipy)<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>Br<sub>10</sub>] (**2**), не проявляющий люминесцентных свойств при

комнатной температуре, однако при охлаждении до 77К наблюдается люминесценция с максимумом эмиссии 580 нм. Аналогичным образом существенно (до 5х) при 77К увеличивается интенсивность в случае **1an** [2].

В случае N,N = 1,2-бис(пиридил)этан (bpe) были получены комплексы  $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}] \cdot 2H_2O$  (X = Cl, Br) (**3,4**) В обоих случаях могут быть получены безводные  $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}]$  (**3an, 4an**), однако важной особенностью является обратимость десольватации. Максимум люминесценции **3, 4** и **4an** – 360 нм, **3an** - 395 нм; в обоих случаях десольватация ведет к резкому увеличению интенсивности и квантового выхода (17% и 16% vs 7 и 5%) [5]. В случае N,N = 1,2-бис(пиридил)этилен также были получены биядерные комплексы  $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}]$  (**5, 6**), однако в данном случае сольваты не образуются изначально. Люминесцентные свойства данных соединений находятся в процессе изучения. Соединения **1-6** охарактеризованы методом РСА.

Данная работа поддержана грантом РНФ14-23-00013

1. O. Toma, N. Mercier, N. Botta, Eur. J. Inorg. Chem. 2013,1113
2. G. Xu, G.-C. Guo, M.-S. Wang, Z.-J. Zhang et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3249
3. L.-M. Wu, X.-T. Wu, L. Chen, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2787
4. S.A. Adonin, M.N. Sokolov, M.E. Rakhmanova et al., Inorg. Chem. Commun. 2015, 54, 89
5. S.A. Adonin, M.N. Sokolov, M.E. Rakhmanova et al., неопубликованные результаты

# МАГНИТНЫЕ КОЛЛОИДЫ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ

*Анохин Е.О.<sup>1</sup>, Трусов Л.А.<sup>1</sup>, Васильев А.В.<sup>2</sup>, Зыкин М.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Факультет Наук о Материалах МГУ, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ, Москва, Россия

anokhin.evgeny@gmail.com

Наночастицы гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  имеют сильно анизотропную пластинчатую форму и характеризуются сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента. Кроме того, гексаферриты отличаются высокой химической и термической стабильностью, что особенно важно для материалов с размерами частиц в нанометровом диапазоне. Использование магнитных жидкостей на основе таких частиц перспективно в медицине для направленной доставки лекарств, гипертермии опухолей и МРТ-диагностики, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

Стабильные коллоидные растворы наночастиц гексаферрита стронция были получены методом растворения стеклокерамического прекурсора, полученного термостратификацией в различных условиях стекол состава  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-B}_2\text{O}_3$ .

Согласно данным ПЭМ, коллоидные частицы представляют собой пластинки толщиной 5-10 нм и диаметром 30-100 нм в зависимости от образца. РФА показал, что частицы обладают структурой замещённого гексаферрита стронция. Измерения магнитных данных высушенных частиц показали, что частицы являются магнитотвёрдыми с коэрцитивной силой 2800-5600 Э и намагниченностью насыщения 45-60 э.м.е./г.

Стабильность водных коллоидных растворов гексаферрита стронция исследована методом динамического светорассеивания в зависимости от кислотности и ионной силы среды. Обнаружено, что коллоидные растворы стабильны в диапазоне  $\text{pH} = 1.5\text{--}5$  и концентрации однозарядного электролита до 50 ммоль/л (NaCl).

Поскольку частицы обладают постоянным магнитным моментом, коллоидные растворы чувствительны к наличию внешнего магнитного поля. Так 50% и 95% от величины намагниченности насыщения достигаются при полях 5 и 150 Э соответственно. Поворот

анизотропных частиц вслед за внешним магнитным полем приводит к появлению магнитооптического эффекта – зависимости оптического пропускания от направления магнитного поля. Различие оптического пропускания наблюдается в области малых полей вплоть до 4 Э. В переменных магнитных полях магнитооптический эффект наблюдается вплоть до частот величиной 1 кГц.

На основе данных растворов получены анизотропные покрытия наночастиц гексаферрита. При использовании матрицы анодного оксида алюминия в качестве темплата получены наноструктуры, представляющие собой магнитно анизотропные квазиодномерные стержни.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31598.



# ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОМ

Анюшин А.В. <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

anjushin@niic.nsc.ru

Кластерные и полиядерные комплексные соединения являются важными классами неорганических соединений. Наличие флуоресцентных, окислительно-восстановительных и других свойств позволяет найти применение подобным соединениям в различных областях прикладной деятельности. Однако низкая растворимость полиядерных комплексов в водных средах является одной из серьезных проблем для практического применения последних. Это во многом связано с тем, что в большинстве случаев полиядерные комплексы координированы гидрофобными органическими лигандами, например, такими как бифункциональные лиганды на основе аминокосфинов (P-N лиганды), которые хемилабильны, легко, но обратимо, декоординируются по связи металл-азот, что влияет на каталитическую активность известных кластерных систем. Другой группой способных влиять на каталитическую активность гидрофобных лигандов являются полипиридины, обладающие электрохимической активностью. Целью работы являлся поиск путей синтеза новых халькогенидных кластерных и полиядерных соединений металлов 6-10 групп: гомо- и гетеролигандных комплексов с ТНР и другими лигандами (P-N лиганды, полипиридины).

Разработаны методики синтеза сульфидных кластеров металлов 8-10 групп с трис(гидроксиметил)фосфином. Обнаружен первый пример конденсации ТНР в полиядерном комплексе с образованием бидентатного лиганда  $(\text{HOCH}_2)_2\text{PCH}_2\text{OP}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Впервые найден способ получения ацильных производных ацилированием координированного ТНР без разрушения металл-сульфидного остова. Установлены параметры переходного состояния комплекса взаимодействия ТНР с  $\text{Cd}^{2+}$ . Получены и охарактеризованы три координационных полимера на основе  $\text{Cd}^{2+}$  и продуктов окисления ТНР. Оценена донорная способность ТНР в сравнении с  $\text{PMe}_3$  и  $\text{PPh}_3$ . Также получены гетеролигандные комплексы на основе кластерных ядер  $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$  с ТНР. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-31080.

# КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ, СТИМУЛИРУЕМАЯ СВЧ – ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Арапова О.В., Константинов Г.И., Чистяков А.В., Передерий М.А., Цодиков М.В.*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

arapova@ips.ac.ru

Получение водорода относится к числу приоритетных задач современной энергетической отрасли и индустрии основного органического синтеза. Особенно в настоящее время развиваются процессы по получению сверхчистого водорода для топливных элементов. Одним из путей получения водорода является превращение органических субстратов при СВЧ - стимулировании. Этот способ прост в аппаратном оформлении, позволяет значительно увеличить энергоэффективность процесса, селективность действия, интенсифицировать нефтехимические процессы и традиционные процессы органического синтеза

Реакции различных материалов в СВЧ – поле протекают по разному, следует отметить, что не все материалы поддаются микроволновому нагреву. Известно, что уровень поглощения материалом СВЧ - излучения характеризуется так называемыми диэлектрическими потерями, которые оцениваются тангенсом угла диэлектрических потерь:

$$\text{Lost tangent, } \text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon', (1)$$

где  $\epsilon'$  – относительная диэлектрическая проницаемость – действительная величина, характеризующая способность к проникновению СВЧ в материал;  $\epsilon''$  – мнимая величина, характеризующая фактор потерь (рассеяние СВЧ в материале).

В ходе предварительных экспериментов были апробированы ряд сорбентов и выделены наиболее перспективные, обладающие наиболее высоким коэффициентом поглощения СВЧ - энергии. Значение тангенса угла диэлектрических потерь которых на несколько порядков превышает этот показатель при облучении многих других органических субстратов и углеродных сорбентов, что обеспечивает стимулирование образования нестационарных пробоев в порах сорбентов, выступающих в роли псевдоконденсаторов, приводящих к образованию плазмы.

В рамках настоящей работы изучался процесс конверсии тяжелых нефтяных остатков, смеси углеводородов C1-C4, моделирующих состав попутного нефтяного газа и метана в водород под воздействием СВЧ – излучения и в присутствии углеродных поглотителей электромагнитных волн.

В ходе работы по деструкции тяжелых нефтяных остатков было показано, что на всех используемых сорбентах выход водорода составляет практически 50%. Для сопоставления выходов продуктов был проведен сравнительный эксперимент на установке конвективного нагрева, который показал, что в продуктах при СВЧ - облучении преимущественно образуется H<sub>2</sub>, а при конвективном нагреве CH<sub>4</sub>. Это говорит о том, что при СВЧ - нагреве происходит разрыв C-H связи, а при конвективном - C-C.

Была предпринята попытка по превращению метана в условиях СВЧ - стимулирования. Эксперименты были проведены при различных концентрациях метана в смеси с аргоном.

Особого внимания заслуживает тот факт, что нам удалось превысить равновесную степень конверсии метана при температуре 700 °С и объемной скорости подачи смеси 10 об.% CH<sub>4</sub> и 90 об.% Ar, что связано с наличием горячих точек (локальных перегревов) в порах сорбента.

Изучено влияние объемной скорости подачи газовой смеси в реакционную зону. С целью изучения стабильности системы был проведен длительный опыт в течение 1 часа непрерывной работы, на протяжении которого значение конверсии метана остается практически неизменной, что говорит о стабильности пористого поглотителя.

Определен ресурс работы углеродных сорбентов поглощающих СВЧ - излучение в процессах конверсии тяжелых нефтяных остатков и метана. Показана возможность частичного восстановления активности углеродных сорбентов путем их регенерации диоксидом углерода под воздействием СВЧ - излучения.

Применение изучаемого способа получения водорода под воздействием СВЧ - излучения позволит использовать широкий спектр углеводородного сырья, не требующего дополнительных дорогостоящих стадий сероочистки, и позволит получать водород без примесей оксидов углерода.

# ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

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

Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем  
ИХР РАН, г. Иваново

AfanasyevDmitry-A@yandex.ru

В течении последнего десятилетия все больше внимания уделяется экологии, здоровью человека и получению возобновляемых видов энергии, микроэлектронике. Одним из значимых материалов данной области исследований является наноматериал диоксид титана. Основным его недостатком является способность поглощать лишь 5% солнечного света, но имеется возможность повысить фотокаталитическую активность материала, путем его допирования оксидами переходных металлов, а именно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Модифицированные материалы проявляют высокую фотокаталитическую активность вследствие особенностей структуры и электронного строения, что делает их перспективными при создании оптоэлектроники, фотокатализаторов, а так же для элементов фотовольтаических ячеек. В связи с этим имеется большой интерес к поиску и разработке оптимальных методов получения данных систем. Наиболее активно изучаемым направлением является изучение фотокаталитических свойств данных материалов.

В данной работе было проведено сравнение эффективности золь-гель метода и золь-гель синтеза с микроволновой обработкой в процессе синтеза, для получения  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , а так же оценка фотокаталитическую активность материалов, формирующихся в процессе мягкого синтеза. Синтез  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  осуществляли при взаимодействии наночастиц диоксида титана, полученных пептизацией в 0,1М растворе азотной кислоты с золей гематита в воде при температуре 80°C и интенсивном перемешивании в ультразвуковой ванне. При смешении золь соблюдали стехиометрию по концентрации соответствующих ионов ( $\text{Fe} / \text{Ti} = 1:1$  и  $2:1$ ). При этом наблюдалось образование черного и темно-коричневого осадков, переходящих в стабильные золи.

Физико-химические свойства полученных образцов были исследованы при помощи рентгенофазового анализа, электронной микроскопии низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии, методами динамического светорассеяния. В кварцевой термостатируемой ячейке были проведены измерения фотокаталитической деструкции органического красителя – родамина Б в суспензиях порошков полученных материалов при облучении ультрафиолетовым светом.

Работа выполнена при поддержке Грантом РФФИ 14-03-00502

# СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ti-Al-C В ЗАЩИТНОЙ СРЕДЕ

*Бажин П.М., Столин А.М.*

Лаборатория пластического деформирования материалов ФГБУН ИСМАН

olimp@ism.ac.ru

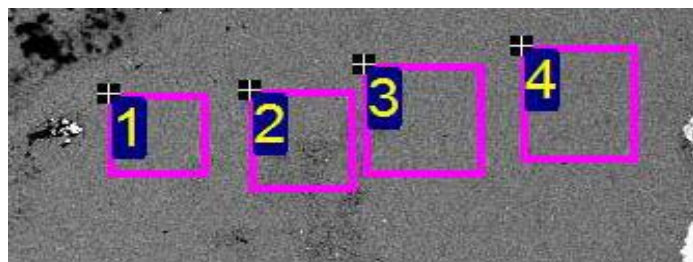
Тройные химические соединения типа  $M_{n+1}AX_n$ , где М- переходный металл; А - элемент А - подгруппы таблицы Менделеева; Х - углерод или азот, принято называть МАХ-фазами [1]. Они имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку и по своим служебным характеристикам занимают промежуточное положение между металлами и керамикой. Среди множества МАХ-фаз особый интерес с позиции физико-механических свойств представляют следующие:  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_3SiC_2$  и др. Эти соединения обладают весьма специфическими свойствами [2], и, подобно металлам, демонстрируют высокую тепловую и электрическую проводимость, а также имеют достаточно высокую стойкость к тепловым ударам. Подобно керамике они имеют высокий модуль упругости, низкий тепловой коэффициент расширения, высокую теплостойкость и превосходную жаростойкость.

В качестве объектов исследования были выбраны системы на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C. Используя особенности процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего пластического высокотемпературного деформирования, становится возможным эффективно управлять структурой и составом синтезируемых материалов на основе МАХ-фазы. Проведенные исследования [3] показали, что синтезируемые материалы на основе МАХ-фазы в технологических условиях процесса СВС-экструзии обладают способностью к формованию и получению готовых компактных длинномерных изделий.

Настоящая работа посвящена изучению влияния окружающей среды (воздух, гелий, вакуум) и исходного состава материала Ti-Al-C на фазообразование конечного продукта СВС. Установлено, что при синтезе на воздухе фазообразование проходит по традиционному механизму с образованием промежуточных фаз карбида и алюминида титана. При проведении синтеза в защитной среде (гелий, вакуум) механизм фазообразования меняется – образование МАХ-фазы происходит без промежуточных соединений. Показано, что для

обеспечения более полного протекания реакции между образованным карбидом и жидкой фазой алюминиды титана, необходимо использовать исходную шихту с увеличенным содержанием доли титана, и с уменьшенном содержанием углерода и алюминия.

Характерный вид микроструктуры синтезированного материала представлен на рис.1. По результатам спектрального анализа установлено, что по всему объему материал состоит из МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$ . Зерны карбида титана не наблюдаются. Синтезированный материал имеет характерную пластинчатую структуру и микротвердость 4-4,5 ГПа.



Spectrum	C	Al	Ti
1	9.51	23.03	67.46
2	11.74	22.70	65.56
3	9.47	22.90	67.63
4	8.95	22.68	68.38

Рис.1. Микроструктура и элементный анализ синтезированного материала.

1. *Tzenov N.V., Barsoum M.W.* Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.*. 2000. №83. P. 825.
2. *Zhou A.G., Wang C.A., Huang Y.* A possible mechanism on synthesis of  $Ti_3AlC_2$  // *Mater Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* 2003. V.352. P. 333.
3. *Бажин П.М., Столин А.М.* СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C // *Доклады АН.* 2011. Т.439. №5. С. 630-632.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-4078.2014.8.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРТОФОСФАТА ДИСПРОЗИЯ

*Белова А.С., Рюмин М.А.*

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова.

deanbel@yandex.ru

Ортофосфаты РЗЭ привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Такие свойства, как низкий коэффициент теплового расширения, ионная проводимость, люминесценция, а также высокая термическая устойчивость позволяют использовать их в различных областях науки и техники. Они используются для производства защитных покрытий, высокотемпературных ионообменников, в качестве лазерных сред и керамики для иммобилизации радиоактивных отходов. Известно, что на свойства соединений может влиять, как и методика получения, так и состав, структура и размер частиц, получаемых объектов. Ортофосфат диспрозия, как известно из литературных данных, может существовать в виде двух типов структур: моноклинной и тетрагональной. Поэтому важным является определение температуры фазового превращения, а также отработки методики получения низкотемпературной метастабильной фазы. Целью нашей работы являлось получение ортофосфатов диспрозия различного состава, структуры и с разным размером частиц.

Ортофосфаты диспрозия получали тремя методами синтеза (осаждение из раствора, твердофазный и гидротермальный метод). Из раствора был получен гидратированный ортофосфат диспрозия состава  $DyPO_4 \cdot 2H_2O$ . По данным ДСК, температура фазового превращения из моноклинной в тетрагональную фазу равна  $722^\circ C$ .

В процессе гидротермального синтеза мы варьировали состав исходных реагентов, pH начального раствора, температурно-временной режим. Были получены однофазные образцы тетрагонального ортофосфата диспрозия в сильно кислой среде и повышенной температуре. При изменении условий синтеза были получены образцы с гидратированным ортофосфатом диспрозия в качестве примесной фазы.

В процессе твердофазного синтеза нами было выявлено, что на первой стадии происходит формирование полифосфата диспрозия ( $Dy(PO_3)_3$ ), который в дальнейшем взаимодействует с непрореагировавшим оксидом, образуя нужный продукт синтеза. Однофазный образец был получен при температуре  $1000^\circ C$ .

В результате проведенных экспериментов в выбранных нами условиях был получен в однофазном состоянии только тетрагональный ортофосфат диспрозия со структурой типа минерала ксенома. Он был получен как конечный продукт в процессе твердофазного синтеза, так и гидротермальным методом при определенных условиях. Метастабильный моноклинный  $DyPO_4$  со структурой типа монацита был получен в смеси с тетрагональным.

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$

*Берсенева А.А.*<sup>1</sup>, *Егорышева А.В.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ им М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

Berseniha@gmail.com

Пирохлоры - это обширный класс соединений с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , который благодаря функциональным свойствам, на протяжении более пятидесяти лет привлекает внимание ученых. Многообразие практических свойств связано с возможностью существования пирохлоров с различным химическим составом. Ранее широкая область твердых растворов со структурой типа пирохлор была обнаружена в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$  [n1], также было установлено, что в данных соединениях наблюдается переход в состояние спинового стекла при температурах ниже 20 К. Исследование пирохлоров с новыми составами, проявляющих аналогичные магнитные свойства, позволит тщательнее изучить природу этого перехода. Вследствие этого целью данного исследования стал поиск новых соединений со структурой типа пирохлора в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ .

С помощью метода РФА построено изотермическое сечение  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$  в субсолидусной области (Рис. 1). Оно может быть представлено в виде 8 треугольников сосуществующих фаз. Единственное тройное соединение  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ , существующее в этой системе, относится к структурному типу  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  (пр. гр.  $\text{P-31m}$ ). Методом синтеза в расплаве солей, был получен нанокристаллический порошок  $\text{LaFe}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$  с размером кристаллитов порядка 40 нм (Рис. 2).

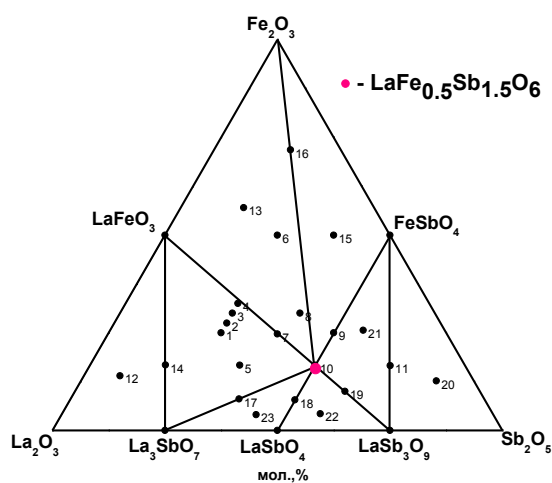


Рис.1.

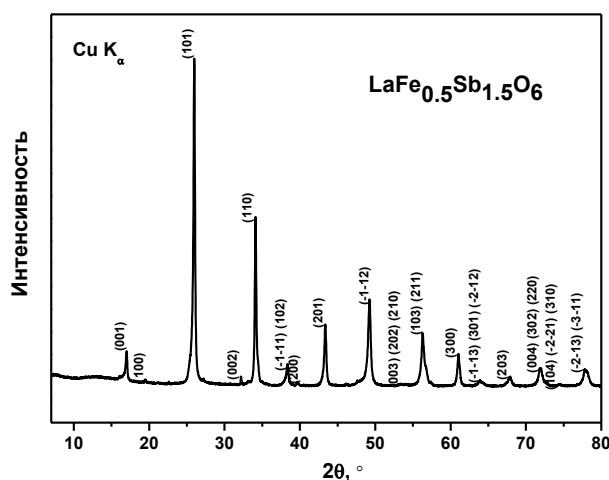


Рис.2.



Показано, что соединение со структурой типа пирохлора в данной системе не образуется. Это подтверждает эмпирический критерий существования пирохлора, согласно которому соединение этого структурного типа может реализоваться, если соотношение радиусов А и В катионов ( $r_A/r_B$ ) находится в пределах  $1.46 \leq r_A/r_B \leq 1.61$  [2]. Для найденного ранее соединения со структурой пирохлора  $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$  эта величина составляет 1.59, а для гипотетического  $\text{La}_2\text{FeSbO}_7$  – 1.62, что практически совпадает с величиной критерия, лишь незначительно превышая его. Таким образом, полученный результат доказывает точность этого критерия.

1. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Maksimov Yu.V., et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 579. P. 311-314.
2. Кноп О., Brisse F., Meads R.E., Brainbridge J. // Can. J. of Chem. 1968. V. 46. P. 3829-3832.

# БИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИДОКСИМОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НУКЛЕОФИЛЬНОМУ ПРИСОЕДИНЕНИЮ К КООРДИНИРОВАННЫМ НИТРИЛАМ

*Болотин Д.С., Демакова М.Я., Новиков А.С., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю.*

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

dmitriy.s.bolotin@gmail.com

В рамках нашего исследования реакционной способности амидоксимов по отношению к нуклеофильному сочетанию с координированными нитрилами, приводящему к новым иминокомплексам платины [1–3] и цинка [4, 5], а также к 1,2,4-оксадиазолам [1, 4] и амидразоновым комплексам платины(II) [3], была обнаружена бифункциональная реакционная способность амидоксимов по отношению к нитрильным лигандам.

Ароматические амидоксимы  $n$ -R'C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NH<sub>2</sub>)=NOH (R' = Me, H, Br, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) реагируют с 1 экв. нитрильных комплексов платины(II) *транс*-[PtCl<sub>2</sub>(RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN)<sub>2</sub>] (R = *n*-CF<sub>3</sub>, H, *o*-Cl) (во всех комбинациях). Последующее добавление 1 экв. AgOTf и избытка Et<sub>3</sub>N приводит к хелатным комплексам [PtCl{HN=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)ON=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R'-*n*)NC(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)=NH}], получающихся в результате нуклеофильного присоединения амидоксимов к нитрилам, активированным платиной(II) (Схема 1).

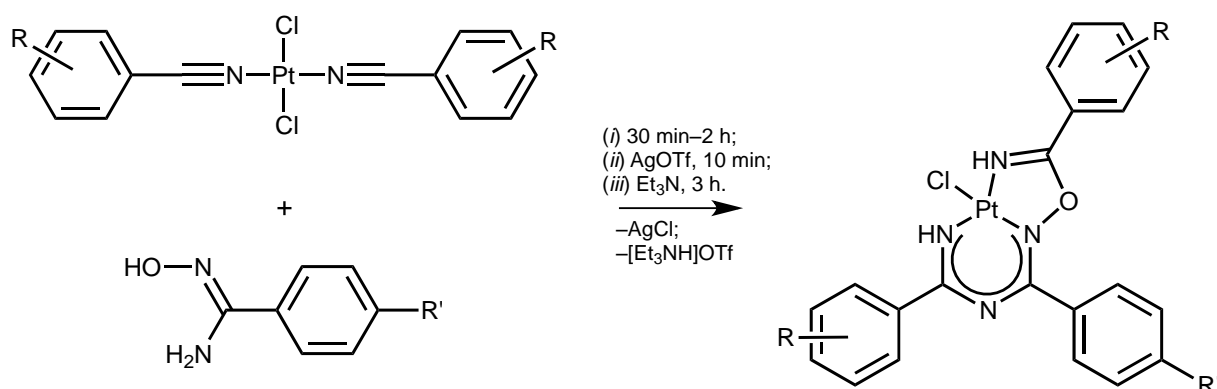


Схема 1. Бифункциональная реакционная способность амидоксимов.

Механизм реакции был исследован экспериментально путём выделения и идентификации интермедиатов, а также теоретически – методом функционала плотности.

Совокупность полученных экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что на первом этапе происходит сочетание группы НО амидоксима с нитрильным лигандом с последующей атакой монодепротонированной амидатной группы  $\text{HN}^-$  по второму нитрильному лиганду; в отсутствие основания амидная группа в условиях синтеза остаётся нереакционноспособной. Было обнаружено, что первая стадия нуклеофильного присоединения ускоряется донорными заместителями в нуклеофиле, в то время как вторая стадия нуклеофильного присоединения прототируется акцепторными заместителями в амидоксиме.

Исследованная реакция представляет собой *первый пример бифункциональной реакционной способности амидоксимов*, в котором были получены стабильные продукты сочетания амидной группы амидоксимов с нитрилами. Стоит отметить, что образование продуктов сочетания амидной группы амидоксимов с нитрилами предполагалось ранее в промотируемых медью(II) реакциях образования 1,2,4-триазолов [6] и промотируемом платиной(II) образовании амидразонов [3]. Однако предполагаемые интермедиаты идентифицировать в условиях реакций не удавалось.

Все новые соединения были охарактеризованы с помощью таких методов анализа, как ЭСИ-МС высокого разрешения, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  и элементный анализ. Три комплекса были дополнительно охарактеризованы с помощью РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-13-00060) в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

1. D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *ChemPlusChem* **2012**, 77, 31–40.
2. D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5950–5964.
3. D. S. Bolotin, N. A. Bokach, A. S. Kritchenkov, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6378–6389.
4. D. S. Bolotin, K. I. Kulish, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. V. Gurzhiy, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10312–10324.
5. M. Ya. Demakova, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 425, 114–117.
6. H. Xu, S. Ma, Y. Xu, L. Bian, T. Ding, X. Fang, W. Zhang, Y. Ren, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 1789–1794.

# СОЛЯНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА И КОАГУЛЯНТОВ

*Валеев Д.В.*

Лаборатория №21 Физикохимии и технологии алюминия ИМЕТ РАН

dmvaleev@yandex.ru

С момента своего создания и до настоящего времени российская алюминиевая промышленность испытывает дефицит высококачественного природного сырья. На территории РФ практически отсутствуют месторождения байеровских бокситов, являющихся главным ресурсом для получения глинозема за рубежом. Поставки импортного сырья (бокситов и глинозема) становятся малорентабельными из-за повышения транспортных издержек и наметившегося мирового дефицита на рынке высококачественных бокситов.

В то же время Россия располагает огромными запасами низкосортных и нетрадиционных для глиноземной отрасли алюминиевых руд [1], к числу которых можно отнести высококремнистые бокситы, каолины и золы ТЭС, запасы которых насчитывают сотни миллионов тонн и могут служить эффективной сырьевой базой. Исследования в этом направлении сейчас крайне актуальны и активно развиваются в таких странах с развитой алюминиевой промышленностью, как Канада [2] и Китай [3].

Применение кислотных способов открывает широкие возможности рациональной комплексной переработки нетрадиционного сырья с получением глинозема, редких и редкоземельных металлов, строительных материалов на основе оксида кремния, а также высокоэффективных смешанных коагулянтов нового поколения. Поэтому основной задачей данной работы явилась разработка эффективного солянокислотного способа применительно к имеющемуся у нас в стране сырью.

В ИМЕТ РАН были проведены исследования по автоклавному вскрытию бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой с получением смешанных коагулянтов. Была изучена эффективность этих реагентов по основным параметрам: цветность, мутность, остаточное содержание алюминия и железа. Проведены исследования по высаливанию гексагидрата хлорида алюминия из солянокислых растворов [4]. Изучен процесс термогидролиза с получением металлургического глинозема. Исследованы основные

параметры порошка: удельная поверхность, средний диаметр пор, средний размер частиц, фазовый состав.

1. *Сусс А.Г., Дамаскин А.А., Сенюта А.С., Паромова И.В., Панов А.В.* Особенности поведения различных Al–Si минералов при соляно-кислотном вскрытии небокситового сырья Сибири. Сборник научных статей 31-й Международной конференции ICSOBA, 4 – 6 сентября 2013 г., Красноярск: Версо, 2013, С. 433 – 438.
2. *C. Bazin, K. El-Ouassiti, V. Ouellet* Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay // *Hydrometallurgy*. 2007. no 88. pp. 196 – 201.
3. *WU Cheng-you, YU Hong-fa, ZHANG Hui-fang* Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash // *Transactions of. Nonferrous Metals Society of China*. 2012. no 22. pp. 2282 – 2288.
4. *Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Вомпе Т.А., Пак В.И.* Разделение хлоридов алюминия и железа методом высаливания // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2014. Т. 16. №4(3). С. 512 – 515.

# ИММОБИЛИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Вашурин А.С., Голубчиков О.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет

asvashurin@mail.ru

Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов обладают уникальными каталитическими свойствами при окислении токсичных соединений серы, содержащихся в легких фракциях нефти и газа. Продуктами окисления являются дисульфиды, некоторые из которых являются практически важными. Реализация окислительного процесса с использованием фталоцианиновых катализаторов возможна при использовании кислорода воздуха, что позволяет создать мягкие условия для получения дисульфидов высокой степени чистоты. Среди основных проблем жидкофазного гомогенного катализа на комплексах металлопорфиринов и металлофталоцианинов является снижение каталитической активности ввиду наличия процессов агрегации. Введение ПАВ в систему усложняет технологию процесса демеркаптанизации нефти и последующего отделения и регенерации катализатора.

Перспективным методом повышения каталитической активности металлопорфиринов и металлофталоцианинов является их иммобилизация на поверхности полимеров различной природы. В настоящей работе проведена иммобилизация водорастворимых комплексов кобальта с замещенными фталоцианинами и порфиринами на поверхности полимеров органической и неорганической природы. Проведен сравнительный анализ каталитической активности получаемых материалов.

В качестве объектов исследования выбраны комплексы кобальта с фталоцианинами I-III и тетратозилатом *мезо*-тетракис-(N-метилпиридил)порфирина и гемин. В первой части работы методом золь-гель синтеза получены материалы с иммобилизованными на поверхности матрицы диоксида кремния фталоцианинами и гемином. Для полученных образцов изучен размер частиц и их морфология. Распределение частиц по размерам получилось достаточно неоднородным от 5 до 350 нм.

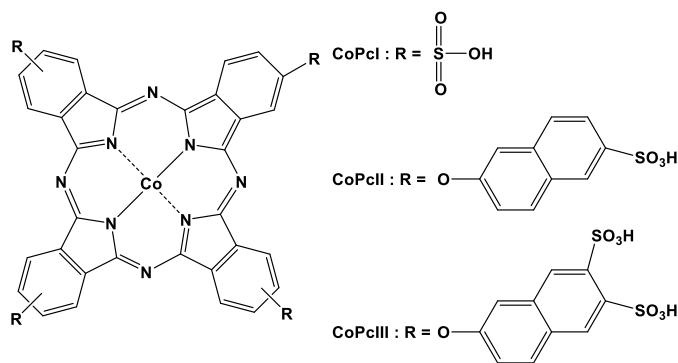


Рис. 1. Объекты исследования

Образцы, полученные непосредственным введением макроциклов в процессе золь-гель синтеза меньше по размеру чем образцы, полученные при помощи адсорбции фталоцианина на предварительно синтезированную матрицу диоксида кремния. Вероятно, это обусловлено сшивающей ролью макрогетероциклической компоненты. Во второй части исследуемые соединения были ковалентно связаны с поверхностью полипропилена и лавсана. Для этого образцы полимерных материалов предварительно подвергали действию плазмы, с целью создания на поверхности активных групп.

Далее проведены кинетические окисления диэтилдитиокарбамата натрия и 2-меркаптоэтанола. Соединения типа RSH окисляются по общей схеме (рис.2) с образованием соответствующего дисульфида.

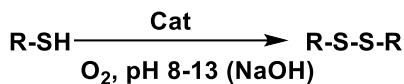


Рис. 2. Схема окисления

При значениях pH 8-10 оба вида материалов проявляют активность на одном уровне, поэтому в данной области целесообразней использовать в качестве носителя органический полимер. Это связано с более простым способом приготовления катализатора. При более высоких значениях pH такой рекомендации дать невозможно. Это обусловлено тем, что катализаторы на основе неорганического полимера проявляют более высокую каталитическую активность, но ввиду закупоривания пор менее долговечны. В то время как катализаторы на основе органического полимера менее эффективны, но выдерживают свою активность на 10-12 циклов больше.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания  
Министерства образования и науки РФ (проект № 2293).

# СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

*Веселова В.О.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Высший химический колледж РАН при РХТУ им. Д. И. Менделеева

<sup>2</sup> Лаборатория методов синтеза и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

ibvarvara@yandex.ru

Монокристаллы германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  обладают высокой плотностью, стабильностью, низким послесвечением, высоким световыходом ( $9 \times 10^3$  фотон/МэВ) и хорошей чувствительностью к УФ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  излучению. Они хорошо зарекомендовали себя как материал для сцинтилляционных счетчиков в физике высоких энергий, компьютерной томографии и дозиметрии. Однако их выращивание сопряжено со значительными технологическими трудностями и большими энергетическими затратами[1]. Альтернативой монокристаллическим сцинтилляторам могла бы стать прозрачная керамика на основе нанокристаллического  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , необходимым условием для создания которой является размер зерен менее длины волны видимого света, т.е. менее 100 нм. Создание композитов на основе полимерной матрицы, содержащей сцинтиллирующие нанокристаллы, позволит варьировать в широких пределах форму и размер приборов. Методики синтеза  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , разработанные на сегодняшний день, позволяют получать порошки германата висмута лишь с микронным размером частиц [2], поэтому главной целью данной работы стала разработка методики синтеза наноразмерного однофазного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

В качестве способа синтеза был выбран гидротермально-микроволновой метод. Была изучена зависимость морфологии и фазового состава продукта от температуры и продолжительности синтеза, концентрации и соотношения прекурсоров ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeO}_2$ ), количества минерализатора (аммиака). Было установлено, что температура, время синтеза и количество минерализатора оказывают значительное влияние на фазовый состав. Однофазный порошок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  удалось получить при концентрации минерализатора 14-60%об. При малых количествах аммиака (14%об.) минимальная температура синтеза составила 200°C при продолжительности - 1 час. Повышение объемной доли минерализатора приводит к уменьшению минимальной температуры синтеза до 140°C. Однако температура и время синтеза не оказали влияния на размер образующихся кристаллитов однофазного



$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (порядка 150 нм), изменялся только размер агрегатов, уменьшающийся при увеличении концентрации аммиака. Агрегаты имели форму дендридов или зерен, размер которых варьировался в пределах 0,5-15 мкм в зависимости от условий конкретного синтеза (Рис. 1).

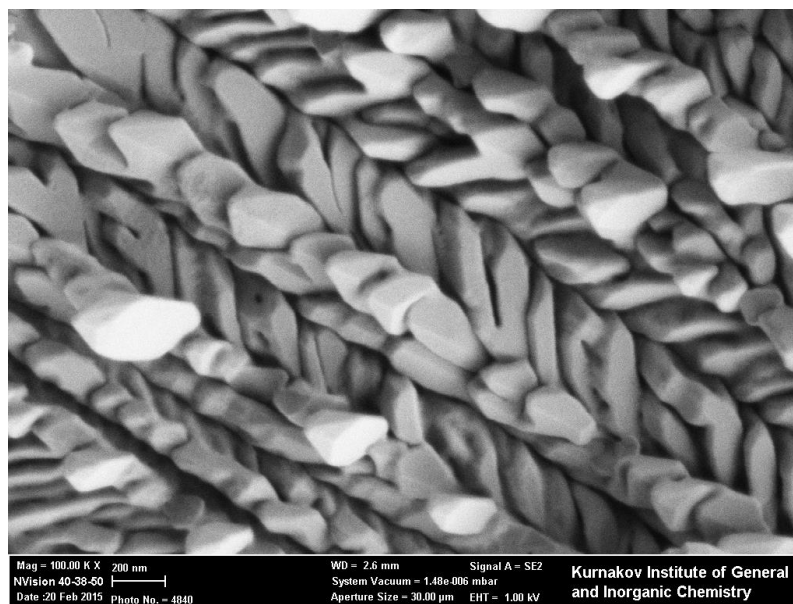


Рис.1. Результаты РЭМ образца  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , полученного гидротермально-микроволновым методом (140°C, 1 час, 60%об. минерализатора).

Наибольшее влияние на морфологию конечного продукта оказала общая концентрация реагентов в системе. Её уменьшение в 10 раз позволило уменьшить скорость роста зародышевых кристаллов и получить однофазный образец германата висмута с размером кристаллитов 50 нм. Для изучения возможности контроля морфологии порошков путем введения в систему дополнительного агента было синтезировано несколько образцов в присутствии глицерина. Добавление глицерина в количестве 5мл (16,7%об.) привело к восстановлению висмута до металла. Уменьшение содержания глицерина в 10 раз позволило получить однофазный  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с размером кристаллитов порядка 100 нм, агломерированные в дендриды (15 мкм) Таким образом, в результате выполнения работы была создана методика низкотемпературного синтеза, позволяющая получить в условиях гидротермально-микроволнового воздействия высокодисперсный порошок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

1. *Акимов Ю.К.* Сцинтилляционные методы регистрации частиц больших энергий // Москва: Издательство МГУ, 1963.
2. *Z.-Q. Li et al.* Fast preparation of flower-like  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  microstructures via a microwave-assisted hydrothermal process // *Materials characterization*. 2012. V.71. P. 24 – 30.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО- ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ( $r = Me, Et, ^iBu, Ph$ ) С ИЛИДАМИ ФОСФОРА

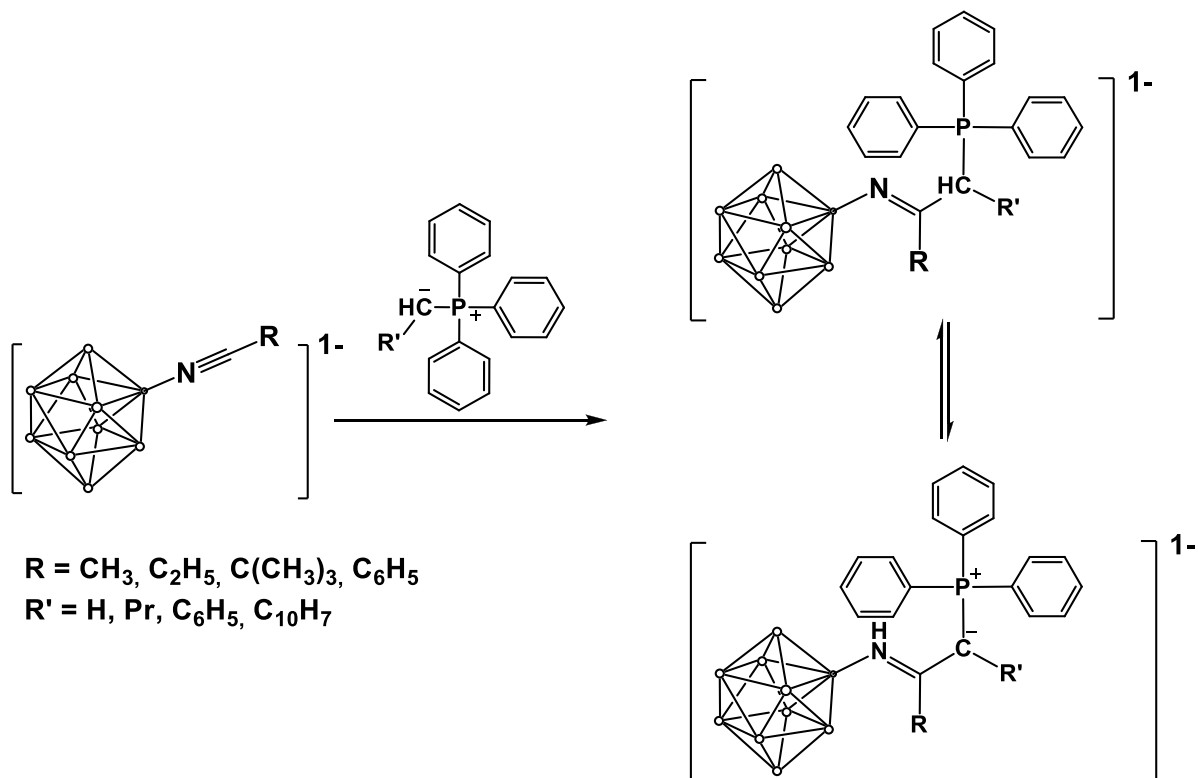
*Воинова В.В.<sup>1,2</sup>, Жданов А.П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

heyveraa@ya.ru

Работа была посвящена изучению взаимодействия клозо-декаборатного аниона с нестабилизированными и стабилизированными илидами фосфора. Обнаружено, что процесс присоединения илидов фосфора к анионам  $[2-B_{10}H_9NCR]^-$  ( $R = Me, Et, ^iBu, Ph$ ) протекает в мягких условиях (перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов) и с высокими выходами. Данные мультядерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии указывают на образование новой углерод-углеродной связи с сохранением строения вводимого илидного фрагмента:



Строение полученных соединений устанавливали на основании данных мультаядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Кроме того, в ходе работы были изучены химические свойства образующихся продуктов иминоацилирования илидов. Так, было установлено, что полученные замещённые производные клозо-декаборатного аниона устойчивы к гидролизу и способны вступать в реакцию Виттига.

Таким образом, присоединение илидов фосфора к анионам  $[2-B_{10}H_9NCR]^-$  ( $R = Me, Et, tBu, Ph$ ) может рассматриваться как весьма перспективный метод получения новых замещённых производных аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . В дальнейшем разработанные нами методики синтеза будут использованы для создания борсодержащих соединений для  $^{10}B$ -НЗТ.

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СУРЬМЫ И ВИСМУТА

*Волыхов А.А.<sup>1,2</sup>, Цуканова Д.Ю.<sup>2,3</sup>, Гербер Е.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Лаборатория синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

<sup>3</sup>Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова

andyvolykhov@yandex.ru

Топологические изоляторы представляют собой один из наиболее интересных объектов современной физики, так как топологические поверхностные состояния в них благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию характеризуются корреляцией между электронным импульсом и спином, что перспективно для развития спинтроники. Однако применение новых электронных материалов требует детального знания их стабильности при различных условиях эксплуатации. В настоящей работе изучается реакционная способность теллурида сурьмы и твёрдых растворов  $(\text{Sb,Bi})_2\text{Te}_3$  во влажном, сухом воздухе и воде. Ранее для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  показано, что окисление поверхности происходит только при совместном воздействии кислорода воздуха и воды [1].

Объектами исследования в настоящей работе были сколы кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $(\text{Sb,Bi})_2\text{Te}_3$ , выращенных методом Бриджмена. При помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что реакционная способность теллурида сурьмы значительно превосходит реакционную способность теллурида и селенида висмута. Начало реакции отвечает характерным временам 0.5-1 часа, таким же временам соответствует и начало окисления твёрдых растворов различного состава, тогда как для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  окисление начинается после  $\approx 1$  суток. Важно отметить, что более быстрое окисление характерно не только для сурьмы и теллура, но и для висмута в составе твёрдых растворов, таким образом, введение сурьмы ускоряет окисление теллурида висмута.

При дальнейшем окислении (толщина оксидного слоя более 1 нм, что отвечает толщине пентаслоя в слоистой структуре материала) скорость окисления начинает зависеть от состава, более быстрое окисление достигается для случая чистого теллурида сурьмы.

Выявлено, что окисление и теллурида сурьмы, и твёрдых растворов протекает не только во влажном, но и в сухом воздухе (скорость существенно ниже, чем во влажном, но характер процесса тот же) и в воде (основной продукт – гидроксид теллура, сурьма при окислении переходит в раствор).

Установлен состав оксидного слоя при окислении кристаллов твёрдых растворов различного состава во влажном воздухе. Показано, что он незначительно меняется во времени. При окислении происходит обогащение сурьмой. Приповерхностный слой обогащён теллуrom в формальной степени окисления 0, в толще оксидного слоя присутствует  $\text{Te}^{+4}$ .

Результаты (химические сдвиги в фотоэлектронных спектрах, продукты взаимодействия на атомарном уровне с  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) сопоставлены с данными квантово-химического моделирования (теория функционала плотности, двумерные периодические граничные условия, программный пакет VASP).

Работа поддержана РФФИ, гранты 14-03-31518 и 13-02-91327.

1. *L. V. Yashina, J. Sánchez-Barriga, M. R. Scholz, A. A. Volykhov, A. P. Sirotina, V. S. Neudachina, M. E. Tamm, A. Varykhalov, D. Marchenko, G. Springholz, G. Bauer, A. Knop-Gericke, O. Rader.* Negligible surface reactivity of topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  towards oxygen and water. // ACS Nano. 2013. Т. 7. № 6. С. 5181-5191.

# НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Воробей А.М.<sup>1,2</sup>, Покровский О.И.<sup>1</sup>, Устинович К.Б.<sup>1</sup>, Савилов С.В.<sup>2</sup>,  
Паренаго О.О.<sup>1,2</sup>, Лунин В.В.<sup>1,2</sup>, Новоторцев В.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория магнитных материалов, ИОНХ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

anton-vorobey@mail.ru

Композиты полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ) представляют сравнительно новый класс материалов, вызывающий большой интерес в последние десятилетия. Введение УНТ в матрицу полимера приводит к значительному улучшению механических свойств материала, а также позволяет придать ему ряд новых свойств, например электрическую проводимость. Уникальные свойства данных композитных материалов открывают широкие возможности для использования их в большом количестве различных сфер, таких как аэрокосмическая индустрия, лазерное оборудование, суперконденсаторы, мембраны для очистки сточных вод и опреснения и т.д.

Основной проблемой, которая возникает при получении таких композитов, является агломерация нанотрубок. Для традиционных методов, таких как обработка в растворе, смешивание в расплаве, полимеризация *in situ*, время перевода из жидкой фазы в твёрдую достаточно велико, и агломерации не удаётся избежать. Получаемые традиционными способами композиты имеют неоднородное распределение УНТ в полимерной матрице, что приводит к существенному ухудшению механических и электрических свойств материала [1]. Для уменьшения агломерации УНТ необходимо свести к минимуму время проведения процесса. В данной работе это было сделано путём применения сверхкритических флюидных технологий, которые позволяют добиться высоких скоростей массопереноса, в том числе и в процессах получения твёрдых субстанций из растворов.

Целью данной работы являлась разработка метода создания композитного материала на основе полимеров и многостенных углеродных нанотрубок с улучшенными механическими характеристиками методом антисольвентного осаждения (SAS: Supercritical AntiSolvent). В первой части работы представлены данные по поиску оптимальных условий процесса SAS.

Показано, что параметрами, которые наиболее сильно влияют на морфологию получаемых частиц, являются концентрация полимера в растворе и соотношение скоростей потока раствора и сверхкритического CO<sub>2</sub>. Вторая часть работы посвящена измерению механических характеристик композитов, полученных методом SAS (рис. 1а) и их сравнению с характеристиками композитов, полученных методом обработки в растворе. Показано, что введение УНТ в полимерную матрицу методом антисольвентного осаждения приводит к значительному улучшению механических свойств полимеров – прочность возрастает в 1.5 - 1.9 раз, относительное удлинение в 2 - 6 раз. Композиты, полученные методом SAS, превосходят и композиты, полученные растворным методом (по прочности на 40 – 50%, по относительному удлинению в 2 - 3.75 раз). При этом интересно отметить, что добавление УНТ в полимерную матрицу приводит к одновременному росту и прочности, и пластичности при практически неизменном модуле Юнга. Кроме того, в ходе работы возникла задача эффективного диспергирования УНТ в исходной суспензии (перед введением УНТ в полимерную матрицу), для решения которой был применён метод RESS (The Rapid Expansion of Supercritical Solutions – быстрое расширение сверхкритического раствора). Использование УНТ, обработанных данным методом (рис. 1б), приводит к дополнительному росту механических свойств (примерно на 20%).

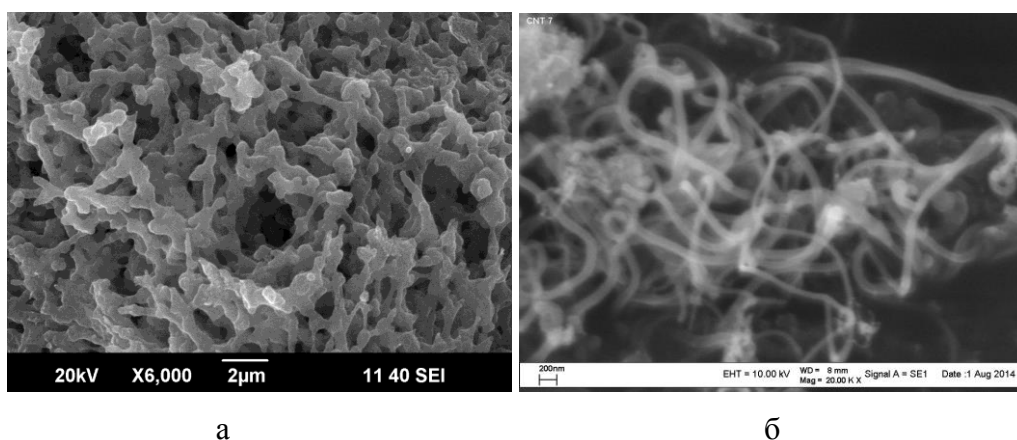


Рис.1. СЭМ-фотографии порошка композита поликарбоната и конических УНТ (а) и конических карбоксилированных УНТ, обработанных методом RESS (б)

Работа поддержана президиумом РАН, грант 24П2.

1. Spitalsky Z., Tasisb D., Papagelisb K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties// Prog. Polym. Sci. 2010. Vol. 35. P. 357.

# ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

*Воронина А.А., Вашурин А.С.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

voroninaaa@inbox.ru

Известно, что самоассоциация металлофталочиаанинов неоднозначно влияет на их свойства. С одной стороны, как правило, снижается активность фталочиаанина как катализатора, с другой - процессы самоассоциации благоприятствуют формированию супрамолекулярных структур фталочиаанинов.

Способность регулирования состояния фталочиааниновых соединений в растворах является актуальной задачей на сегодняшний день и открывает новые возможности для создания каталитических и сенсорных систем на их основе.

В настоящей работе исследовано влияние среды на ассоциативное равновесие мономер-димер Со(II)фталочиаанинов (рис. 1), предпринята попытка варьирования их ассоциативным равновесием в водных и водно-органических средах за счет процессов аксиальной координации 1,2-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO).

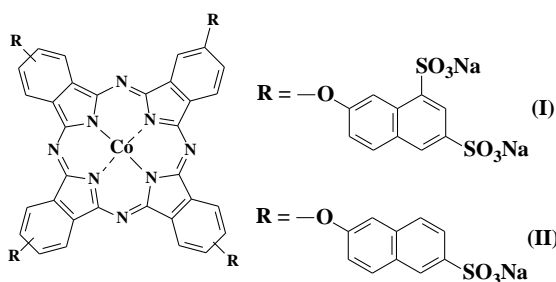


Рис. 1. Объекты исследования

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



Полученные спектральные данные указывают на различия электронных спектров поглощения CoPc в водных и водно-этанольных средах. Вид спектров приводит к выводу, что фталоцианины I и II ассоциированы и преимущественно образуют  $\pi$ - $\pi$ -димеры. Степень димеризации в воде выше по сравнению с их водно-спиртовыми растворами.

С точки зрения варьирования типа ассоциатов, весьма интересным является полидентатная молекула 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана (DABCO). Симметричная молекула DABCO способна формировать димеры сэндвичевого типа за счет взаимодействия с двумя фталоцианиновыми молекулами, при этом данный димер может насчитывать не один, а несколько слоев.

Так при добавлении DABCO в растворы фталоцианина I наблюдается образование димеров сэндвичевого типа через стадии диссоциации димеров и образования монолигандного молекулярного комплекса. В случае фталоцианина II происходит сразу трансформация  $\pi$ - $\pi$  димеров в другой тип.

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что кобальт тетра-4-[(6',8'-дисульфо-2-нафтил)окси] фталоцианин и кобальт тетра-4-[(6'-сульфо-2-нафтил)окси] фталоцианин в водных и водно-органических растворах находятся в ассоциированном состоянии, при взаимодействии с DABCO формируют супрамолекулярные системы, структурной единицей которых является сэндвичевый димер CoPc – DABCO состава 2:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2776.2015.3)

# ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-2z}\text{Co}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Воронов В.А.<sup>1,2</sup>, Губин С.П.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Лаборатория Химии Наноматериалов, ИОНХ РАН, Москва

<sup>2</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова

voronovvs89@gmail.com

В течение последних десятилетий, в связи с более высокими электрохимическими характеристиками по сравнению с другими типами аккумуляторов, литий-ионные аккумуляторы преобладали в портативных устройствах. В настоящее время данные системы требуются не только для применения в мобильных телефонах, ноутбуках и другой портативной технике, но также для гибридных и электрических транспортных средств и для других перспективных направлений.

В последнее время активно исследуются материалы со слоистыми структурами на основе  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  [1, 2, 3], которые обладают потенциально более высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем традиционный  $\text{LiCoO}_2$ . Тем не менее, на сегодняшний день, электропроводность, стабильность при циклировании и реальная ёмкость являются важнейшими факторами и должны быть улучшены для удовлетворения постоянно растущих требований к накопителям энергии.

Существует множество методов получения данных электроактивных материалов: твердофазный, микроволновой, соосаждение гидроксидов или нерастворимых солей, криохимический [4,5] и другие, но они обладают недостатками: длительный процесс синтеза, высокая температурная обработка (900 - 1200°C), недостаточная гомогенизация, большой размер частиц (0,3 – 20µm), низкая электропроводность и энергоёмкость.

В данной работе предложен новый метод получения катодных наноматериалов LNMCO/C, в которых оксиды металлов находятся в виде core/shell (ядро-оболочка) наночастиц (<100nm), где оболочкой служит слой углерода (рисунок 1), что обеспечивает

повышение электропроводности и стабильности электродного материала. Благодаря просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что толщина углеродного слоя не превышала 5 нм.

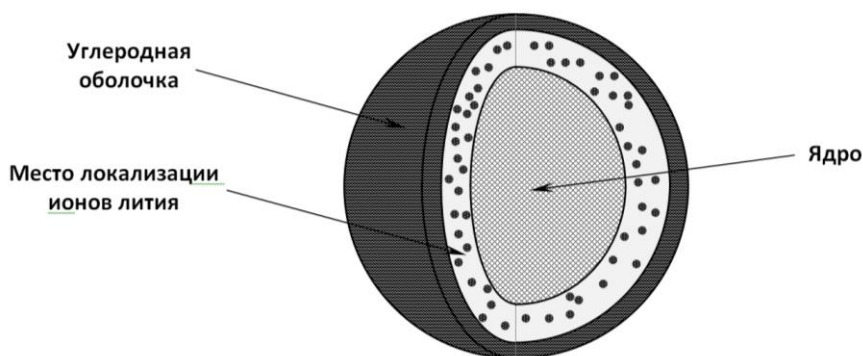


Рисунок 1. Схематическое изображение электроактивной core/shell (ядро-оболочка) наночастицы.

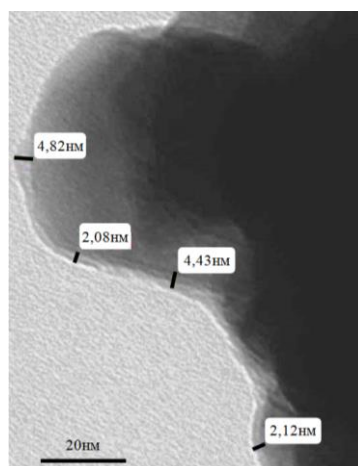


Рисунок 2. Микрофотография просвечивающего электронного микроскопа LNMCO/C

1. N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere *Layered  $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$  Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries* (J. Electrochem. Soc.) 153 A 261 (2006).
2. Y.M. Todorov, K. Numata *Effects of the  $Li:(Mn+Co+Ni)$  molar ratio on the electrochemical properties of  $LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$  cathode material* (Electrochim. Acta) 50 495 (2004).
3. M.M. Thackeray, S.H. Kang, C.S. Johnson *Comments on the structural complexity of lithium-rich  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  electrodes ( $M = Mn, Ni, Co$ ) for lithium batteries* (Electrochemistry Com) 8 1531–1538 (2006).
4. T. Ohzuku, Y. Makimura *Layered lithium insertion material of  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ : a possible alternative to  $LiCoO_2$  for advanced lithium-ion batteries* (Chem. Letters) V 8 744-745 (2001).
5. F. Cheng, Y. Xin, J. Chen *Enhanced electrochemical performances of 5 V spinel  $LiMn_{1.58}Ni_{0.42}O_4$  cathode materials by coating with  $LiAlO_2$*  (J. Materials Chem.) V 1 5301-5308 (2013).

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Воропаева Д.Ю.<sup>1,2</sup>, Новикова С.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

<sup>2</sup> МГУ им. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Voropaeva-dd@yandex.ru

Кобальтат лития  $\text{LiCoO}_2$  является одним из наиболее распространенных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Однако высокая токсичность и стоимость кобальта обуславливает повышенный интерес ученых к проведению модификаций подобных соединений с целью оптимизации их составов. Использование материалов на основе кобальтата лития с частичным замещением кобальта на марганец и никель состава  $\text{LiNi}_y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-y-x}\text{O}_2$  представляет интерес, так как для соединений смешанного состава можно ожидать сочетания свойств соединения на основе каждого отдельного элемента (Co, Ni, Mn) и появление новых. Однако, среди недостатков соединений смешанного состава  $\text{LiNi}_y\text{Co}_x\text{Mn}_{1-y-x}\text{O}_2$  следует отметить плохую циклируемость. Допирование или нанесение защитных покрытий может способствовать стабилизации структуры, улучшению проводимости и электрохимических характеристик.

В данной работе с помощью золь-гель метода синтеза были получены материалы составов:  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2\text{M}_{0,02}$  ( $x=1/3, 1/2$ ,  $y=1/3, 1/6$ ,  $z=1/3, 3/8$ ;  $M=\text{Mg, Zr, Al, Cr}$ ). Температуру конечного отжига варьировали в пределах  $600-900^\circ\text{C}$ . Также были получены материалы с нанесением защитных покрытий  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{C}$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{SiO}_2$ . При этом формирование композитов с оксидами осуществлялось как с помощью нанесения на готовый  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , так и на прекурсор смешанного оксида, полученный после проведения первой стадии золь-гель синтеза.

С помощью рентгенофазового анализа показано, что все полученные материалы сохраняют слоистую структуру кобальтата лития (Пр. гр.  $R\bar{3}m$ , Card No.: 70-4314 PDF-2). При нанесении покрытий на готовые оксиды структура  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  сохраняется. Нанесенные покрытия являются рентгеноаморфными. При нанесении покрытий на прекурсоры наблюдается взаимодействие покрытия и смешанного оксида.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученные материалы являются однородными, и средний размер частиц составляет 200-400 нм

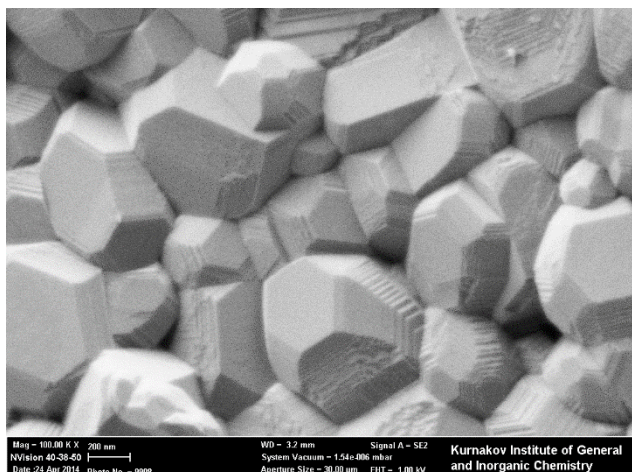


Рис.1. СЭМ микрофотография  
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

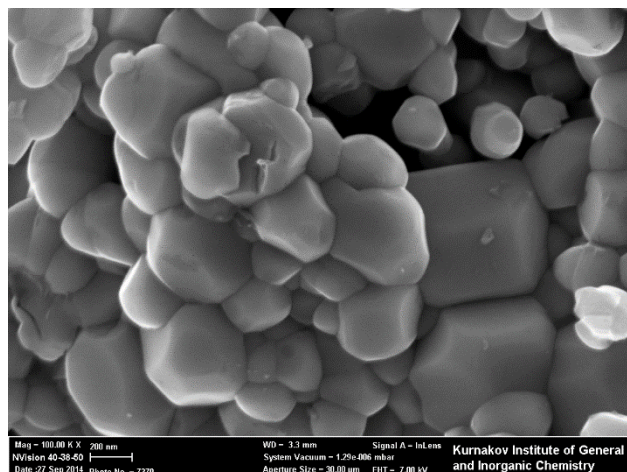


Рис.2. СЭМ микрофотография  
 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{3/8}\text{O}_2/\text{C}$

С помощью импедансной спектроскопии было показано, что полученные материалы характеризуются анизотропией проводимости: более высокие значения получены в направлении, перпендикулярном оси прессования, так же показано, что электронная проводимость превосходит ионную. Нанесение углеродного покрытия на поверхность оксидов увеличивает электронную проводимость.

Для некоторых исследуемых материалов были получены электрохимические характеристики в режиме работы литий-ионного аккумулятора. Показано, что циклируемость сильно зависит от состава электролита. Значения разрядной емкости при тестировании с использованием в качестве электролита 1 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1) составили 105 и 130 мАч/г для  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{C}$  соответственно. Однако, происходит резкое падение емкости при циклировании. Замена электролита на более устойчивый к окислению электролит на основе пропиленкарбоната (1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК-ДМЭ) Приводит к повышению стабильности системы. Так разрядная емкость  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{C}$ , полученная при проведении первого цикла зарядки/разрядки, равняется 133 мАч/г, и это значение сохраняется при циклировании в интервале потенциалов от 2.5 до 4.25 В при плотности тока 20 мА/г.

# НОВЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ МАНГАНИТОВ $\text{LnMnO}_3$

*Гавриков А.В.*<sup>1</sup>, *Илюхин А.Б.*<sup>2</sup>, *Ефимов Н.Н.*<sup>1</sup>, *Доброхотова Ж.В.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория Магнитных Материалов ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Лаборатория Кристаллохимии и Рентгеноструктурного Анализа ИОНХ РАН

penguin1990@rambler.ru

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

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

В настоящей работе впервые синтезированы новые полимерные гетеролептические цимантренкарбоксилаты лантанидов  $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Er}$ ). Установлены структуры полученных комплексов (рис. 1), выполнено исследование их магнитного поведения. Подробно исследован твердофазный термолиз комплексов в инертной атмосфере и на воздухе. Показано, что конечными продуктами разложения на воздухе являются манганиты  $\text{LnMnO}_3$ , однофазность полученных манганитов подтверждена РФА.

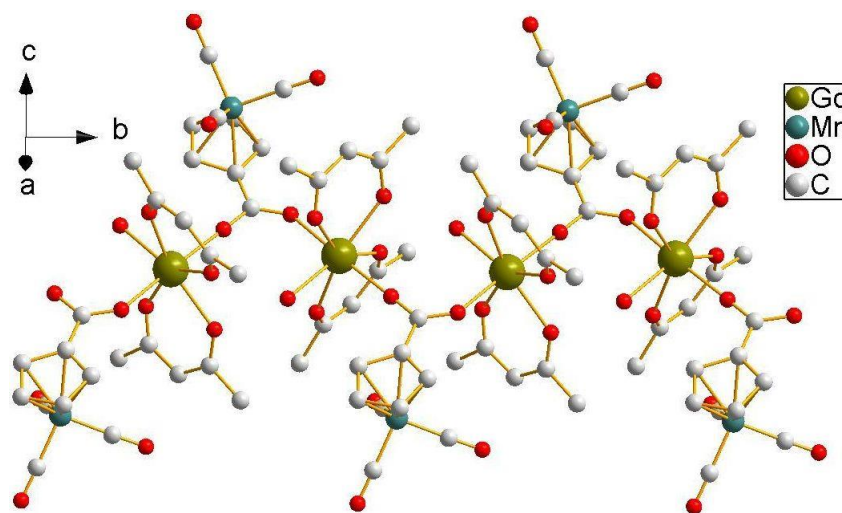


Рис. 1. 1D-полимерная структура  $[\text{Ln}(\text{acac})_2(\text{CymCOO})(\text{H}_2\text{O})]_\infty$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Er}$ ).

1. Rong He, Qing Liang, Hui-Hua Song, Zhen Wei. A series of three-dimensional 3d-4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid// Struct. Chem. 2010. V. 21. P. 923-929.
2. O. Carp<sup>1</sup>, L. Patron, A. Ianculescu, D. Crisan, N. Dragan and R. Olar. Influence of precursor on the thermal induced synthesis of dysprosium manganite with perovskite structure. J. Therm. Anal. Cal. 2003. V. 72. P. 253-261.
3. P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, M.A. Kiskin, A.S. Lermontov, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, A.V. Tyurin, M.A. Bykov, L.I. Demina, Yu.A. Velikodny, S.A. Kozyukhin, V.M. Novotortsev. Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu, and Gd cymantrenecarboxylates. Polyhedron. 2012. V. 43. P. 36-42.

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

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В СТРУКТУРЕ ПИРОХЛОРА

*Гагарин П.Г., Тюрин А.В.*

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

gagarin@igic.ras.ru

Для исследования термодинамических свойств были синтезированы образцы цирконатов лантана, гольмия, неодима и самария методом обратного осаждения. Для этого к раствору аммиака добавляли раствор хлоридов лантанидов и циркония взятых в стехиометрических отношениях и осаждали. Полученные осадки центрифугировали, отмывали водой и сушили на воздухе при 100°C в течение суток. Структура полученных образцов по данным РФА была практически аморфной с ярко выраженным гало в области основных рентгеновских отражений. Часть образца отжигали при температуре 1173-1273 К и получали флюоритную фазу. Керамику со структурой пироклора синтезировали при температуре 1823 К на воздухе в течении 2-10 часов.

Аморфные образцы подвергали ДСК и с ростом температуры наблюдали переход аморфной структуры сначала во флюоритную (~1000 К), а затем – в структуру пироклора – выше 1373 К. Отмечено повышение температур процессов формирования кристаллической структуры и высоко-температурного фазового перехода с увеличением атомного номера лантанида. Наблюдаемые тепловые эффекты кристаллизации цирконатов в области температуры ~1000 К намного ниже значений величин энтальпий образования этих соединений, что означает формирование ближних порядков кристаллической структуры уже на стадии осаждения и высушивания осадков.

Для изучения термодинамических свойств цирконата лантана со структурой пироклора было синтезировано необходимое для адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости количество образца с параметром решетки  $a = 1.08019(13)$  нм. Полученные значения обнаруживают хорошее соответствие ранее проведенным [1] измерениям теплоемкости цирконата лантана.

Сглаживание кривых теплоемкости проводили методом сплайн аппроксимации, используя базу данных IVTANTERMO [2]. Из аппроксимаций низкотемпературной теплоемкости были рассчитаны величины энтропии, приращения энтальпии и приведенные энергии Гиббса.

1. Volech M., Cordfunke E.H.P., van Genderen A.C.G. et al. *J. Phys. Chem. Solids*. 1997. V.58. N.3. P. 433-439.
2. Iorish V.S., Tolmach P.I., *Rus. J. Phys. Chem.*, 60 (1986) 2583.



# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ, СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

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

Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем

ИХР РАН, г. Иваново

t\_v\_gerasimova@mail.ru

В настоящее время наноматериалы на основе диоксида титана представляют значительный интерес в качестве фотокаталитически активных материалов, магнитных каталитически активных материалов, вещественных элементов спинтронных устройств, систем доставки лекарственных препаратов, средств гипертермической терапии. Однако широкое практическое применение TiO<sub>2</sub> ограничивается двумя основными проблемами. Первая – это низкий квантовый выход, являющийся результатом быстрой рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар, а другая связана с шириной запрещенной зоны полупроводника, которая составляет 3,2 эВ, и поэтому TiO<sub>2</sub> эффективно поглощает только 3-4% энергии солнечного спектра. Среди многочисленных допирующих агентов диоксида титана, введение ионов железа III представляет значительный интерес благодаря высокой фотокаталитической активности таких материалов, способности работать в диапазоне солнечного спектра, низкой токсичности, стабильности во времени, легкости получения, и низкой стоимости. Композиционные материалы в системе диоксид титана - оксиды железа могут быть получены в виде твердых растворов ионов d металлов в кристаллической решетке диоксида титана, или химических соединений, построенных по типу сложных оксидов (псевдоильменит или псевдобрукит).

Целью работы являлась разработка методики синтеза гетероструктур на основе диоксида титана, а так же осуществление подбора условий, при которых кристаллические фазы формируются непосредственно в процессе синтеза. В процессе исследования был разработан новый способ получения кристаллитов псевдобрукита, кристаллических структур Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, обладающих магнитными и фотоактивными, в видимой области спектра, свойствами, основанный на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы, позволяющий получать гидроксिलированные

кристаллиты материалов. При данном подходе формирование нанокомпозита происходит вследствие глубокого взаимного проникновения дисперсных фаз на наноуровне во время протекания реакций золь-гель процесса. Явная новизна данного метода заключается в том, что данные материалы были получены при температуре, близкой к комнатной, без использования стадии прокаливании.

Состав полученных образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область. Были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – метилового оранжевого.

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

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СИНТЕЗА КАРБОКСИЛАТОВ Cd(II) И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А.*

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

[gogolevanv@inbox.ru](mailto:gogolevanv@inbox.ru)

Известно, что ионы кадмия, имея, по сравнению с атомами 3d-металлов больший ионный радиус и более высокое координационное число, способны образовывать комплексы, химия которых будет иметь существенные отличия. Применение ионов щелочноземельных элементов в качестве дополнительных координационных узлов в карбоксилатах кадмия, с одной стороны, практически не изучалось, а с другой позволяет менять геометрию соединений при варьировании различных по природе ионов ЩЗМ.

Оказалось, что при взаимодействии триметилацетата кадмия ( $\{Cd(piv)_2\}_n$ ) с нитратами магния и стронция (M) в присутствии Kpiv и хелатирующего N-донорного лиганда (2,4-лутидина – Lut) кристаллизуются трехъядерные комплексы  $[Cd_2M(piv)_6(Lut)_2]$  линейного строения, сходные с охарактеризованным ранее комплексом Ni [1]. В случае же кальция при стехиометрическом количестве лутидина кристаллизуется гетерометаллический полимер  $[CaCd_2K_2(MeCN)_4(piv)_8]_n$ .

При замещении лутидина на 1,10-фенантролин (Phen) в уже полученных комплексах удается выделить в случае Ca, Sr аналогичные трехъядерные соединения  $[Cd_2M(piv)_6(Phen)_2]$ , а в случае меньшего по радиусу катиона магния в трехъядерном комплексе  $[Cd_2Mg(Phen)_2(piv)_6(H_2O)]$  (**1**) к центральному металлоцентру координируется молекула воды. Данным РСА молекула воды связана водородными связями с анионами хелатными кислоты в составе комплекса. По данным термогравиметрии соединения **1** молекула  $H_2O$  отщепляется при температурах около 150 °С, что существенно превышает значения, характерные для  $H_2O$ , ковалентно связанной в комплексах.

Комплексы дикарбоновых кислот также демонстрируют отличия химического поведения кадмия. Так, было показано, что атомы Cu, Co, Zn (M) образуют изоструктурные гетерометаллические комплексы с катионами бария в присутствии диметилмалонат-анионов ( $Me_2mal$ ) 3D-полимерного строения  $[MBa(Me_2mal)(H_2O)_5]$  [2,3]. В случае же кадмия оказалось, что в тех же условиях происходит кристаллизация слоистого полимера

$[\text{Cd}_2\text{Ba}_2(\text{Me}_2\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**2**) (Рис. 1). В отличие от ранее полученных соединений, анионы диметилмалоновой кислоты выполняют исключительно мостиковую функцию, связываясь с атомами кадмия и не замыкая хелатных циклов. Таким образом формируется сетчатая слоистая структура. Атомы бария координируют атомы О анионов кислоты и молекул воды, заполняя пустоты полимерной сетки.

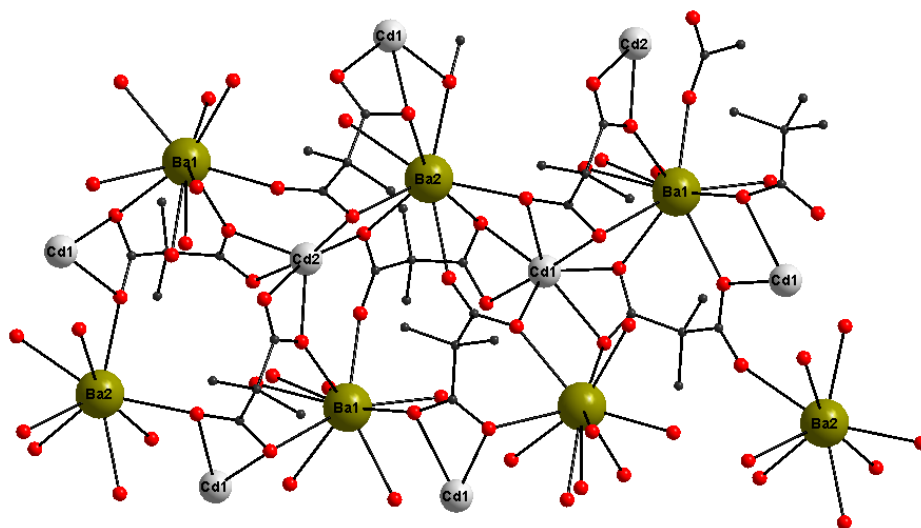


Рис. 1. Строение комплекса **2** (атомы водорода не показаны)

Выделенные соединения охарактеризованы по данным рентгеноструктурного анализа, СНН, ИК-спектроскопии. Для ряда соединений выполнено исследование фотолюминесценции и термораспада.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 13-03-00682, 14-03-90423, 14-03-31580),

Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3,

НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.

1. Sidorov A.A., Nikiforova M.E., Zauzolkova N.V., Zorina E.N., Kiskin M.A., Zyuzin V.V., Zharikova E.F., Savilov S.V., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M., Eremenko I.L.// *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tek. (Russ.) (Bull. Colleg., Chem., Chem. Technol.)* 2010. Т. 53. С. 69.

2. Zauzolkova N., Dobrokhotova Zh., Lermontov A., Zorina E., Emelina A., Bukov M., Chernyshev V., Sidorov A., Kiskin M., Bogomyakov A., Lytvynenko A., Kolotilov S., Velikodnyi Y., Kovba M., Novotortsev V., Eremenko I.// *J. Solid State Chem.* 2013. V. 197. P. 379.

3. Ryumin M.A., Dobrokhotova Zh.V., Emelina A.L., Bukov M.A., Gogoleva N.V., Gavrichev K.S., Zorina-Tikhonova E.N., Demina L.I., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Novotortsev V.M.// *Polyhedron.* 2014. 28.

# СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4,10-ТРИОКСА-1,5,7-ТРИАЗА-3-БОРАДАМАНТАНОВ

*Голованов И.С., Сухоруков А.Ю., Иоффе С.Л.*

Лаборатория функциональных органических соединений ИОХ РАН

igolovanov@ioc.ac.ru

Химия гетероаналогов адамантанов активно исследуется начиная с середины 19 века и до наших дней. Такой пристальный интерес химиков обусловлен наличием у этих соединений комплекса уникальных свойств, что делает их интересными как с теоритической так и с практической точки зрения. При этом конкретные полезные свойства определяются природой гетероатомов, а также их количеством и положением в каркасной структуре.

Нами обнаружена и изучена новая реакция в химии оксимов – их конденсация с бороновыми кислотами, приводящая к образованию новых ат-комплексов бора: 3-бор-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамантанов **1** и **2** – представителей новой гетерокаркасной системы. Это мультистадийное превращение включает крайне редкий процесс – циклотримеризацию оксимино-групп с образованием 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазинов – которые и реагируют непосредственно с бороновыми кислотами.

В реакцию были успешно введены моно- и трис-оксимы [1],[2] (схема 1), а также различные бороновые кислоты и  $B(OH)_3$ . В результате получена серия солей 3-бор-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамантанов **1**, а также их производных диадамантоидной структуры, конденсированных с 1,4,6,10-тетразаадамантановым каркасом **2**.

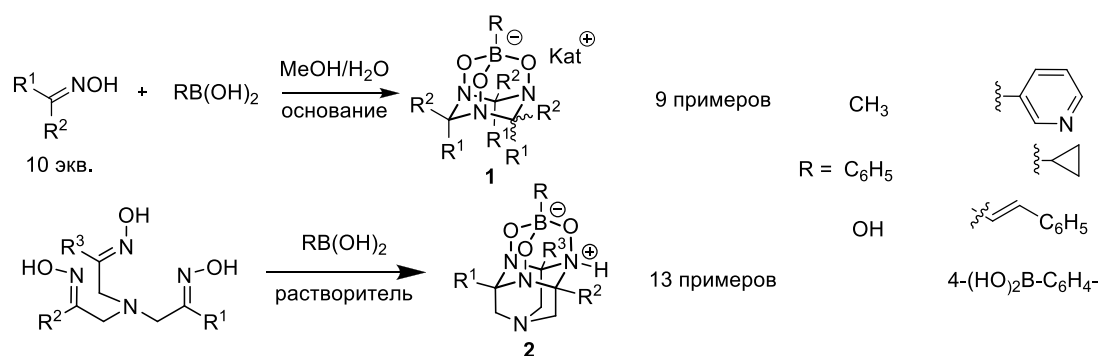


Схема 1

Строение всех полученных продуктов подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а их чистота и индивидуальность данными элементного анализа. Для четырех соединений был выполнен рентгено-структурный анализ (Рисунок 1).

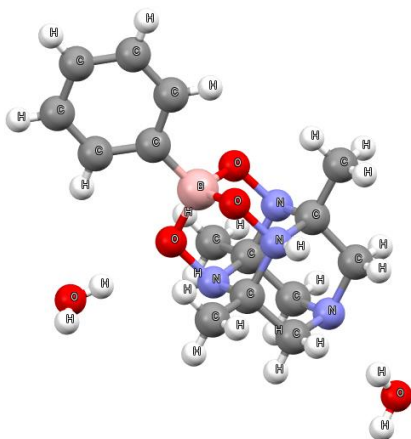


Рисунок 1

Синтезированные соединения могут представлять интерес для медицинской химии, материаловедения и как реагенты в катализируемых соединениями переходных металлов реакциях C,C-кросс-сочетания.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-00933а)  
и Совета по грантам Президента РФ (МК-5957.2015.3).

1. *Semakin A. N., Sukhorukov A. Yu., Ioffe S. L., Tartakovsky V. A.* // *Synthesis*. – 2011. – P. 1403-1412.
2. *A. Semakin, A. Sukhorukov, A. Lesiv, S. Ioffe, K. Lyssenko, Y. Nelyubina, V. Tartakovsky,* // *Org. Lett.*, 2009, 11, 18, 4072 – 4075.

# НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ RALEX<sup>®</sup> И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

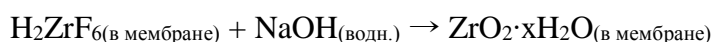
*Голубенко Д.В., Караванова Ю.А.*

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

golubenko@igic.ras.ru

В последние годы активно ведется поиск альтернативных возобновляемых источников энергии. Значительное внимание учёных привлекают способы получения энергии на основе процесса смешения растворов с различной солёностью, например морская и речная вода в местах впадения рек в моря [1,2]. Одним из самых многообещающих среди подобных способов является обратный электродиализ (ОЭД), суть которого состоит в транспорте положительно и отрицательно заряженных ионов через селективные ионообменные мембраны. Ключевым компонентом для ОЭД является дешёвая, но качественная ионообменная мембрана. Промышленно доступные мембраны не в полной мере удовлетворяют всем потребностям ОЭД [3]. Для решения этой и других подобных задач хорошо зарекомендовали себя композиционные мембраны, получаемые модификацией промышленно доступных полимерных ионообменных мембран внедрением неорганических компонентов. Так, подобная модификация ионообменных мембран может привести к улучшению определяющих для ОЭД свойств ионообменных мембран: селективности  $t_{app}$  и ионного сопротивления  $R$  [4].

В данной работе описан способ получения перспективного композиционного материала для обратного электродиализа из гетерогенной катионообменной мембраны RALEX<sup>®</sup> и гидратированного оксида циркония  $ZrO_2$  методом (*in situ*), заключающимся в синтезе частиц допанта в поре уже готовой мембраны (Рисунок) из прекурсора по следующей схеме



Для определения структуры образующегося композита были определены влагосодержания, проведён качественный и количественный анализ допанта методом РФА, РСМА, электронной микроскопии.

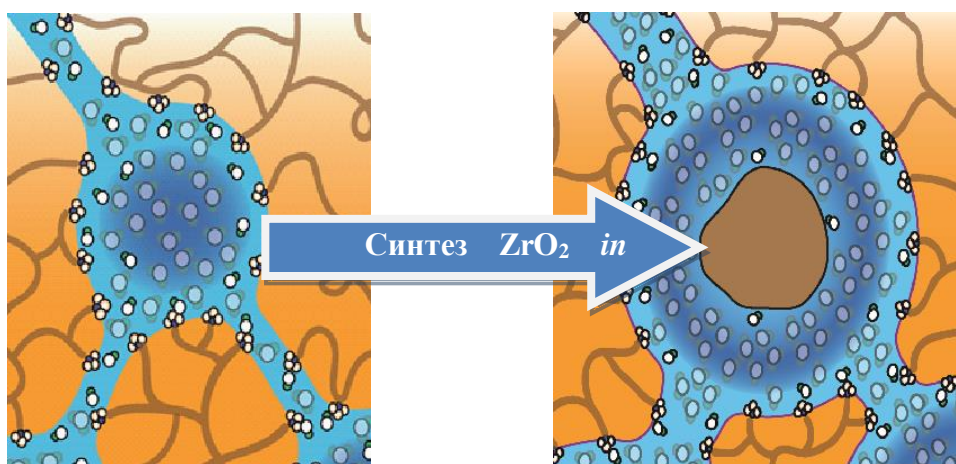


Рисунок. Схема модификации ионообменных мембран методом *in situ* в соответствии с моделью полуэластичных пор [4]

Селективность синтезированного композита выше селективности исходной мембраны, однако, его ионное сопротивление выше. Оценка итоговой эффективности показывает, что мощность системы для выработки электроэнергии при использовании полученного гибридного материала может быть повышена на 3-4%. На данный момент существуют теоретические предпосылки, что эффективность модификации может быть повышена за счёт изменения ионной формы модифицируемой мембраны, покрытия поверхности циркония фосфатными группами, оптимизации концентраций, времени обработки и других условий синтеза. Приведённые результаты объяснены на основе микрогетерогенной модели строения ионообменных мембран и теории полуэластичных пор.

1. Logan B.E., Elimelech M. Membrane-based processes for sustainable power generation using water// Nature. 2012. № 488. P. 313.
2. Hong J.G., Chen Y. Nanocomposite reverse electro dialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation// Journal of Membrane Science. 2014. № 460. P. 139.
3. Dlugolecki P., Nymeijer K., Metz S., Wessling M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients// Journal of Membrane Science. 2008. № 319(1-2). P. 214.
4. Safronova E.Y., Volkov V.I., Yaroslavtsev A.B. Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles// Solid State Ionics. 2011. № 188(1). P 129.



# ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА

*Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Васильев А.В., Зайцев Д.Д.*

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет, Москва, Россия

basketevgeny@gmail.com

Материалы на основе гексаферритов находят широкое применение для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств и устройств для хранения информации с высокой плотностью записи. Их магнитные свойства сильно зависят от химического состава и от микроморфологии частиц. Так, известно, что замещение атомов железа на алюминий приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы. Однако процесс внедрения алюминия в кристаллическую структуру гексаферрита протекает при высоких температурах, что обуславливается кинетическими факторами. Такие высокие температуры синтеза приводят к превышению предельного размера частиц монодоменной области и, как следствие, падению коэрцитивной силы. Метод кристаллизации стекол в системе SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет одновременно управлять химическим составом и микроструктурой частиц.

Стекла с номинальными составами 13SrO–5.5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–*n*B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*n* = 3 – 5.5) (1) и 17SrO–(6–*m*)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–*m*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*m* = 1 – 3) (2) были получены путем быстрого охлаждения расплавов с температурами 1250 – 1400 °С. Химический состав образцов стекол был подтвержден методом МС-ИСП. По данным ДТА были определены интервалы температур стеклования, расстекловывания и начала плавления. Для получения стеклокерамики стекла отжигались по разным режимам: (1): изотерма при температурах от 600 до 950 °С с шагом 50 градусов; (2): изотерма (750 °С, 2 ч) и изотерма (970 °С, 24 ч). Для выделения частиц гексаферрита стронция немагнитную матрицу стеклокерамики растворяли в 5% растворе соляной кислоты.

Рентгенофазовый анализ показал, что единственной борсодержащей кристаллической фазой в широком диапазоне составов является борат Sr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кроме фазы бората стронция образцы содержат кристаллические фазы в соответствии с трехкомпонентной фазовой диаграммой SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, данная фаза может рассматриваться как инертная матрица, которая не влияет на фазовые соотношения между оксидами металлов.

Это предположение позволяет упростить предсказание фазового состава стеклокерамики и степени замещения в гексаферрите стронция. При низких температурах отжига ( $650 - 750^{\circ}\text{C}$ ) для образцов характерно присутствие фазы  $\text{SrFeO}_{3-x}$  со структурой перовскита, которая исчезает на заключительных стадиях термообработки. Нами было обнаружено, что образцы стеклокерамики, в которых на промежуточных стадиях образуется большое количество данной фазы, имеют более высокие значения коэрцитивной силы, чем образцы, в которых ортоферрит стронция не образуется. Это может быть связано тем, что при разрушении фазы  $\text{SrFeO}_{3-x}$  образуются частицы гексаферрита стронция меньшего размера, которые должны лучше легироваться алюминием. Степень замещения в  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  варьируется в интервале  $x = 1 - 2$  в зависимости от состава стекла и условий синтеза. Более полное внедрение алюминия наблюдается при высоких температурах, близких к плавлению стеклокерамики.

По данным мессбауэровской спектроскопии для образца  $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}$ , наблюдается падение магнитных полей во всех позициях, при этом алюминий лучше всего входит в октаэдрическую позицию  $2a$ , что хорошо согласуется с данными полнопрофильного анализа дифрактограммы методом Ритвельда.

В соответствии с РЭМ, ниже  $750^{\circ}\text{C}$  гексаферрит стронция кристаллизуется в форме пластинчатых наночастиц с диаметром меньше  $100$  нм и толщиной около  $5$  нм. При более высоких температурах, но ниже температуры плавления гексаферрит формируется в виде субмикронных гексагональных пластинок с размерами около  $350 \times 100$  нм. С дальнейшим увеличением температуры отжига размер частиц увеличивается до микронного диапазона, что приводит к падению коэрцитивной силы.

Измерение магнитных свойств показало, что замещение алюминием приводит к уменьшению намагниченности насыщения. Значение коэрцитивной силы  $H_c$ , сильно зависящее от степени замещения и микроморфологии, резко возрастает при переходе частиц в монодоменную область одновременно с увеличением степени замещения. Наивысшее значение  $(BH)_{\text{max}}$  было получено для образцов с  $x = 2$ :  $H_c = 12500$  Э,  $M_s = 36.5$  ед. СГСМ/г.

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

# ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМАХ $MHal_2 - H_2O - S$ (M - Cu, Co; S – DMSO, DMA, DMF, THF)

*Горбунов А.О., Скрипкин М.Ю.*

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

artyom-laptop@yandex.ru

Изучение процессов сольватации и комплексообразования является одним из основных направлений химии растворов. Однако до сих пор остаются до конца не раскрытыми закономерности влияния природы компонентов на процессы, протекающие в тройных системах соль – вода – донорный органический растворитель, т.е., в системах с конкурирующей сольватацией. В то же время понимание этих процессов позволит раскрыть механизм каталитического действия сольватов переходных металлов, в т.ч. в органическом синтезе, а также влияние различных сольватов на кинетические параметры процессов с их участием, фазовое равновесие и т.д.

К настоящему моменту в Лаборатории химии растворов СПбГУ накоплен обширный экспериментальный материал по диаграммам равновесия раствор – твердая фаза в системах галогениды металлов – вода – органический растворитель. При этом ход изотерм растворимости не всегда удавалось объяснить лишь с позиций строения твердой фазы или физико-химических параметров растворителей (диэлектрическая проницаемость, донорное число). Очевидно, что значительную роль играют процессы в жидкой фазе, приводящие к образованию кристаллосольватов. В связи с этим было предпринято исследование сольватации ионов в данных системах.

Как правило, внимание исследователей сольватационных процессов уделяется системам без ацидокомплексобразования, содержащим в качестве аниона перхлорат, тетрафенилборат или трифторметилсульфонат. В данной работе для изучения были выбраны соли с относительно сильным ацидокомплексобразованием (галогениды). Это позволило выявить влияние природы аниона на процессы сольватации. К тому же вместо «классических» и хорошо изученных водно-спиртовых смесей были выбраны системы, содержащие сильно различающиеся по свойствам растворители (DMSO, DMF, DMA, THF). Концентрация солевого компонента варьировалась от разбавленных к концентрированным растворам, что позволило проследить эволюцию процессов при зарождении частиц твердой фазы.

Благодаря своей простоте и информативности основным методом исследования была выбрана ИК спектроскопия НПВО. С ее помощью было определено содержание воды и органического растворителя в первой координационной сфере ионов меди, а также гидратное число аниона. Ниже приведены диаграммы сольватации хлорида и бромиды меди в системах с тетрагидрофураном (рис. 1, 2). Именно в этих системах растворимость невозможно объяснить с позиций диэлектрической проницаемости или донорной способности растворителя. В частности, из результатов следует, что в системе с THF галогениды меди частично сольватированы органическим растворителем, что приводит к гидрофобным эффектам. Эти эффекты обычно приводят к сильному увеличению растворимости, что и наблюдается на практике.

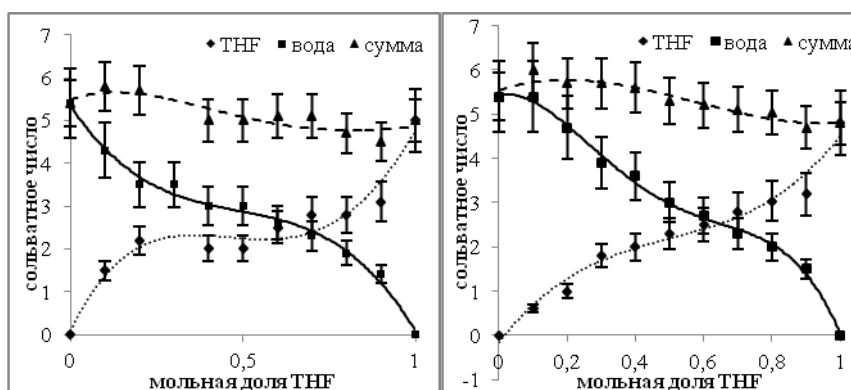


Рис. 1.  $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{THF}$

Рис. 2.  $\text{CuBr}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{THF}$

В работе проводится анализ диаграмм растворимости на основании физико-химических и структурных параметров растворителей. Данные по сольватации галогенидов меди во всем диапазоне концентраций органического и солевого компонентов позволили выявить эволюцию форм существования ионов меди при формировании твердой фазы.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКСИДОВ $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ НА ИХ СВОЙСТВА И ПРОЦЕСС СИНТЕЗА

*Горобцов Ф.Ю.*<sup>1</sup>, *Симоненко Н.П.*<sup>2</sup>, *Симоненко Е.П.*<sup>2</sup>, *Севастьянов В.Г.*<sup>2</sup>,  
*Кузнецов Н.Т.*<sup>2</sup>, *Ефимов Н.Н.*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

<sup>3</sup>Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

phigoros@gmail.com

Иттрий-алюминиевый и железо-иттриевый гранаты обладают рядом полезных свойств, из-за которых первый является востребованным оптическим материалом (в том числе как материал для лазеров), второй – ферритмагнетик, широко использующийся в микроволновых устройствах. Оба вещества устойчивы при высоких температурах и рассматриваются как материалы для термобарьеров и устройств, работающих с большой мощностью и при повышенных температурах. Получение соединений, которые бы сочетали комплекс указанных свойств при низких диэлектрических потерях, сегодня является актуальной задачей. Одним из подходов к решению этой задачи является частичное замещение в кристаллической решётке железо-иттриевого граната ионов  $Fe^{3+}$  на катионы  $Al^{3+}$ . В результате образуются соединения состава  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ , обладающие многими полезными свойствами иттрий-алюминиевого и железо-иттриевого гранатов и сохраняющие их кристаллическую структуру. Данные вещества являются особенно востребованными в высокодисперсном состоянии как в виде порошков и объёмной керамики, так и в виде тонких плёнок и компонентов композиционных материалов. При этом одним из наиболее удобных подходов к синтезу различных типов наноматериалов является золь-гель технология с использованием в качестве реагентов  $\beta$ -дикетонатов металлов [1-5]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов состава  $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$  с применением ацетилацетонатов металлов.

С использованием ацетилацетонатов алюминия, железа и иттрия были приготовлены растворы в изоамиловом спирте с различным соотношением металлов, которые далее

подвергались термообработке при температуре около 131°C, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>-лигандов на алкоксильные фрагменты с образованием гидролитически активных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов. Далее при добавлении воды (в виде раствора в этаноле) инициировался процесс гидролиза и поликонденсации, который контролировался методом ротационной вискозиметрии. Полученные гели далее подвергались сушке при температуре 140°C с образованием ксерогелей. Термический анализ последних позволил определить зависимость температуры кристаллизации оксидов Y<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Fe<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> от их состава. ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ подтвердили образование продуктов со структурой граната. Определение зависимости намагниченности продуктов от напряженности магнитного поля также показало существенное влияние химического состава на магнитные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-07568 А  
и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

1. *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов.* Патент РФ №2407705, 2010.
2. *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко.* Патент РФ №2521643, 2013.
3. *V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov*// Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 307-312.
4. *E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov*// Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 1521-1528.
5. *E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov* // Composites and Nanostructures, 2011, 4, 52-64.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ С-НУКЛЕОФИЛОВ К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО КЛАСТЕРА

*Дайнес Е.А.<sup>1</sup>, Миндич А.Л.<sup>1</sup>, Бокач Н.А.<sup>1</sup>, Жданов А.П.<sup>2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт Общей и Неорганической Химии им. Курнакова РАН, Москва, Россия

lena-daines@mail.ru

Современная химия борводородов по своему разнообразию приближается к химии углеводородов, хотя и охватывает меньшее количество соединений. В последнее время возрос интерес к химии различных полиэдрических борводородных кластеров, что связано с разнообразием их применения, и в первую очередь с применением в <sup>10</sup>B-нейтронозахватной терапии раковых опухолей.

Одной из главных задач в развитии данного метода является селективная доставка борсодержащего препарата непосредственно в раковые клетки. Таким образом, поиск новых путей модификации борных кластеров, содержащих высокое количество атомов бора в молекуле, является актуальным и важным направлением исследований.

В отличие от свободных нитрилов, нитрилиевые производные борных кластеров легко вступают в реакции с различными нуклеофилами, такими как вода, спирты или амины, а также значительно активированы по отношению к 1,3-диполярному циклоприсоединению нитронов и аниона N<sup>3-</sup>.

Кроме того было установлено, что взаимодействие нитрилиевых производных клозо-декаборатного аниона с пиридиниевыми азометин-идами R-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>C<sup>-</sup>(H)C(=O)Ar протекает как нуклеофильное присоединение с образованием продуктов с новой углерод-углеродной связью.

Целью нашей работы было оценить возможность присоединения различных С-нуклеофилов к нитрилиевым производным клозо-декаборатного кластера.

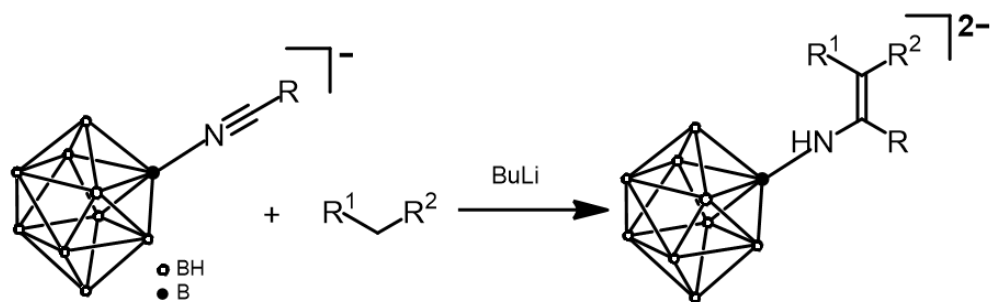


Рис. 1. Схема реакции присоединения С-нуклеофилов к нитрильным производным клозо-декаборатного кластера.

Были проведены реакции нитрильных производных боргидридных кластеров  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$ ) с СН-кислотами  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COMe}$ ;  $\text{R}^1 = \text{CN}, \text{R}^2 = \text{COPh}$ ;  $\text{R}^1 = \text{CN}, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-(NO}_2)_2$  и др.) в присутствии BuLi в качестве основания.

Разработанный нами новый метод функционализации клозо-декаборатного кластера позволяет синтезировать разнообразные потенциально биологически активные вещества для  $^{10}\text{B}$ -нейтронозахватной терапии рака. Полученные соединения могут быть переведены в водорастворимую форму посредством замены органического катиона на натрий.

Авторы выражают признательность СПбГУ за исследовательский грант (мероприятие 2; 12.38.781.2013) и РФФИ (грант 14-33-50679). Физико-химические исследования были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.



# КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ПОРФИРИНА И ЕГО $\beta$ -БРОМ- ЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО

*Дао Тхе Нам, Разумов М.И., Пуховская С.Г.*

Ивановский Государственный химико-технологический университет, г. Иваново

hailantuyentinh@yahoo.com

Тетрапиррольные макрогетероциклы, к числу которых относятся порфирины и металлопорфирины, широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой не только для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения энергии в процессе фотосинтеза, получение синтетических переносчиков кислорода и др.), но и многих практически важных вопросов [1-6].

С целью систематического изучения влияния степени деформации тетрапиррольного макрокольца и электронных эффектов заместителей на кислотно-основные и координационные свойства порфиринов в настоящей работе исследованы 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфирин (I) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфирин (II) в системах ацетонитрил –  $\text{HClO}_4$  и ацетонитрил-1,8-диазабихицикло[5,4,0]ундец-7-ен (ДБУ). Установлено, что при титровании порфирина (I) хлорной кислотой в ацетонитриле происходит последовательное протонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно - и дикатионных форм. Определена суммарная константа основности ( $pK_b = 3.58$ ) и концентрационные интервалы существования ионизированных форм для (I). Однако, для бром-замещенного порфирина (II) получить протонированные формы в системе ацетонитрил –  $\text{HClO}_4$  не удалось, что очевидно связано с его низкой основностью. При титровании сильным органическим основанием оказалось, что кислотные свойства у порфирина (II) на 3 порядка выше по сравнению с (I). Это, очевидно, обусловлено введением в  $\beta$ -положения (I) 8 атомов брома.

Определение области существования депротонированных форм порфиринов позволило изучать кинетику комплексообразования данных соединений с ацетатом цинка по 2 механизмам: молекулярному ( в системе  $\text{АН} - \text{ZnAc}_2$ ) и ионному (в системе  $\text{АН} - \text{ДБУ} - \text{ZnAc}_2$ ). Для обоих соединений при переходе от первого механизма к второму наблюдалось

увеличение скорости реакции на 3 порядка и уменьшение энергии активации ( в 4.5 раз для **II** , в 2 раза для **I**). Это очевидно обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии. Так же наблюдалось увеличением скорости реакции в  $\approx 1000$  раз при переходе от **II** к **I**, что обусловлено стерическими эффектами заместителей, приводящим к искажению плоскостного строения соединения **II**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-01343-а

1. Berezin B.D., *Koordinatsionnye soedineniya porfirinov i ftalotsianina (Coordination Compounds of Porphyrin and Phthalocyanine)*. Moscow: Nauka, 1978, 280 p.
2. Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P., et al., Eds., *Porfiriny: struktura, svoistva, sintez (Porphyrins: Structure, Properties, and Synthesis)*. Moscow: Nauka, 1985, 333 p.
3. Berezin B.D. and Enikolopyan N.S., *Metalloporfiriny (Metalloporphyrins)*. Moscow: Nauka, 1988, 160 p.
4. Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V., et al., Eds., *Porfiriny: spektroskopiya, elektrokimiya, primeneniye (Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, and Application)*. Moscow: Nauka, 1987, 384 p.
5. Kadish K.M., Smith R., Guillard R., Eds., *The Porphyrin Handbook*. Academic Press, USA, 2000, 425 p.
6. Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., and Kuvshinova E.M. *Russian Chemical Reviews.*, 2005, 74, 249-264.

# ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОДУКТА ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

alexander.derbenev@mail.ru

Карбид кремния является одним из наиболее распространённых и перспективных тугоплавких соединений в качестве компонентов бескислородной керамики благодаря стойкости к окислению, механической прочности, фазовой стабильности в широком интервале температур и химической инертности. Карбид кремния на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных веществ в таких областях применения, как авиа-, ракето-, автомобиле-, приборостроение, электроника, изготовление абразивных и режущих инструментов. При этом получение данного соединения в нанокристаллическом состоянии позволяет значительно расширить область его применения. Одним из наиболее удобных способов контролируемого синтеза нанокристаллического карбида кремния является золь-гель технология, позволяющая получать высокодисперсный SiC как в виде порошка, так и в виде тонких пленок, а также высокодисперсных матриц композиционных материалов [1]. Важно, что свойства продукта в существенной степени зависят от условий гидролиза прекурсоров. Таким образом, целью данной работы являлось определение зависимости свойств синтезированного золь-гель методом карбида кремния от скорости гелеобразования ТЭОС в присутствии полимерного источника углерода.

К раствору тетраэтоксисилана и фенолформальдегидной смолы в различных соотношениях добавлялась вода и катализатор – муравьиная кислота, в результате чего инициировались процессы гидролиза и поликонденсации, сопровождающиеся гелеобразованием. Изменение реологических свойств растворов при этом контролировалось с помощью ротационной вискозиметрии. В результате была определена зависимость кинетики процесса поликонденсации от концентрации катализатора и воды. Полученные гели далее подвергались сушке с образованием ксерогелей и последующей термообработке при пониженном давлении, приводящей к формированию высокодисперсных смесей «SiO<sub>2</sub> - C». На следующем этапе при 1400°C в условиях динамического вакуума

производился карботермический синтез порошков карбида кремния, рентгенофазовый анализ которых подтвердил образование продуктов с кубической кристаллической решёткой. В результате была определена зависимость среднего размера кристаллитов карбида кремния от условий гелеобразования при гидролизе ТЭОС. Степень конверсии оксида кремния при карботермическом восстановлении контролировалась с помощью ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол\_a и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

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

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)  
С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ L (L = bipy, phen, bra)  
И КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (n = 10, 12)**

*Дзимова А.Э., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т.*

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

dziba000@mail.ru

Проведено систематическое исследование окислительно-восстановительных процессов в системах M<sup>+</sup>/B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>/L/solv. (M = Cu, Ag; L = bra, bipy, o-phen; n = 10, 12). Синтезированы и охарактеризованы би-, тетра- и гексаядерные комплексы Cu(II) с кластерными анионами бора B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup> и азагетероциклическими лигандами L.

Биядерные комплексы [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>] и [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>(μ-CO<sub>3</sub>)B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>], содержащие в своем составе анион B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup>, получали окислением Cu(I) до Cu(II) в реакционном растворе. Реакции проводили в CH<sub>3</sub>CN при температуре кипения растворителя с последующим добавлением в реакционный раствор DMF или DMSO. В случае аниона B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>, окисление Cu(I) обеспечивают азагетероциклические лиганды L.

Следует отметить, что образующиеся димеры являются основой для формирования полиядерных соединений, которое фактически сводится к их сшиванию. Варьирование исходных компонентов и условий проведения окислительно-восстановительных процессов, позволило синтезировать ряд полиядерных соединений Cu(II), содержащих в своем составе тетраядерный комплексный катион состава [(Cu<sup>II</sup><sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>: [Cu<sub>4</sub>(bipy)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>], [Cu<sub>4</sub>(o-phen)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>], {[(Cu<sub>4</sub>(bipy)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>][Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>]}·4CH<sub>3</sub>CN, [Cu<sub>4</sub>(bra)<sub>4</sub>(μ-OH)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>][Ag<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·10DMF или гексаядерный {[(Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>4</sub>(μ-CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>)}[Ag(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

В синтезированных комплексах, стабилизация крупных комплексных катионов осуществляется, либо анионами B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>, либо комплексными анионами состава [Cu<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>, [Ag(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> или [Ag(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>6-</sup>, последние образуют гетерометаллические комплексы. Следует отметить, что в полиядерных комплексах Cu(II)

анионы  $B_nH_n^{2-}$  и комплексные анионы могут принимать участие в дальних контактах  $Cu(II) \dots H(B)$ ,

оказывая влияние на геометрические параметры димеров, формирующих комплексные катионы.

Ранее нами при исследовании координационной способности кластерных анионов бора  $B_nH_n^{2-}$  с металлами IB-группы были синтезированы первые представители гетерометаллических комплексов, состав которых можно описать общей формулой  $Cat[MB_nH_n]_m$  - это  $\{Cs[CuB_{10}H_{10}]\}_m$ ,  $\{Cs[AgB_{10}H_{10}]\}_m$ ,  $\{[Cu(NCCH_3)_3][AgB_{10}H_{10}]\}_m$  и  $[Au(Ph_3P)_2]\{[AgB_{12}H_{12}]\}_m$ .

Все синтезированные соединения являются первыми примерами полиядерных комплексов  $Cu(II)$  с азагетероциклическими лигандами  $L$  и анионами  $B_nH_n^{2-}$ . Комплексы идентифицированы методами ИК-спектроскопии, РСА; для ряда комплексов изучены ЭПР спектры и температурная зависимость магнитной восприимчивости в диапазоне температур от комнатной до 2К. На основании полученных магнетохимических данных проведена корреляция между строением и свойствами синтезированных комплексов.

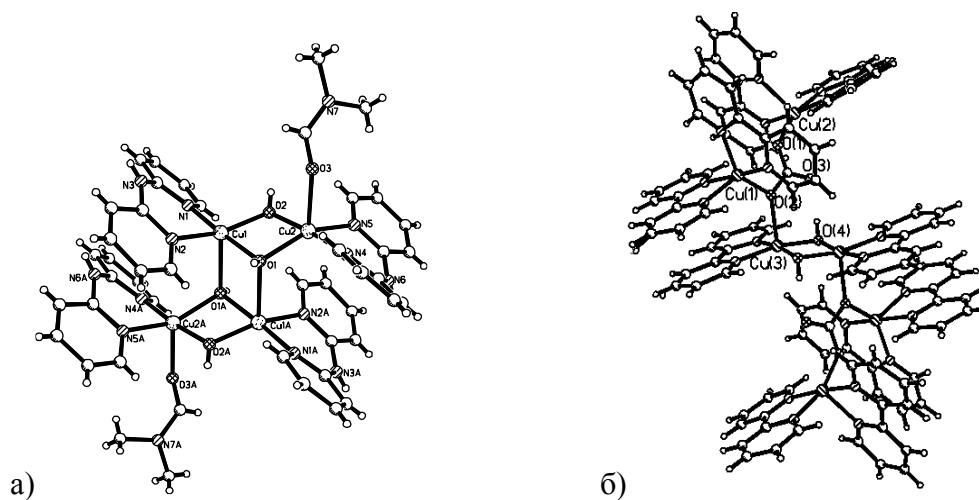


Рис. Катионные части гетерометаллических комплексов:  
 $[Cu_4(bpa)_4(OH)_4(DMF)_2]^{4+}$  (а) и  $[(Cubipy)_2CO_3(Cubipy)(OH)]_2^{6+}$  (б)

Работа выполнена при поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ 596.2014.3).

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Br-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

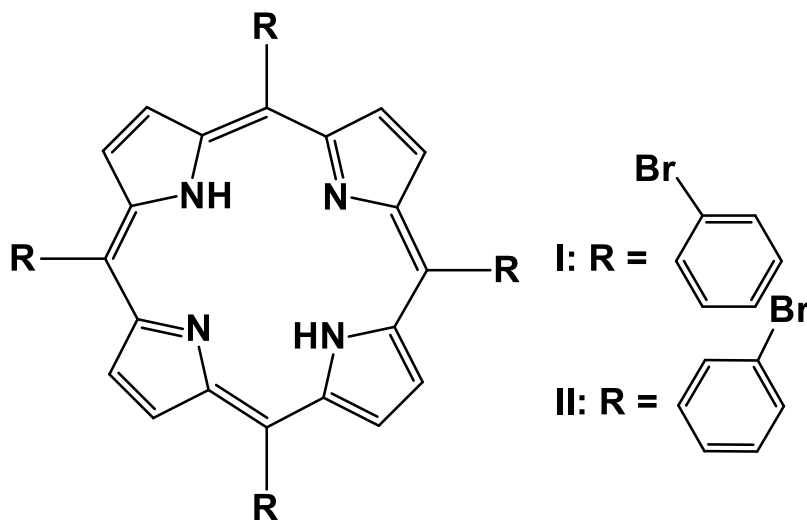
*Доманина Е.Н., Дао Тхе Нам, Пуховская С.Г.*

Ивановский Государственный химико-технологический университет, г.Иваново

domanina-kate@yandex.ru

Синтетические структурно-организованные молекулярные ансамбли, которые могут быть получены на основе производных тетрафенилпорфирина, представляют большой практический интерес в качестве потенциальных энергопреобразующих и электронных систем молекулярного масштаба. Построение таких молекулярных, а в некоторых случаях и супрамолекулярных ансамблей было бы не возможно, если бы не еще одно уникальное свойство порфиринов-лигандов – комплексообразование с катионами металлов.

Как известно, фенильные фрагменты  $H_2TPP$  не могут располагаться в плоскости порфиринового макроцикла. Это накладывает ограничения на возможность переноса электронной плотности от функционального заместителя к реакционному центру по системе сопряжённых связей. Для определения электронного и стерического влияния функциональных групп на координирующую способность лиганда в реакциях комплексообразования с солями металлов исследовались порфирины с различным расположением заместителей в фенильных кольцах.



В настоящей работе изучены координационные свойства Вг-замещенных производных тетрафенилпорфирина ( $H_2TPP$ ), содержащих электроноакцепторные заместители (-Br) в *o*- (**I**) и *m*- (**II**) положениях бензольных фрагментов, с ацетатами меди и цинка в протондонорном растворителе – уксусной кислоте. Введение атомов Вг, проявляющих по отношению к бензольному фрагменту индукционный (-I) и слабый +С-эффект сопряжения, в *o*-положения фенильных колец  $H_2TPP$  приводит к большему снижению электронной плотности на центральных атомах азота реакционного центра молекулы по сравнению с *m*-положением.

Скорость реакции комплексообразования ацетата меди с *орто*-замещенным производным тетрафенилпорфирина примерно в три раза ниже ( $k^{298}_v = 0,27 \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$ ), чем с *мета*-замещенным аналогом ( $k^{298}_v = 0,78 \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$ ) при незначительной разнице в энергиях активации. Аналогичная зависимость получена при образовании цинковых комплексов. Это, очевидно, обусловлено большим влиянием на реакционный центр ближе расположенного атома Вг.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 13-03-01343-а



# КОНСОЛИДАЦИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

*Дударев В.А.*

Лаборатория полупроводниковых материалов ИМЕТ РАН

vic@imet.ac.ru

Информационное обеспечение специалистов достоверной информацией о свойствах современных материалов является необходимым условием развития промышленности и экономики. На современном этапе качественная информационная поддержка специалистов осуществляется с использованием специализированных информационных систем (ИС), основанных на материаловедческих базах данных (БД). Разработка и поддержка ИС по свойствам неорганических веществ и материалов ведется во многих странах. При этом наибольшего прогресса в этом добились США и Япония, которые на базе NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологий, США) и NIMS (National Institute for Materials Science Technology – Национальный институт материаловедения, Япония) предлагают обширные комплексы материаловедческих баз данных. Для разработки современных полифункциональных материалов требуются знания самых разных свойств веществ, что естественным образом показывает необходимость интеграции материаловедческой информации. В последние годы необходимость интеграции была осознана не только на национальном, но и на международном уровне, что вызвало появление ряда программ по интеграции материаловедческих данных.

На текущий момент, одним из крупнейших разработчиков ИС по свойствам неорганических веществ и материалов в России является ИМЕТ РАН, в котором насчитывается шесть БД с доступом через Интернет: <http://www.imet-db.ru>. По количеству специализированных материаловедческих БД ИМЕТ РАН является лидером в России, поэтому неудивительно, что первые попытки интеграции информации по свойствам неорганических веществ были предприняты именно здесь.

Программная инфраструктура для интеграции материаловедческих ИС изначально разрабатывалась в ИМЕТ РАН с использованием передовых информационных технологий в рамках SOA-архитектуры (Service Oriented Architecture): XML, Web-services, .Net. Это позволило консолидировать кроссплатформенные ИС ИМЕТ РАН: БД по фазовым

диаграммам полупроводниковых систем “Диаграмма” (под управлением Oracle), БД по свойствам акустооптических, электрооптических и нелинейнооптических веществ “Кристалл”, БД по ширине запрещенной зоны неорганических веществ “BandGap” (под управлением Microsoft SQL Server) и др.

Первой попыткой международной интеграции ИС ИМЕТ РАН по материаловедению стала интеграция англоязычных версий ИС “Кристалл” и “BandGap” (<http://crystal.imet-db.ru/en/> и <http://bg.imet-db.ru/>) с англоязычной японской ИС “AtomWork” ([http://crystdb.nims.go.jp/index\\_en.html](http://crystdb.nims.go.jp/index_en.html)), разработанной NIMS совместно с европейскими специалистами [1]. Важно отметить, что при согласовании принципов интеграции с японской стороной было решено использовать методику, разработанную в ИМЕТ РАН для объединения ИС на уровне химических систем.

Благодаря проделанной работе по международной интеграции, в настоящий момент пользователи англоязычных ИС ИМЕТ РАН могут не только просматривать релевантную информацию в японской ИС AtomWork, содержащей информацию о более чем 23 тыс. неорганических веществ, но и переходить и в другие материаловедческие БД, разработанные в NIMS (в связи с использованием SSO). Интеграция российских и японских БД по свойствам неорганических веществ вносит вклад в улучшение информационного обеспечения пользователей материаловедческих ИС обеих стран и открыло принципиально новые возможности, связанные с анализом накопленных химических данных, нахождением взаимосвязей и их использованием для компьютерного конструирования неорганических соединений [2]. Найденные закономерности (знания) позволяют сконструировать еще неполученные вещества с заданными свойствами, что расширяет возможности БД, превращая их из компьютерного справочника в интеллектуальные информационные системы. Такие интеллектуальные информационные системы дают возможность прогнозировать еще экспериментально неизученные вещества, оценивать их параметры и принимать решение о путях поиска новых веществ с заданными свойствами.

1. *V.A.Dudarev, N.N.Kiselyova, Y.Xu, M.Yamazaki*. Virtual integration of the Russian and Japanese databases on properties of inorganic substances and materials // MITS 2009. Symposium on Materials Database (NIMS), 2009. pp. 37-48.

2. *Киселева Н.Н., Дударев В.А., Столяренко А.В.* Интегрированная система баз данных по свойствам неорганических веществ и материалов и ее использование для компьютерного конструирования новых соединений // Вестник Казанского технологического университета, Т. 17, №19, 2014, с. 372-376.

# 18-ЯДЕРНЫЙ Cu-Gd ОКСОПИВАЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

*Евстифеев И.С., Бурковская Н.П., Александров Г.Г., Кискин М.А., Ефимов Н.Н.,  
Минин В.В., Еременко И.Л.*

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Москва

i.evstifeev@gmail.com

Гомо- и гетерометаллические системы, содержащие высокоспиновые ионы 3d и 4f металлов представляют интерес, поскольку могут проявлять уникальные магнитные свойства: ферри-, ферро- или антиферромагнитные переходы в упорядоченное состояние, магнетокалорический эффект [1,2]. Поиск новых полиядерных структур за счет вариации геометрии металлоостова, соотношения гетерометаллов, мостиковых лигандов, участвующих в реализации обменных взаимодействий между парамагнитными центрами и др., что в целом отражается на электронном строении молекулы, является одной из главных задач этой области современной химии.

В настоящей работе представлен новый 18-ядерный катионный комплекс  $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{Piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_6]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^- \cdot x\text{Solv}$  (**1**, Рис. 1), который получен в реакции пивалата меди(II) и нитрата гадолиния(III) в щелочной среде и состоит из связанных между собой гидроксо- и пивалатными мостиками трехъядерных фрагментов  $\{\text{Cu}_3\}$  и  $\{\text{Gd}_3\}$ , формируя цикл. Каждый нитрат-анион связан с металлсодержащим фрагментом за счет образования шести Н-связей с OH-группами, образуя полость (Рис. 1).

При исследовании возможности замещения ионов меди(II) на ионы других 3d металлов, а также замещения нитрат-анионов на анионы другого типа, а именно реакции комплекса **1** с хлоридами кобальта(II) и цинка(II), показано, что данные реакции не приводят к ожидаемому замещению, однако происходит внедрение аниона хлора в полость, который связывается с тремя центральными атомами меди с образованием соединения  $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{Piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\mu_3\text{-Cl})(\text{EtOH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^- \cdot x\text{Solv}$  (**2**).

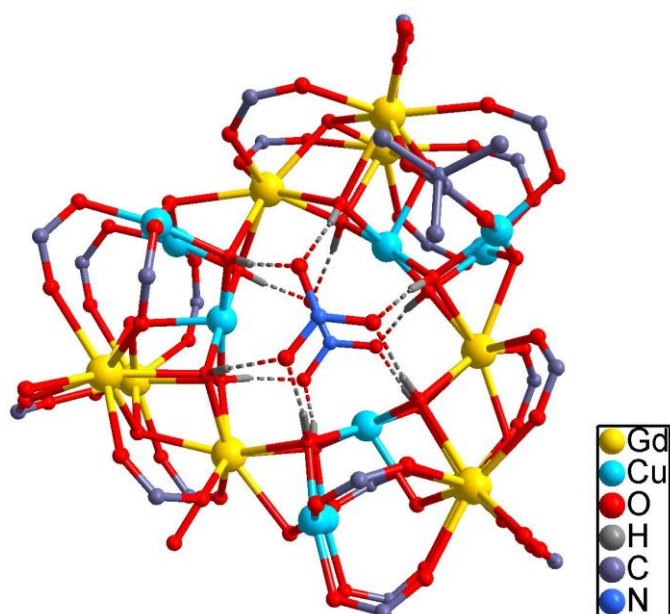


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{Piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_6]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^- \cdot x\text{Solv}$  (**1**)  
(<sup>t</sup>Bu-группы не показаны).

В данных спектроскопии ЭПР для обоих соединений наблюдается обменно-уширенный синглет, свидетельствующий о наличии циклических обменных взаимодействий между ионами металлов. Спектры ЭПР в твердой фазе и в виде этанольного раствора для обоих соединений отличаются лишь интенсивностью, что указывает на то, что соединение сохраняет свое сложное строение при растворении. Анализ магнитного поведения соединения **1** указывает на наличие в нем слабых обменных взаимодействий преимущественно антиферромагнитного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-12430, 14-03-01116),  
Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты НШ-4773.2014.3,  
МК-5522.2014.3), Федерального агентства научных организаций  
и Российской академии наук.

- [1] *Liu J. L. et al.*  $\text{Cu}^{\text{II}} \text{Gd}^{\text{III}}$  Cryogenic Magnetic Refrigerants and  $\text{Cu}_8\text{Dy}_9$  Single-Molecule Magnet Generated by In Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study // *Chemistry-A European Journal*. – 2013. – V. 19. – P. 17567-17577.
- [2] *Sharples J. W., Collison D.* Coordination compounds and the magnetocaloric effect // *Polyhedron*. – 2013. – V. 54. – P. 91-103.

## ПРОТИВОТОЧНО-ЦИКЛИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

*Ерастов А.А., Костянян А.Е.*

Лаборатория химии и технологии экстракции ИОНХ РАН

kost@igic.ras.ru

В 60-70-е годы прошлого века был предложен один из способов интенсификации массообменного процесса, обеспечивающий значительное увеличение эффективности и производительности, применение циклического режима проведения процесса. Сущность данного метода можно описать как поочередная подача контактирующих фаз (в таких процессах как, например экстракция, ректификация, абсорбция и прочих) через контролируемые промежутки времени. Это приводило к упорядочиванию движения их по колонне, снижая продольное перемешивание, а также повышало движущую силу массообмена за счет увеличения разности концентраций. Увеличение производительности происходило за счет того, что одновременно подавалась только одна фаза, и ее сопротивление меньше чем при движение в противотоке.

Особый интерес представляют противоточные циклические процессы разделения, которые можно осуществить в центробежных хроматографических аппаратах, представляющих собой каскад камер, расположенных на поверхности цилиндра или дисков, закрепленных на валу центрифуги или в системе последовательно соединенных многоступенчатых колонн [1]. Эффективность в таких аппаратах составляет до нескольких сотен теоретических тарелок. Благодаря подвижности обеих фаз возможно огромное количество различных вариантов реализации циклических многоступенчатых процессов разделения.

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

Каждый цикл противоточно-циклического процесса состоит из двух стадий: 1–стадия движения 1–ой фазы; 2 – стадия движения 2–ой фазы.

В рассматриваемом циклическом процессе переменная продолжительность стадий движения фаз. При таком проведении противоточно-циклического процесса проба совершает возвратно-поступательное движение в экстракционно-хроматографической установке (колонке) до тех пор, пока не будет достигнуто разделение компонентов. Таким образом, увеличивается путь движения пробы в колонке (колонка как бы удлиняется), что повышает эффективность процесса разделения. Поскольку при движения пробы в колонке наряду с разделением компонентов происходит расширение пиков, обусловленное межфазным массообменом и продольным перемешиванием, для удержания пробы в колонке в течение определенного количества циклов необходимо от цикла к циклу уменьшать продолжительность стадий движения фаз.

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

1. Новые экстракционно-хроматографические процессы разделения органических и неорганических веществ / А.Е. Костанян, А.А. Ерастов, В.В. Белова, А.И. Холькин  
Химическая технология, №4, 2015 г.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В АДДУКТАХ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ РЗЭ С *N,N,N',N'*-ТЕТРАМЕТИЛФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

*Ефимов Н.Н., Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б.,  
Минин В.В., Новоторцев В.М.*

Лаборатория Магнитных Материалов ИОНХ РАН

nnefimov@narod.ru

Поиск новых путей модификации магнитных свойств комплексов лантаноидов через повышение плотности электронных спинов в молекулярном материале не теряет своей актуальности. Превращение магнитно неактивных лигандов в магнитоактивные фрагменты возможно при образовании комплекса с переносом заряда (СТС) между лигандом и молекулой, способной служить по отношению к лиганду эффективным донором или акцептором электронной плотности. Придание органическим лигандам парамагнитных свойств за счет переноса заряда является удобным способом получения новых гетероспиновых комплексов. Ранее нами были получены аддукты динитробензоатов лантаноидов с *N,N*-диметиланилином [1].

При кристаллизации из ацетонитрила продуктов реакции обмена  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и калийной соли 3,5-динитробензойной кислоты в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметилфенилендиамина (TMPD) и ДМСО получены аддукты  $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_3] \cdot 1,4-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{MeCN}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}(\mathbf{1}), \text{Dy}(\mathbf{2}), \text{Y}(\mathbf{3})$ ) и  $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_4] \cdot 3(1,4-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4)$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}(\mathbf{4}), \text{Er}(\mathbf{5})$ ). Благодаря переносу заряда между молекулами аминов и биядерными динитробензоатными фрагментами реализуются стекинг-взаимодействия, определяющие супрамолекулярную структуру полученных комплексов.

Для порошка иттриевого комплекса **3** при комнатной температуре зарегистрирован спектр ЭПР ( $g = 2.00$ ,  $A = 7$  Гс) состоящий из 9 линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядрами четырех атомов азота (рис. 1).

УФ-спектры растворов комплексов **1-5** аналогичны, ион лантаноида не оказывает на их вид заметного влияния. При длинах волн менее  $\approx 370$  нм наблюдается интенсивный рост поглощения, максимум поглощения ( $\lambda_{\text{max}} \approx 260$  нм) связан с переходами ароматических

фрагментов. В спектре присутствуют слабые полосы с  $\lambda_{\max} = 566$  нм и  $\lambda_{\max} = 617$  нм. Положение и форма полос типичны для ион-радикала  $\text{TMPD}^{*+}$ .

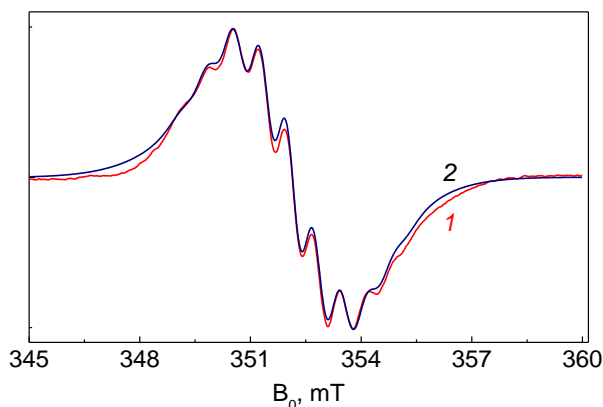


Рис. 1. Спектр ЭПР порошка иттриевого комплекса **3** (1 - экспериментальный, 2 - теоретический).

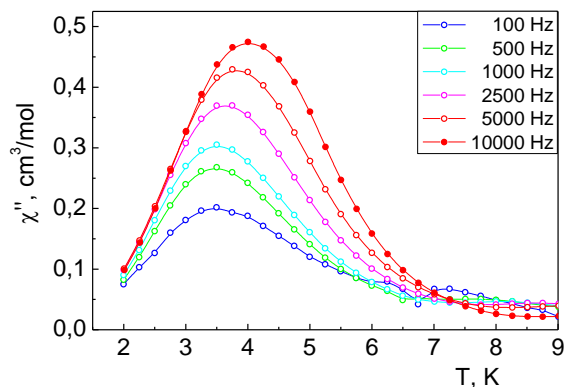


Рис. 2. Мнимая часть динамической магнитной восприимчивости комплекса диспрозия **2** во внешнем магнитном поле  $H = 5$  кЭ.

Перенос заряда вносит заметный вклад в магнитные свойства комплексов. Величина  $\chi_{\text{MT}}$  иттриевого комплекса **3** при комнатной температуре равна  $0.106 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ , что составляет  $\approx 0.29$  от величины  $0.371 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ , соответствующей присутствию одного неспаренного электрона в молекуле. При понижении температуры от 300К до 2К величина  $\chi_{\text{MT}}$  для комплекса **3** равномерно уменьшается, и при 2К составляет  $0.010 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ , что связано с депопуляцией триплетного состояния.

По результатам измерения динамической магнитной восприимчивости диспрозиевый комплекс **2** обнаруживает свойства характерные для молекулярных магнетиков (рис. 2). Оцененное значение потенциального барьера изменения спина редкоземельного иона составляет  $\Delta E/k_B = 52$  К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 13-03-12428, 14-03-00463), Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-1712.2014.3, СП-6585.2013.5) и Президиум РАН.

1. P.S. Koroteev et al. // *Polyhedron* 89 (2015) 238–249`



# КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА В ЛИНЕЙНЫЕ АЛЬФА-СПИРТЫ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Жарова П.А.<sup>1</sup>, Чистяков А.В.<sup>1,2</sup>, Николаев С.А.<sup>3</sup>, Цодиков М.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

<sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

<sup>3</sup> Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

zharova@ips.ac.ru

Одним из наиболее крупнотоннажных продуктов переработки биомассы является этанол, который в основном используется в качестве источника этилена и добавки к бензиновому топливу. Необходимо отметить, что как топливная добавка этанол имеет ряд серьезных недостатков, поэтому его содержание в смесях с бензином не превышает 10-15 %. Каталитическая переработка этанола в более ценные продукты – линейные альфа-спирты в т.ч. бутанол-1 может решить проблему эффективного использования этанола в качестве добавки к бензиновому топливу. Бутанол-1 может быть использован без конструктивных изменений существующих двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, бутанол-1 имеет большую на 25 % калорийность, менее гигроскопичен и летуч, что делает его перспективным энергоносителем альтернативным современным бензиновым топливам.

Изучены закономерности превращения этанола в линейные альфа-спирты в присутствии широкого ряда каталитических систем. Обнаружено, что этанол конвертируется в бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1 с селективностью достигающей 90 % при конверсии исходного спирта 30-70 %. Впервые в присутствии биметаллических гетерогенных катализаторов Au-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществлена реакция β-алкилирования изо-пропанола этанолом. В продуктах совместной конверсии изо-пропанола и этанола содержание пентанола-2, являющегося структурным предшественником пиперилена, достигает 30 мас. %.

С использованием ПЭМ и РФЭС описан генезис наиболее перспективных каталитических систем и выявлены корреляции между структурными особенностями и каталитическими свойствами.

# СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОНОВ

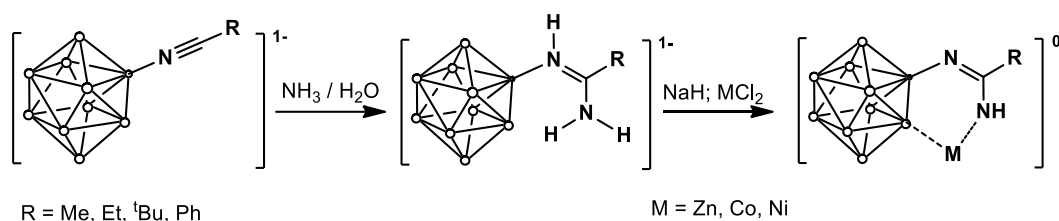
## $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{R}]^-$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}, \text{Ph}$ )

*Жданов А.П., Жижин К.Ю.*

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

zhdanov@igic.ras.ru

В ходе исследования было установлено, что нуклеофильное присоединение одной молекулы аммиака к нитрильным производным *клозо*-декаборатного аниона приводит к образованию незамещенных амидинов:



Процесс протекает в мягких условиях в одном растворе, что значительно упрощает аппаратное оформление процесса и выделение целевого продукта. Все полученные *клозо*-декаборат-амидины охарактеризованы с помощью мультijядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Кроме того, для ряда соединений структура была подтверждена методом РСА монокристаллов (рис. 1). Во всех полученных соединениях заместитель *экзо*-полиэдрический стабилизирован внутримолекулярным протон гидридным-взаимодействием и имеет *Z*-конфигурацию. Стоит отметить, что стерический эффект заместителя R в нитрильной группе оказывает влияние на образование межмолекулярных водородных связей и образование за счет них координационных полимеров.

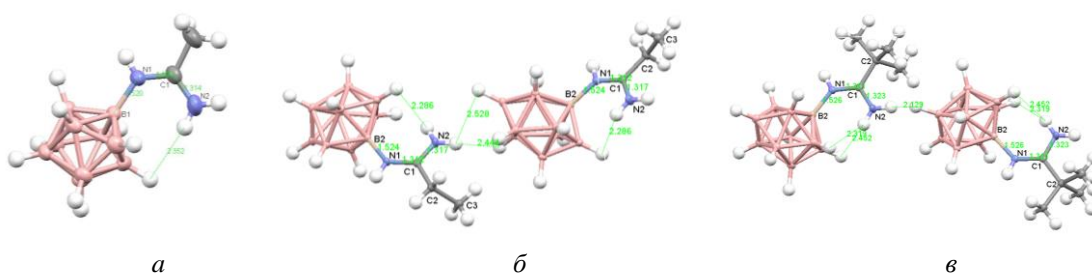


Рисунок 1. Структуры анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\{\text{Z-NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3\}]^-$  (а),  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\{\text{Z-NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5\}]^-$  (б) и  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\{\text{Z-NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_3\}]^-$  (в) по данным РСА

В ходе работы также были исследованы реакции комплексообразования между галогенидами металлов и депротонированными формами амидинов, образующимися *in situ*. По предварительным данным образуются нейтральные комплексные соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 14-03-31789мол\_а, 13-03-00525 а.

# МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Загайнов И.В.<sup>1</sup>, Либерман Е.Ю.<sup>2</sup>, Куцев С.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ИМЕТ РАН

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева

[igorscience@gmail.com](mailto:igorscience@gmail.com)

В последнее десятилетие интерес исследователей к нанокристаллическому диоксиду церия вызван многообразием проявляемых им физико-химических свойств, таких, как контролируемая нестехиометрия по кислороду, уникальные оптические, электрофизические и, в особенности, контролируемые каталитические свойства в зависимости от формы и размера частиц [1]. Интерес к катализаторам на основе диоксида церия обусловлен высокой подвижностью атомов кислорода в кристаллической решетке и большим запасом кислородной емкости (OSC), что делает перспективным их применение в различных редокс-процессах (окисление CO, парциальное окисление углеводородов для получения синтез-газа, синтез Фишера-Тропша, фотокаталитическое окисление, и др.). Увеличение OSC проводят путем изовалентного допирования диоксида церия различными оксидами на основе катионов d-элементов с вакантным внешним энергетическим подуровнем, такими, как цирконий или титан, или посредством гетеровалентного допирования диоксида церия другими редкоземельными катионами, такими как гадолиний, что приводит к повышению кислородной нестехиометрии. С другой стороны, было показано, что для каталитических реакций, протекающих с малой скоростью в кинетическом режиме, наиболее рациональным является применение именно мезопористых катализаторов с диаметром пор 1-10 нм. При этом достигается наиболее эффективное использование пространства пор. Таким образом, создание мезопористых катализаторов на основе допированного диоксида церия является актуальным, в связи с этим целью данной работы являлся синтез и изучение каталитических свойств синтезированных нанопорошков  $Gd_xZr_yTi_zCe_{1-x-y-z}O_2$ .

Соосаждением из раствора неорганических солей металлов под воздействием ультразвуковой обработки с последующим прокаливанием при 150-900°C получен мезопористый нанопорошок твердого раствора на основе диоксида церия ( $Gd_xZr_yTi_zCe_{1-x-y-z}O_2$ ) [2-4]. Проведена характеристика синтезированных образцов методами просвечивающей

и сканирующей электронной микроскопии, РФА, адсорбции азота, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Показано, что все полученные порошки твердых растворов обладают кубической структурой типа флюорит. Средний размер частиц составляет от 7 до 20 нм, удельная поверхность – от 10 до 110 м<sup>2</sup>/г в зависимости от температурного режима прокаливания. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания от 150 до 900°C наблюдается эволюция пористой структуры: происходит исчезновение пор диаметром 2-4 нм с появлением более крупных пор диаметром 20-80 нм, что, по-видимому, связано с агломерацией наночастиц и их ростом.

Показана перспективность применения данных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода в исходной газовой смеси CO – 4.2 об.%; O<sub>2</sub> – 9.6; N<sub>2</sub> – баланс или его избирательного окисления в CO – 1.8 об.%; CH<sub>4</sub> – 1.6; O<sub>2</sub> – 9.6; N<sub>2</sub> – баланс. Температура полной конверсии CO составляла 260-270°C, а при селективном окислении – 320-350°C. Сдвиг в сторону более высоких температур, по-видимому, связан с конкурирующими процессами окисления монооксида углерода и метана. Окисление метана в области температур 250 – 500°C не наблюдалось, что, возможно, связано с образованием прочных адсорбционных комплексов на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению количества доступных активных центров и, как следствие, к снижению каталитической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ

№№ 13-08-01007-а, 14-03-31022-мол\_а.

1. *Trovarelli A.* Catalysis by ceria and related materials. World Scientific Publishing Company. 2002. 528 p.
2. *Zagaynov I.V., Vorobiev A.V., Kutsev S.V.* Synthesis of mesoporous ceria-based nanopowders for functional materials application // *Materials Letters*. 2015. v. 139. p. 237-240.
3. *Загайнов И.В., Синицын И.Д.* Подходы к получению мезопористого нанокристаллического диоксида церия // *Современная наука: Актуальные проблемы теории и практики, Серия «Естественные и технические науки»*. 2014. № 9-10. С. 30-32.
4. *Загайнов И.В., Кульбакин И.В., Климашин А.А.* Получение мезопористого нанокристаллического порошка Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> // *Перспективные материалы*. 2015. № 2. С. 57-62.

# РАЗДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И НЕАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

*Иванов И.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н.*

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

garikkoms@gmail.com

Сложные для разделения смеси, содержащие ароматические и неароматические соединения, в том числе такие ценные углеводороды как бензол, ксилолы, этилбензол, толуол, образуются в процессе каталитического риформинга. Риформинг помимо синтеза востребованных на рынке продуктов, позволяет заметно увеличить глубину переработки нефтяного сырья, что в целом и обуславливает неспадающий спрос на этот процесс со стороны предприятий нефтяной отрасли по всему миру. Вместе с этим остро стоит проблема разделения продуктов риформинга (рифформатов). Перспективным для разделения рифформатов представляется процесс экстрактивной ректификации (ЭР) в присутствии нелетучих разделяющих агентов (РА). Разделяющий агент, избирательно взаимодействуя с компонентами исходной смеси, позволяет увеличивать коэффициенты относительной летучести и ликвидировать имеющиеся в системе азеотропы. Несмотря на то, что процесс экстрактивной ректификации известен уже достаточно давно его физико-химические закономерности остаются по сей день недостаточно изученными.

Одна из характерных особенностей процесса ЭР – это высокие жидкостные нагрузки (РА подается в кратном избытке по отношению к потоку сырьевой смеси) и как следствие высокие энергетические и капитальные затраты. Таким образом, эффективность применяемого РА является одним из важнейших факторов, влияющих на стоимость разделения методом экстрактивной ректификации.

На базе экспериментальных исследований фазовых равновесий и теоретических обобщений в рамках физико-химического анализа мы провели оценку эффективности ряда соединений в числе которых N-метилпирролидон (N-МП), сульфолан и их смесь в соотношении N-МП/сульфолан = 85/15 масс. в качестве РА в процессе ЭР бинарной смеси бензол – гептан, моделирующей смесь продуктов риформинга. Оценка эффективности РА была проведена с учетом расслаивания жидкой фазы в широком диапазоне концентраций на базе анализа хода единичных ( $\alpha = 1$ ) изолиний коэффициента относительной летучести вычисленных без учета РА в жидкой и паровой фазах (Рис1). В данном случае равенство  $\alpha=1$

характеризует так называемое псевдоазетропное состояние, которое в ходе процесса ЭР является непреодолимым. Таким образом, требуемое количество РА для разделения смеси должно находиться в сечениях треугольника не пересекающих единичную изоальфа линию. Из этих соображений наиболее эффективным РА выбран N-МП. Особо стоит отметить, что при пересечении с бинадалями, отделяющими области гомогенных жидких фаз от гетерогенных изоальфа линии претерпевают излом, направленный на увеличение требуемого количества РА для разделения смеси, что свидетельствует о снижении эффективности РА в гетерогенных областях концентраций.

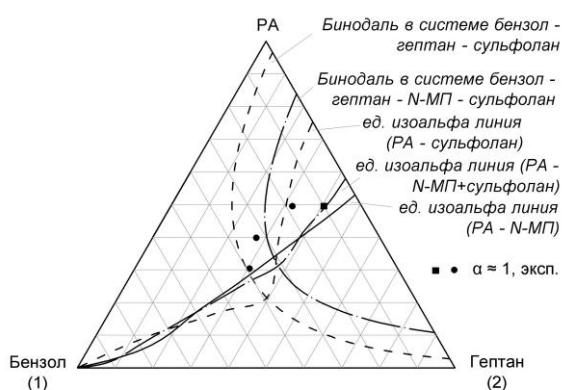


Рис.1. Единичные изоальфа линии в системах бензол – гептан - РА

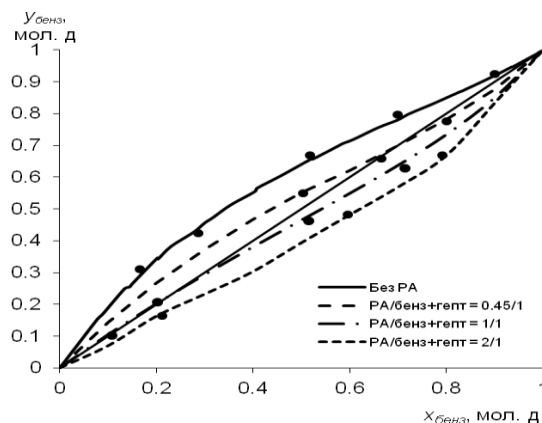


Рис. 2. Равновесие жидкость пар в системе бензол – гептан в присутствии РА – N-МП

Появление единичной изоальфа линии в азеотропной системе связано с инверсией летучестей. Экспериментальным и расчетным путем было установлено, что коэффициент относительной летучести ( $\alpha$ ) бинарной смеси бензол – гептан, вычисленный без учета РА по мере добавления к ней разделяющего агента изменяется от значения  $\alpha=2$  (в отсутствие РА) в сторону уменьшения до значений порядка  $\alpha=0.5$  проходя через значение  $\alpha=1$ . То есть в отсутствие РА равновесный пар обогащается бензолом во всем диапазоне концентраций (рис.2) При добавлении в систему РА – N-МП концентрационный диапазон делится псевдоазетропной точкой на две области в одной из которых пар обогащается бензолом в другой - гептаном и, наконец, при концентрациях N-МП в системе выше критического значения пар обогащается гептаном во всем диапазоне концентраций.

Экспериментальное изучение кинетики экстрактивной ректификации смеси бензол-гептан в присутствии наиболее эффективного из всех исследованных нами РА – N-МП выявило, что добавление разделяющего агента в систему помимо своего положительного влияния – изменения фазового портрета в нужную нам сторону, оказывает и отрицательное - создает диффузионное сопротивление в жидкой фазе, что затрудняет массопередачу и снижает эффективность разделения на 30 % по сравнению с обычной ректификацией бинарной смеси бензол – гептан.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Иванцов М.И.*<sup>1,2</sup>, *Земцов Л.М.*<sup>2</sup>, *Чернавский П.А.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

ivantsov@ips.ac.ru

В настоящее время по всему миру активно разрабатываются и реализуются в промышленности GTL – технологии (Gas-to-liquid) и наиболее перспективным процессом является получение широкой фракции жидких углеводородов из синтез-газа по методу Фишера-Тропша. Таким образом, разработка высокоэффективного катализатора для осуществления данного процесса является весьма актуальной задачей.

В данной работе изучены композиционные материалы на основе различных полимерных матриц (полиакрилонитрил (ПАН), полидифениламин (ПДФА), поливиниловый спирт (ПВС)) и солей кобальта, синтезированные методом ИК-пиролиза. Показано, что в процессе синтеза контакта происходит образование системы, состоящей из металлических частиц Co, иммобилизованных в пиролизованную полимерную матрицу. Размер частиц активной фазы катализатора, согласно данным ПЭМ, составляет 3-15 нм. При этом методом ИК-Фурье спектроскопии установлено образование участков полисопряжения в цепи макромолекулы, которые взаимодействуют с частицами кобальта.

Методом термопрограммируемого окисления в ячейке вибрационного магнитометра установлено, что наночастицы активной фазы катализатора капсулированы в углеродной матрице, что предотвращает их окисление кислородом воздуха при комнатной температуре.

Методами рентгенофазового анализа и магнитометрии *in situ* установлена зависимость фазового состава образца от температуры ИК-пиролиза. Так, при низких температурах синтеза (порядка 250°C) происходит преимущественное образование оксида кобальта (II), тогда как при относительно высоких (500-600°C) формируются частицы металлического кобальта.

Синтезированные системы проявили высокую активность в синтезе Фишера-Тропша. Испытания проводили в установке с фиксированным слоем катализатора в

интервале температур 220-340°C. Ввиду того, что активная фаза катализатора формируется непосредственно в ходе приготовления контакта, испытания проводили без стадии предварительной обработки композита активирующим агентом. Это является отличительной особенностью данных систем и позволяет избежать дорогостоящей стадии предварительного восстановления катализатора.

Установлено, что природа полимерной матрицы значительно влияет на основные показатели синтеза Фишера-Тропша: конверсия СО возрастает в ряду ПДФА (20%) < ПАН (95%) < ПВС(100%). Важно отметить, что производительность по углеводородам C<sub>5+</sub> в присутствии контактов на основе ПАН и ПВС достигала 2000-2500 г/кгМе/час, что на порядок превышает показатели промышленных аналогов.



# ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СИСТЕМАХ С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ-1500

*Изюмова К.В.<sup>1</sup>, Сафонова Ю.А.<sup>1</sup>, Заходяева Ю.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

yz@igic.ras.ru

Развитие новых экологически безопасных методов извлечения, разделения и концентрирования веществ – одна из фундаментальных задач современной химии и технологии. В последние десятилетия интенсивно развивается метод экстракции в системе с двумя несмешивающимися водными фазами [1–3]. Гетерогенность в такой системе достигается добавлением растворов двух несмешивающихся водорастворимый полимеров или соли – фазообразователя. В результате система расслаивается на две водные несмешивающиеся фазы, в верхнем слое которой находится насыщенный раствор полимера, выполняющего роль органической фазы в традиционной экстракции, а нижний слой насыщен фазообразующей солью. Данная система является безопасной для человека.

В настоящей работе проведены исследования по распределению ароматических кислот – производных бензойной кислоты в двухфазной водно-полимерной системе на основе полиэтиленоксида с молекулярной массой 1500 (ПЭО-1500).

С целью выбора условий проведения эксперимента были построены фазовые диаграммы для систем ПЭО-1500 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, ПЭО-1500 – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O и ПЭО-1500 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, показывающие соотношение компонентов, при котором происходит расслоение фаз. По полученным фазовым диаграммам установлено положение критической точки и выбран оптимальный состав системы для проведения исследований.

Получены данные по коэффициентам распределения и коэффициентам разделения для бензойной (БК), салициловой (СК), ацетилсалициловой (АСК) и сульфосалициловой (ССК) кислот в системах ПЭО-1500 (15% (масс.)) – M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9% (масс.)) – H<sub>2</sub>O. Экстрагируемость ароматических кислот изменяется в ряду: БК (3.60) > АСК (2.52) > СК (1.38) > ССК (1.05). Показано, что природа фазообразующей соли влияет на коэффициенты распределения кислот.

Показано, что возможно эффективное разделение ароматических кислот в двухфазных водно-полимерных системах на основе ПЭО-1500 в мембранном экстракторе.

1. Альбертсон П.-О. Разделение клеточных частиц и макромолекул: пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 384 с.
2. Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона // Доклады Академии Наук. 2013. Т.448. № 4. С.427–429.
3. Рындина Е.С., Проскурнин М.А., Жирков А.А., Шкинев В.М. Влияние полиэтиленгликолей на чувствительность термолинзового определения кобальта нитрозо-р-солями различного строения (нитрозо-р-солю и 2-нитрозо-1-нафтолом) // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 2. С. 149–156.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОМ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ NASICON, СОСТАВА $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0$ )

*Ильин А.Б.*<sup>1,2</sup>, *Ермилова М.М.*<sup>2</sup>, *Орехова Н.В.*<sup>2</sup>, *Ярославцев А.Б.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, г. Москва

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Novsel25@yandex.ru

Материалы, относящиеся к структурному типу NASICON (сокращение от NA Super Ionic CONductor), можно описать следующей формулой:  $\text{A}_x\text{B}_2(\text{ZO}_4)_3$ , где А – обычно щелочной или щелочноземельный элемент, В – поливалентный элемент (Zr, Ti, In и др.), Z – фосфор или кремний. Структура представляет собой октаэдры  $\text{BO}_6$  и тетраэдры  $\text{ZO}_4$ , сочлененные таким образом, что между ними формируются объемные пустоты, формирующие трехмерную сетку каналов. Часть этих пустот заселено катионами А. В связи с этим данные материалы обладают рядом ценных свойств, таких как высокая ионная проводимость, вариативность каркасной структуры, благодаря чему можно проводить изо- или гетеровалентное замещение ряда ионов как в катионных так и в анионных позициях без существенного изменения структуры [1].

Такое замещение также может оказаться полезным в катализе, так как позволяет варьировать концентрацию и силу Льюисовских и Брэнстедовских кислотных центров. Высокая доля ковалентности химических связей в каркасных соединениях способствует их высокой термической и химической стабильности, например по отношению к воде и оксидам серы, что особенно важно для катализаторов. В ряде работ [2-5] показано, что соединения со структурой NASICON активны в процессах кислотного и окислительно-восстановительного катализа.

Основное внимание в данной работе было уделено изучению влияния гетеровалентного легирования в анионные позиции на каталитическую активность материалов на основе  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON. Для этого по методу Печини были синтезированы катализаторы состава  $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1.0$ ).

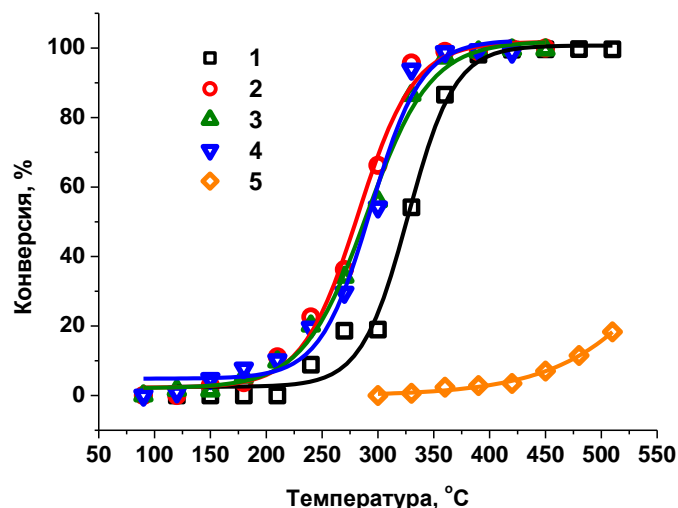


Рис. 1. Зависимость конверсии спирта от температуры на синтезированных катализаторах в сравнении с холостым опытом. 1 –  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 2 –  $\text{Li}_{0,9}\text{Zr}_2\text{P}_{2,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{12}$ , 3 –  $\text{Li}_{0,5}\text{Zr}_2\text{P}_{2,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{12}$ , 4 –  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{MoO}_{12}$ , 5 – холостой опыт (только носитель –  $\text{SiO}_2$ ).

Исследование каталитических свойств синтезированных соединений в превращениях этанола показало, что все синтезированные образцы проявляют активность в реакциях дегидратации и дегидрирования этанола. Основными продуктами являются  $\text{C}_2$ -углеводороды,  $\text{C}_4$ -углеводороды, ацетальдегид, диэтиловый эфир и водород. На недопированном образце при низких температурах преимущественно образуется диэтиловый эфир, а при повышенных образуются  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_4$ -углеводороды. Допирование молибденом приводит к снижению температуры начала реакции в среднем на  $60^\circ\text{C}$  и к усилению дегидрирующих свойств с соответствующим резким увеличением выхода и селективности по ацетальдегиду и водороду.

1. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* Complex phosphates with NASICON structure ( $\text{A}_x\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$ ) // *Z.Neorg.Khim. Suppl.* 2006. V.51. P. 95–114.

2. *Agaskar P., Grasselli R., Buttrey D., White B.* Structural and Catalytic Aspects of Some NASICON - Based Mixed Metal Phosphates // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 110. P. 219.

3. *Serghini A., Brochu R., Ziyad M., Vedrine J.* Behaviour of Copper–Zirconium Nasicon-type Phosphate,  $\text{Cu}^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , in the Decomposition of Isopropyl Alcohol // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. V. 87, N 15. P. 2487.

4. *Brik Y., Kacimi M., Bozon-Verduraz F., Ziyad M.* Characterization of active sites on  $\text{AgHf}_2(\text{PO}_4)_3$  in butan-2-ol conversion // *Microporous and mesiporus materials.* 2001. V. 43. P. 103.

5. *Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И.* Каталитическое дегидрирование пропанола-2 на Cu, Co, Ni-содержащих Na-Zr- фосфатах // *Ж. физ. химии.* 2012. Т.86. №6. С.1041–1047.

# ИЗУЧЕНИЕ БИОГЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ

*Ильин В.А.*<sup>1,2</sup>, *Тарасов В.П.*<sup>1</sup>, *Сафонов А.В.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория физических методов исследования строения  
и термодинамики неорганических соединений, ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Лаборатория химии технеция, ИФХЭ РАН

docktorvrach@mail.ru

Развитие промышленности с конца 19 века привело к загрязнению почв и водных экосистем высокотоксичными соединениями металлов вследствие неконтролируемых выбросов, аварий и захоронения отходов производств без соблюдения установленных норм и правил. Одним из наиболее перспективных методов очистки является биоремедиация – комплекс способов детоксикации объектов окружающей среды за счет использования метаболизма биологических объектов: растений, насекомых, микроорганизмов, грибов и бактерий. В мире успешно применяются различные способы биологической очистки почв и поверхностных вод от нефтепродуктов, пестицидов, хлорорганических соединений и ряда металлов.

Данная работа направлена на изучение процессов иммобилизации металлов микробным сообществом, обитающим в загрязненных подземных водах в районе бассейна Б-2 ОАО «СХК» (Томск, Красноярский край) и озера Карачай ПО «Маяк» (Челябинская область). На данный момент из загрязнённых экосистем выделено более 50 чистых культур микроорганизмов с различным типом метаболизма. Большой интерес представляют бактерии рода *Shewanella* и *Paenibacillus*, способные восстанавливать соединения металлов в высших степенях окисления [Tc(VII), U(VI)] до низших малорастворимых форм, сорбировать некоторые металлы биогенными экзополимерами и минеральными осадками (полифосфаты, сероводород), предотвращая их миграцию с естественным током воды. Так, ферментная система бактерии *Shewanella putrefaciens* способна восстанавливать семивалентный Tc до четырехвалентного и осаждать его в периплазматическом пространстве [1]. Штамм *Paenibacillus jamilae* вырабатывает экзополисахарид, который аккумулирует Pb, Cu, Ni, Co, Zn, что в дальнейшем приводит к преципитации данных соединений [2]. Выделенный штамм *Shewanella xiamenensis* обладает способностью аккумулировать в цитоплазме Cs в ионном

виде из раствора с начальной концентрацией  $10^{-2}$  М. В ходе работы планируется определить возможность микроорганизмов из коллекции восстанавливать соединения Cr, V, U, Tс, аккумулировать соединения цезия, выяснить влияние физико-химических условий на протекание этих процессов, установить формы и свойства образующихся комплексов методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, EXAFS и XANES структурным анализом.

1. *D. Prakash et. al* Bioremediation: a genuine technology to remediate radionuclides from the environment/ *Micr. Biotech.* (2013), p. 349-360
2. *J. A. Morillo Perez, M. Aquilera and others* Biosorption of heavy metals by the exopolysaccharide produced by *Paenibacillus jamilae*/ *World J Microbiol Biotechnol* (2008), p. 2699-2704

# ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР

*Ишанов К.П., Губин С.П.*

Лаборатория химии наноматериалов ИОНХ РАН

konstantin.ishanov@mail.ru

Нанокomпозиционные материалы на сегодняшний день привлекают огромный интерес со стороны учёных и исследователей различных областей, благодаря спектру различных химических и физических свойств, в частности механических, магнитных, каталитических и пр. Нанокomпозиты на основе полимерных микросфер имеют ряд преимуществ перед другими «подложками», такие, например, как подвижность композита в среде, а так же возможность проведения синтеза в неорганических растворителях.

При синтезе нанокomпозитов с наилучшими характеристиками, необходимо:

- 1) Получить максимально возможную долю наночастиц на поверхности микросфер.
- 2) Добиться коллоидной стабильности композита
- 3) Синтезировать наночастицы с заданным диаметром и их узким распределением по размерам
- 4) Получить равномерное распределение наночастиц между микросферами.

В связи с этим, поиск новых подходов для синтеза композитов является актуальным.

В нашей работе на данном этапе мы синтезировали ряд композиционных материалов на основе полистирола, с нанесением на поверхность наночастиц серебра или золота. Полученные композиты имеют более равномерное, по сравнению с классическими методами, распределение наночастиц как по размерам, так и по поверхности микросфер.

Для синтеза использовались микросферы полистирола, поверхность которых покрыта различными функциональными группами (ФГ), такими как  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ . Функционализации поверхности достигали различными способами, как в процессе синтеза микросфер (применением линкеров особого состава), так и нанесением ФГ на уже готовые микросферы полистирола. Нанесение наночастиц серебра так же осуществлялось различными способами. Разница заключалась в количестве стадий: в случае 2-х стадийного способа получения сначала осуществлялся синтез наночастиц серебра, а затем производилось их нанесение на поверхность микросфер (рис.1). Одностадийный метод,

in situ, предполагал синтез наночастиц серебра в присутствии микросфер полистирола, с параллельной иммобилизацией образующихся наночастиц на поверхности микросфер (рис. 2).

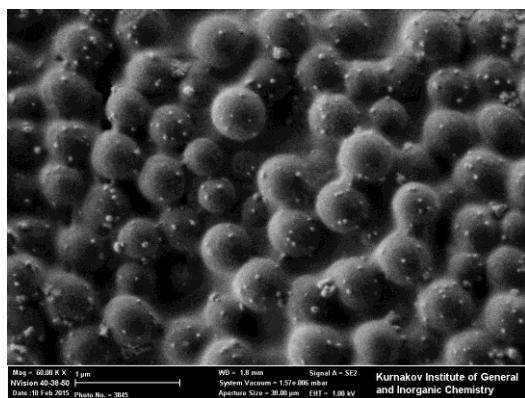


Рис. 1. Полистирольные микросферы с иммобилизованными наночастицами серебра на поверхности (2 стадии)

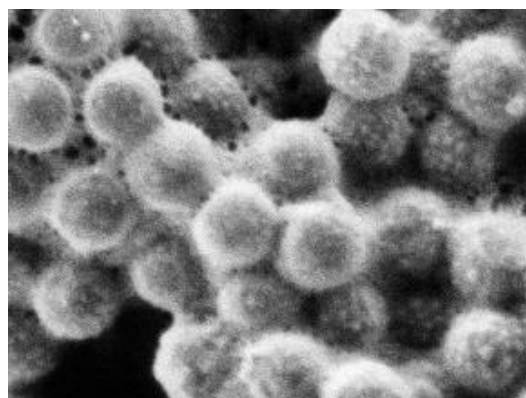


Рис. 2. Полистирольные микросферы с иммобилизованными наночастицами серебра на поверхности (1 стадия)

При этом, предположительно, образующиеся зародыши наночастиц закреплялись на поверхности микросфер, и далее их рост происходил уже непосредственно на микрогранулах полистирола.

В дальнейшем можно варьировать условия синтеза, с целью получения более равномерного покрытия микросфер полистирола наночастицами.



# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ.

*Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И.*

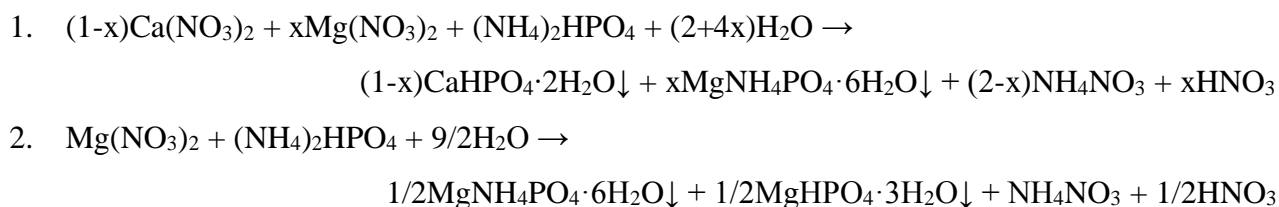
Лаборатория неорганического материаловедения МГУ им. М. В. Ломоносова

[gilyanakk@gmail.com](mailto:gilyanakk@gmail.com)

Композиционные материалы, содержащие фазы трикальцийфосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) и/или гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) одобрены и разрешены к клиническому применению на территории большинства стран мира. Главное преимущество этих материалов в том, что они обладают высокой биологической совместимостью и остеокондуктивностью *in vivo*. Однако они имеют низкие показатели скорости биорезорбции, остеоиндукции, трещиностойкости и малой усталостной прочности в физиологических условиях. Идеальный материал в отношении таких характеристик как остеокондуктивность, остеоиндуктивность, биорезорбируемость до настоящего времени не создан. Биорезорбция костного имплантата коррелирует со способностью материала к растворению. Повысить же биоактивность и прочность кальций-фосфатной керамики можно за счет добавления фосфатов магния, поскольку магний интегрирован в решетку гидроксиапатита костной ткани и принимает участие в процессах клеточного метаболизма. Подобные материалы, компенсируя утраченный участок костной ткани, должны создавать необходимые условия для ее регенерации.

Целью работы было получение композиционных керамических материалов в системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния.

Порошки гидратированных фосфатов кальция и магния были синтезированы методом химического осаждения из водных растворов гидрофосфата аммония, нитратов кальция и магния (соотношение  $\text{Ca/Mg}$  в исходных растворах  $(1-x)/x$ , где  $x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ ). Для расчета количеств исходных солей использовали реакции 1 и 2.



Образцы в форме таблеток формовали при удельном давлении прессования 50 МПа. Сформованные образцы обжигали при различных температурах в интервале 700-1000°C с выдержкой при конечной температуре в течение 2-х часов.

По данным РФА фазовый состав порошка был представлен: для  $x=0$  гидроксиапатитом, для  $0,25 \leq x < 0,75$  гидроксиапатитом и струвитом, для  $x \geq 0,75$  струвитом. После обжига при 1000°C фазовый состав образцов керамики был представлен: для  $x=0$   $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , для  $0,25 \leq x \leq 0,50$   $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $(\text{Mg,Ca})_3(\text{PO}_4)_4$ , для  $x=0,75$   $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7/(\text{Mg,Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ , для  $x=1$   $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Все синтезированные порошки могут быть использованы для получения биосовместимых резорбируемых керамических материалов, содержащих фазы трикальцийфосфата, пирофосфата магния, твердых растворов ортофосфата кальция/магния и пирофосфата кальция/магния.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ  
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ  $Zn^{II}$ – $Eu^{III}$   
С АНИОНОМ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ  
И N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

*Кираев С.Р., Николаевский С.А., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.*

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

skiraev@yandex.ru

Интерес к координационным соединениям лантанидов обусловлен их необычными люминесцентными свойствами, которые открывают возможности их применения в качестве материалов для лазеров, компонентов тонких люминесцирующих плёнок, оптических усилителей, сенсоров, излучающих слоёв электролюминесцентных устройств. Состав и строение координационных соединений может существенно влиять на интенсивность люминесценции. Поэтому глобальной целью данной работы является поиск новых типов полиядерных координационных соединений с уникальными фотофизическими свойствами, а так же выявление корреляций по типу «структура-свойство».

В работе произведена модификация известного метода синтеза тетраядерных гетерометаллических комплексов  $Zn(II)$ – $Eu(III)$  с анионами ароматических карбоновых кислот. Использование этого метода позволило синтезировать систематическую серию координационных соединений  $Zn(II)$ – $Eu(III)$  с анионом 1-нафтилуксусной кислоты ( $1\text{-naphac}^-$ ) и N-донорными гетероциклическими лигандами, такими как 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин и пиридин. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что все полученные комплексы имеют тетраядерный  $\{Zn^{II}_2-Eu^{III}_2\}$  металлоостов. Несмотря на отделенность карбоксильной группы в 1-нафтилуксусной кислоте  $-CH_2-$  звеном от конденсированной ароматической системы, показано, что она формирует такие же типы комплексов [1], как ароматические карбоновые кислоты.

Также установлено, что в соединениях с бипиридиновой лигандной системой реализуются внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия замещенных бипиридиновых лигандов с нафтильными фрагментами 1-нафтилуксусной кислоты. Выяснено, что сборка целевых комплексов проходит через стадию образования промежуточного продукта – координационного полимера  $[\text{Zn}(\text{1-naphac})_2]_n$ , который в присутствии ионов  $\text{Eu}^{3+}$  формирует тетраядерный металлоостов.

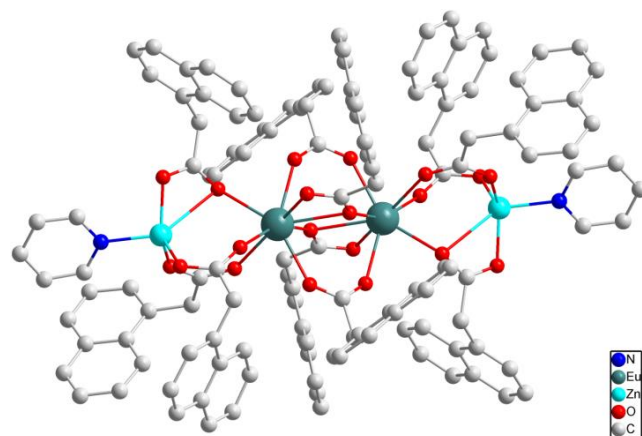


Рис 1. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Zn}_2\text{Eu}_2(\text{1-naphac})_{10}(\text{Py})_2]$

В настоящий момент нами впервые синтезированы и структурно охарактеризованы координационный полимер цинка(II) и три новых молекулярных Zn-Eu-гетерометаллических координационных соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-23-00176).

1. *Гольдберг А.Е.* Синтез и исследование гомо- и гетероядерных комплексов d-, s- и f-элементов с анионами ароматических монокарбоновых кислот: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Москва. ИОНХ РАН. 2011, С. 143.

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ ЛАНТАНОИДОВ ( $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ ) ИЗ ПРЕКУРСОРОВ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Кирдянкин Д.И., Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Ефимов Н.Н.*

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

kird.den@rambler.ru

В настоящее время объектами, вызывающими значительный научный интерес, являются мультиферроики. Это вещества, в которых одновременно реализуются, по крайней мере, два типа упорядочений - сегнетоэлектрическое и (анти)ферромагнитное. Манганиты с общей формулой  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ , обладают сложными магнитными упорядочениями и сегнетоэлектрическими свойствами, зависящими от температуры давления и приложенного магнитного поля. Этот класс соединений с орторомбической кристаллической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ). Исследованию орторомбических манганитов  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  в последние два десятилетия уделяется повышенное внимание, так как в этих соединениях реализуется, хотя и при относительно невысоких температурах, сильная связь между магнитной подсистемой и электрической поляризацией. Экспериментально надежно установлено, что электрическая поляризация в манганитах РЗЭ появляется только после возникновения дальнего магнитного порядка. [1]. Переход из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние во всех оксидах  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  имеет достаточно сложный механизм [2]. Исследования магнитного поведения и электрической поляризации проводятся как на моно-, так и на поликристаллических образцах [3,4].

Задача, поставленная в настоящем исследовании - предложение метода получения мелкодисперсных образцов манганитов  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ , из молекулярных прекурсоров и исследование их магнитного поведения как в постоянном, так и в переменном магнитных полях.

В настоящей работе был проведен препаративный термолиз четырех комплексов в атмосфере воздуха. Скорость нагрева 3 град/мин до 900 °С с последующим термостатированием в течение 10 часов.

РФА продуктов термического разложения цимантренкарбоксилатных комплексов проведен на Bruker D8 ADVANCE X-Ray Diffractometer ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, в геометрии на отражение). Экспериментальные условия съемки  $10 \leq 2\theta \leq 80$

с шагом  $0.01^\circ$  и  $0.6 - 0.9$  сек. на точку. Полученные образцы  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  содержали небольшое количество второй фазы  $\text{LnMnO}_3$ . Содержание фаз определено уточнением по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS [5]. При уточнении использовали структурные модели из [6]. Уточнялись параметры элементарной ячейки, шкальный фактор и размеры кристаллитов. Профиль фона и величину смещения образца в окончательном уточнении фиксировали.

Измерения магнитных свойств проводили на магнетометре PPMS-9 (Quantum Design) в широком интервале температур ( $2-300$  К) и полей ( $100-50000$  Э), а так же в переменном магнитном поле.

На кривых зависимостей намагниченности для  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  отмечается один фазовый переход, который отвечает за антиферромагнитное взаимодействие  $\text{Ln}^{3+}$  с Mn-подрешеткой ( $T_N=4.5$  К). Аппроксимация зависимости  $1/\chi(T)$  по закону Кюри-Вейса  $\chi(T) = C/(T-\theta)$  в интервале температур  $T = 100-300$  К позволила определить значения эффективного магнитного момента образцов  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  и парамагнитной температуры Кюри-Вейса ( $\theta_P$ ). Экспериментальный эффективный момент при комнатной температуре близок к теоретическому  $(\mu^2_{\text{Mn}^{3+}} + \mu^2_{\text{Mn}^{4+}} + \mu^2_{\text{Ln}^{3+}})^{1/2}$ . Парамагнитная температура Кюри-Вейса отрицательна и близка к нулю, что свидетельствует о преобладании отрицательных (антиферромагнитных) взаимодействиях между магнитными ионами. Полученные данные согласуются с известными в литературе [7]. Так же получены интересные данные в переменном магнитном поле.

1. G.R. Blake, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, J. Roriguez-Carvajal, Phys. Rev. B 71, 214 402 (2005);
2. A. M. Kadomtseva, S. S. Krotov, Yu. F. Popov, and G. P. Vorobev, Low Temp. Phys. 32 (8-9). 709-724;
3. H. Kimura, Y. Kamada and Y. Noda, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 51, No. 2, August 2007, pp. 870 -873;
4. G. E. Johnstone, R. A. Ewings, R. D. Johnson, C. Mazzoli, H. C. Walker, A. Boothroyd PHYSICAL REVIEW B 85, 224403 (2012)
5. AXS B. TOPAS. Karlsruhe, Germany, 2005
6. Kagomiya, I.;Kohn, K.;Uchiyama, T.//Ferroelectrics 2002 V.280 P.131-143
7. A. M. Kadomtseva, S. S. Krotov, Yu. F. Popov, G. P. Vorobev, Low Temp. Phys. 32 (8-9). 709-724

# ПРИЧИНЫ ВЛИЯНИЯ АБСОРБЦИИ ДИАМАГНИТНЫХ СУБСТРАТОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кискин М.А.

Лаборатория химии координационных полядерных соединений ИОНХ РАН, Москва

mkiskin@igic.ras.ru

Пористые координационные полимеры (ПКП) могут быть использованы в качестве основы для создания полифункциональных материалов и активных тел сенсоров, так как они способны комбинировать абсорбцию различных веществ с другими функциональными свойствами [1,2]. Некоторые парамагнитные ПКП проявляют уникальные магнитные свойства, которые могут меняться при химических реакциях или адсорбции различных субстратов [1,2]. Взаимодействие ПКП с молекулами-гостями может приводить к изменению магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур, изменению температуры магнитного упорядочения или спин-кроссовер перехода, и других магнитных характеристик. Изменение магнитного поведения ПКП при обмене молекулами-гостями может быть вызвано одной из следующих причин: координация к иону металла или декоординация молекулы-гостя (рис. 1,а); образование или разрыв связи в группе, выполняющей роль канала обменных взаимодействий между ионами металлов (; или изменение длины связи или угла в координационном полимере в результате адаптации кристаллической решетки к молекуле-гостю (рис. 1,б). В докладе будут представлены примеры модификации магнитных характеристик ПКП.

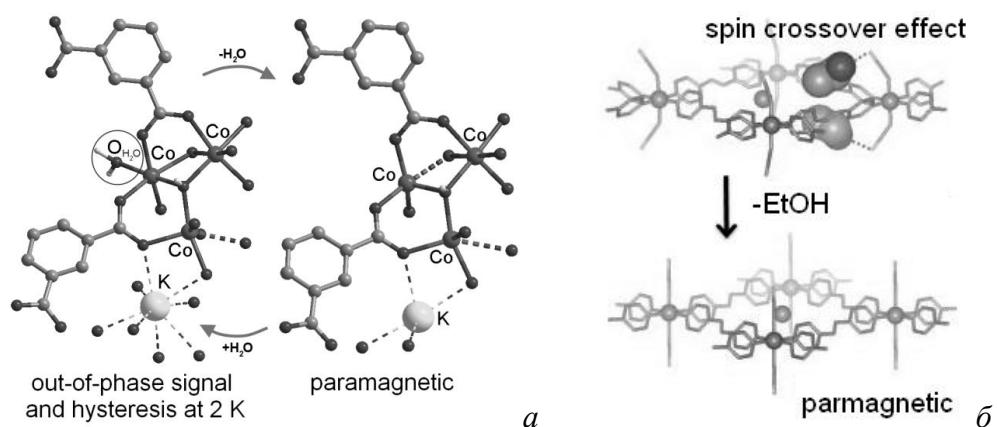


Рис. 1. Пример модификации магнитного поведения при изменении состава ПКП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты НШ-4773.2014.3), Федерального агентства научных организаций и Российской академия наук.

1. Kolotilov S.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., *Curr. Inorg. Chem.*, **2013**, 3, 144.
2. Coronado E., Espallargas G.M., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 1525.



# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ САЙТОВ ЗАХВАТА В СИСТЕМАХ Me@Rg.

*Клещина Н.Н.<sup>1</sup>, Безруков Д.С.<sup>1</sup>, Бучаченко А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Химический факультет Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологии

kleshinanadya@yandex.ru

Определение геометрии наиболее устойчивых сайтов связывания в инертных матрицах является весьма сложной задачей как для экспериментального, так и для теоретического исследования. Ранее в нашей лаборатории был представлен способ для того, чтобы устанавливать термодинамически стабильные сайты захвата, используя методы молекулярного моделирования. К главным чертам предложенного метода относятся: деление изучаемой системы на две части – подвижную и неподвижную; применение молекулярно-механического приближения; расчет полной энергии системы с использованием исключительно потенциалов парных взаимодействий; учет различного числа частиц при расчете энергии систем с коррекцией на одинаковое стандартное состояние; применение метода выпуклых оболочек для определения термодинамически стабильных сайтов захвата. Разработанный нами подход полностью согласуется и, более того, дает объяснение экспериментальным данным для систем Na@Rg, Mn@Rg, Eu@Rg и Yb@Rg. Стоит отметить, что в последнем случае полученные результаты дали возможность успешно провести эксперимент по кинетике превращений одних сайтов захвата в другие.

В то же время, у этого подхода присутствовали некоторые недостатки. Во-первых, не проводился учет на энергию теплового движения атома, а вместо свободной энергии использовалась внутренняя энергия. При низких температурах эксперимента (~4-20K) пренебречь последним допустимо, но точность расчета от этого падает, хоть и незначительно. Значительно существеннее оказался неучет теплового движения атомов, которое, как было установлено нами, вносит вклад как в определение структурных характеристик (ошибка ~3-5%), так и в величину энергии системы (ошибка ~20%). По причине того, что мы работали с относительными энергиями, вероятно компенсация ошибок, но это требовалось проверить. Также ошибка в структурных характеристиках могла вносить

весьма существенные поправки в спектральные расчеты, ожидаемо влияние на сдвиг полосы поглощения.

Для учета этих факторов предложенная модель была немного модифицирована. Частоты колебаний всех атомов в решетке вычислялись в рамках приближения независимо колеблющихся атомов Эйнштейна. Основываясь на найденных частотах строился тепловой эллипсоид, соответствующий нулевому колебательному уровню, и распределение каждого атома имело не дельта-образный характер, отвечающий точечному положению, а гауссов. Интегрирование по данной области пространства позволило перейти от адиабатических к «термодинамическим» потенциалам парного взаимодействия.

Для изучения термодинамической стабильности также была предложена кинетическая схема установления равновесия в кристалле. Были получены аналитические выражения для определения концентрации различных сайтов захвата в матрице инертных газов.

Применение новой модели к изученным ранее системам позволило уточнить структурные характеристики. Число и геометрии найденных ранее стабильных сайтов осталось неизменным, однако определенные заселенности точнее совпадают с данными, полученными из эксперимента.

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра НИВЦ МГУ и при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00422).

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ Pt-Rh ПЛЕНОК

Клименко А.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

alexeyaklimenko@gmail.com

Легирование платины родием приводит к сильному упрочнению платины при высоких температурах, а также повышению жаростойкости. Сплавы Pt-Rh находят применение в изготовлении нагревателей, термометров сопротивления и термодпар, работающих при температуре до 1700 °С. Наиболее востребованными являются сплавы, содержащие 5-20 масс.% Rh. Для изготовления защитных покрытий и стойких электроконтактов необходимо получение плотных гладких пленок данного сплава. Такие объекты можно создать методом электрохимической кристаллизации, который выгодно отличается от других методов нанесения возможностью варьирования параметров осаждения и выращивания покрытий на строго определенных областях поверхности. При этом условия получения пленки будут определять её конечные свойства. Поэтому важной практической задачей является изучение характеристик полученной поверхности в зависимости от параметров электроосаждения.

Целью данной работы является установление влияния параметров электрокристаллизации сплава Pt-Rh на состав и микроструктуру пленок.

Получение пленок проводили из электролита, содержащего 0.02 М  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 0.002 М  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и 0.1М  $\text{HCl}$ , на слой металлической Pt. Потенциалы осаждения подбирались на основе циклических вольтамперограмм (ЦВА) с линейной разверткой потенциала, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Площадь электроактивной поверхности оценивалась с помощью ЦВА в растворе 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в интервале [-0.25;1.2]В (отн. нас.х.с.э.). Изучение микроструктуры поверхности производилось методами атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Фазовый и элементный состав определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

В ходе работы был определен оптимальный интервал потенциалов осаждения [-0.4;-0.1] В (отн. нас.х.с.э.). По результатам АСМ и РЭМ пленки, полученные при -0.1В и -0.2В, плотные и гладкие (шероховатость (Rms) 14 нм и 16 нм, соответственно), без микроскопических особенностей и пор. При уменьшении потенциала

электрокристаллизации образуются более рыхлые пленки с большей шероховатостью поверхности: 34 нм для -0.3 В и 38 нм для -0.4 В, также на их поверхности появляются крупные частицы размером 0.5-1 мкм. Рассчитанный фактор шероховатости для полученной серии образцов составил около  $100 \pm 10$ . Все образцы имеют хорошую адгезию к подложке и не растрескиваются. По данным РФА полученные пленки сплавов Pt-Rh являются однофазными, а их состав лежит в пределах 11-20 ат.% по Rh. Эти величины согласуются с данными РСМА.

Гладкие пленки сплава Pt-Rh могут быть получены с помощью электрокристаллизации при потенциалах от -0.1 до -0.2 В. Уменьшение потенциала приводит к увеличению шероховатости пленок.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО С ЭФИРНЫМИ И СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

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

Лаборатория легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

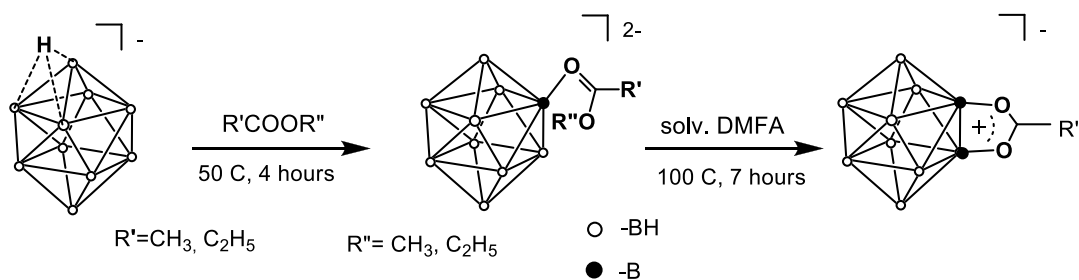
klukinil@gmail.com

На данный момент известно множество производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород [1,2]. Это связано с тем, что данные производные являются удобными стартовыми молекулярными платформами для синтеза кластерных анионов бора с различными химическими и биохимическими свойствами.

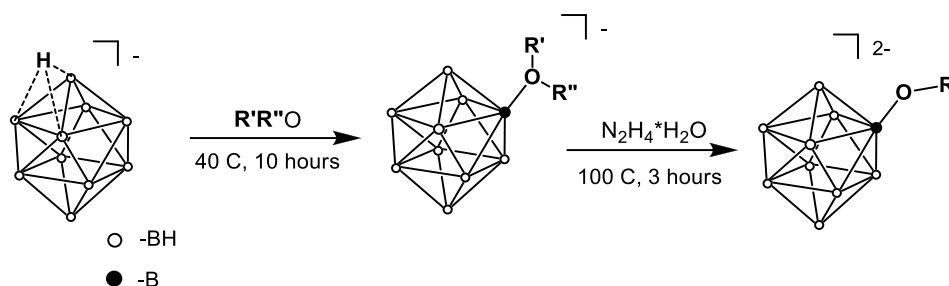
Однако на данный момент известно всего несколько примеров соединений, в которых борный остов присоединен к органическому фрагменту по карбонильному атому кислорода. В ряде работ [3-5] было изучено взаимодействие клозо-боратных анионов с карбоновыми кислотами и их производными: сложными эфирами, амидами, ацилхлоридами, а также показана зависимость строения образующихся замещенных производных от условий синтеза.

Данная работа посвящена разработке новых методов синтеза производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-кислородна основе взаимодействия аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с карбоновыми кислотами, сложными и простыми эфирами.

Процесс взаимодействия аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами носит ступенчатый характер и зависит от температуры реакции.



Существует множество производных клозо-декаборатного аниона с циклическими эфирами, однако практически не известно аналогичных производных с ациклическими эфирами. Это связано со слабой растворимостью борных анионов в ациклических эфирах. Нами был предложен способ получения подобных производных клозо-декаборатного аниона, основанный на взаимодействии аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с органическим субстратом в среде дихлорметана. Дальнейшее расщепление одной из связей C–O приводит к образованию алкокси-производных клозо-декаборатного аниона.



Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 14-03-00864.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. K. Yu. Zhizhin, A. P. Zhdanov, N. T. Kuznetsov, Russ. J. Inorg. Chem. 55 (2010) 2089–2127 DOI: 10.1134/S0036023610140019
2. A. A. Semioshkin, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, Dalton Trans. 8 (2008), , 977–992 DOI: 10.1039/b715363e
3. I. N. Klyukin, A. P. Zhdanov, G. A. Razgonyaeva, Zh. Neorg. Khim. 2013, Vol. 58, No. 12, pp. 1559–1563.
4. K.Yu. Zhizhin, V.N. Mustyatsa, E.A. Malinina, Zh. Neorg. Khim. 2004, 49, (2), 221–230.
5. I. N. Klyukin, A.P. Zhdanov, E.Yu. Matveev, G. A. Razgonyaeva, M. S. Grigoriev, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, J. Inorg. Chem. Comm. 50 (2014) 28-30.

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$

*Коваленко А.Д., Маркелова М.Н., Уточникова В.В.*

Лаборатория химии координационных соединений химического факультета  
МГУ им. М. В. Ломоносова

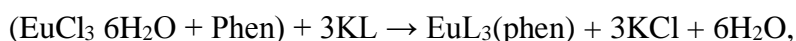
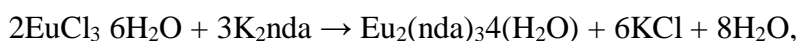
adk1094@yandex.ru

Метод гипертермии активно используется для лечения различного рода заболеваний, в том числе раковых опухолей. Суть его заключается в том, что при нагревании отдельных органов до температур 43–50 °С происходит гибель раковых клеток и возможное стимулирование иммунных.

В магнитной гипертермии в больную ткань помещаются частицы ферромагнитного материала, а нагревание осуществляется за счет переменного магнитного поля. При этом, если использовать ферромагнетики с температурой Кюри в диапазоне 43–50 °С, такие как  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$ , можно добиться автостабилизации температуры нагрева раковых тканей, тем самым делая этот материал перспективным для терапии раковых заболеваний.

Особый интерес вызывает люминесцентное модифицирование магнитных частиц, что позволяет детектировать их положение в организме, например, методом флуоресцентной томографии. Поэтому целью данной работы стала разработка метода люминесцентной модификации магнитных наночастиц.

Наночастицы  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$  сферической формы были получены методом пиролиза аэрозолей. В качестве люминофоров использовались нафтилдикарбоксилаты европия и разнолигандные комплексы парабромбензоата, парайодбензоата и пентафтортерефталата европия с фенантролином. Комплексы были синтезированы согласно реакциям



где  $\text{K}_2\text{nda}$  – нафтилдикарбоксилат калия,  $\text{KL}$  – парабромбензоат, парайодбензоат или пентафтортерефталат калия. Все полученные комплексы демонстрируют интенсивную ионную люминесценцию европия.

Модификация наночастиц производилась путем медленного прикапывания калиевой соли лиганда к суспензии магнитных наночастиц в растворе хлорида европия или смеси хлорида европия и фенантролина при интенсивном перемешивании с последующим отделением методом магнитной сепарации и многократной промывкой наночастиц. Показано, что люминесцентные свойства модифицированной частицы соответствуют люминесцентным свойствам исходного люминофора, и магнитные свойства наночастиц не изменяются. Таким образом, удалось получить магнитные наночастицы, модифицированные люминесцентной оболочкой.



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ В ТОРФЕ МЕТОДОМ МС ПАЛДИ

*Козлова В.А.<sup>1</sup>, Волкова Н.М.<sup>2</sup>, Коротков А.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Лаборатория инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

viktoria29-05@mail.ru

2015 год объявлен Международным годом почв. В связи с этим актуально более подробное изучение состава и полезных свойств торфа в плане экологической безопасности. От этого также зависит возможность его широкого применения в практических целях. Долгое время исследованиям торфа как природного объекта уделялось мало внимания, поэтому в сфере его изучения очень много неизвестного. В состав торфа входят различные химические соединения естественного происхождения и, как оказалось, – экзогенные.

Цель работы – на примере низинного болота Вешка (близ дер. Тарлаково Конаковского района Тверской области) показать наличие в составе торфа органического вещества несвойственного болотам (привнесенного) – антибиотиков и их определение современным методом анализа.

Площадь болота 7.79 га. Из болота вытекает дрена, восприимчив которой река Крутец. Около 50 лет болото принимает стоки животноводческих ферм. Болото не осушалось и добычи торфа здесь не происходило. Случаев возгорания не наблюдалось. Болото живописно, с типичной растительностью: ива, береза, малина и др. Интерес к этому болоту вызван тем, что оно находится в окружении деревень и двух животноводческих ферм, имеется монография по гидрохимическому составу его торфа и болотной воды [1]. С двух сторон болото окаймляют достаточно оживленные автомобильные трассы. Наблюдение за изменением содержания накопленных и вновь поступающих разнообразных вредных веществ на примере одного болота позволит в дальнейшем выявить необходимый биологический и экологический оптимум его существования и понять особенности и значимость этого участка природной среды, прежде всего для проживающего в непосредственной близости окружающего населения.

Авторы предположили наличие антибиотиков в торфе, потому что в настоящее время хорошо известно о широком использовании большой группы препаратов тетрациклиновых антибиотиков и их производных в животноводстве в качестве высокоэффективных лечебно-

профилактических и ростостимулирующих средств. Антибиотики дают животным вместе с кормом, они воздействуют на состав микрофлоры желудочно-кишечного тракта, передвижение пищевых масс и процессы всасывания. Антибиотики повышают привесы молодняка в первую очередь поросят, цыплят, индюшат и телят, снижают затраты корма на 1 кг привеса, уменьшают заболевания и отход, улучшают воспроизводство стада и качество животной продукции. Однако поведение антибиотиков в торфе естественного болота практически неизвестно.

Анализировали пробы торфа отобранного в 2010 г. Отбор проб проводили согласно известным методикам. Пробы высушивали до воздушно-сухого состояния, растирали и просеивали через сито геологическое лабораторное с размером ячеек 1.0 мм. Для идентификации антибиотиков в работе использовали масс-спектрометр ПАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором Autoflex III (Bruker). В ВлГУ разработан и ранее опробован для молока один из возможных вариантов идентификации и определения остаточных антибиотиков [2]. Использовали стандарты антибиотиков CRSO (Corporate Reference Standards Organization) "EliLillyandCompany" (США), "Sigma-Aldrich" (Швейцария) и "Dr. Ehrenstorfer" (Германия). Растворы антибиотиков 1 мг/мл готовили растворением соответствующих навесок в ацетонитриле "Prolabo" (Австрия). Рабочие растворы готовили в день использования, разбавлением исходных – ацетонитрилом.

В масс-спектрах ацетонитрильных экстрактов из нескольких проб торфа, установлено наличие пиков некоторых антибиотиков. В экстрактах обнаружено присутствие метациклина (особенно токсичного и имеющего большое число побочных эффектов), хлортетрациклина, доксициклина, дигидрострептомицина и ласалоцида. С учетом интенсивности и площадей пиков, найденных тетрациклинов, определен диапазон их содержания в торфе – 0.02-0.20 мкг/кг.

1. *Ахметьева Н.П., Лапина Е.Е., Лола М.В.* Экологическое состояние природных вод водосбора Иваньковского водохранилища и пути по сокращению их загрязнения – М.: УРСС, 2008.
2. *Краснова Т. А., Амелин В. Г.* Экспресс-способ идентификации остаточных количеств антибиотика в молоке. Метод масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией // Молочная промышленность. 2013. № 11. С. 34 – 36.

# РАСЧЕТ ТОЛЩИНЫ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$

*Кондратьева О.Н.*

Центр коллективного пользования физическими методами исследования  
веществ и материалов ИОНХ РАН

ol.kondratieva@gmail.com

Пленочные гетероструктуры  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{GaN}$  перспективны для устройств спинтроники. Использование барьерных слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оптимальной толщины на границе  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{GaN}$  позволяет минимизировать напряжения, возникающих на межфазной границе в гетероструктурах в процессе кристаллизации пленок.

В связи с этим в докладе представлена методика расчета, позволяющая оценить критическую толщину и установить предпочтительную структуру слоя оксида алюминия в гетероструктуре  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ . Расчет толщины барьерного слоя может быть проведен из предположения, что поверхность GaN является почти гладкой, ровной и бездефектной [1].

По мнению авторов работ [2], изменение общей энергии Гиббса для таких систем может быть определено по уравнению:

$$\Delta G^{cell} = \Delta G_{\{Al_2O_3\}}^{cell} - \Delta G_{\langle Al_2O_3 \rangle}^{cell} = h_{\{Al_2O_3\}} \cdot \left( \frac{\Delta G_{\{Al_2O_3\}}^f - \Delta G_{\langle Al_2O_3 \rangle}^f}{V_{\{Al_2O_3\}}} \right) + \gamma_{\{Al_2O_3\}}^S + \gamma_{\langle GaN \rangle \{Al_2O_3\}} - \chi \cdot \left( \gamma_{\{Al_2O_3\}}^S + \gamma_{\langle GaN \rangle \{Al_2O_3\}} \right) \quad (1)$$

где  $\Delta G_{\{Al_2O_3\}}^f$  и  $\Delta G_{\langle Al_2O_3 \rangle}^f$  – энергии Гиббса образования 1 моля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в аморфном и кристаллическом состоянии (вещество, заключенное в фигурные скобки { } находится в аморфном состоянии, в угловые < > – в кристаллическом), кДж·моль<sup>-1</sup>;  $V_{\{Al_2O_3\}}$  – молярный объем элементарной ячейки, м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>;  $\gamma_{\{Al_2O_3\}}^S$  и  $\gamma_{\langle Al_2O_3 \rangle}^S$  – поверхностные энергии Гиббса для { $\text{Al}_2\text{O}_3$ } и < $\text{Al}_2\text{O}_3$ >, Дж·м<sup>-2</sup>;  $\gamma_{\langle GaN \rangle \{Al_2O_3\}}$  и  $\gamma_{\langle GaN \rangle \langle Al_2O_3 \rangle}$  – межфазные энергии Гиббса для соответствующих межфазных границ, Дж·м<sup>-2</sup>;  $\chi$  – коэффициент соотношения площадей поверхности { $\text{Al}_2\text{O}_3$ } и < $\text{Al}_2\text{O}_3$ >.

Формулы для расчета параметров, входящих в уравнение (1), даны в работах [2–4]. Из вышеприведенной формулы следует, что в случае, если  $\Delta G^{cell}(h\{Al_2O_3\}, T) < 0$ , то аморфное состояние оксида алюминия является наиболее предпочтительным с термодинамической точки зрения. Следовательно, для того чтобы получить значение критической толщины слоя  $\{Al_2O_3\}$ , функцию  $\Delta G^{cell}$  (1) необходимо приравнять нулю, и полученное уравнение решить относительно параметра  $h\{Al_2O_3\}$ . По результатам расчета была получена критическая толщина слоя оксида алюминия, вплоть до которой он остается в аморфном состоянии (рис. 1 а). Кроме того, была установлена зависимость толщины аморфного слоя оксида алюминия  $h\{Al_2O_3\}$  от температуры  $T$ , позволяющая выбирать оптимальную толщину барьерного слоя в зависимости от температуры кристаллизации (рис. 1 б).

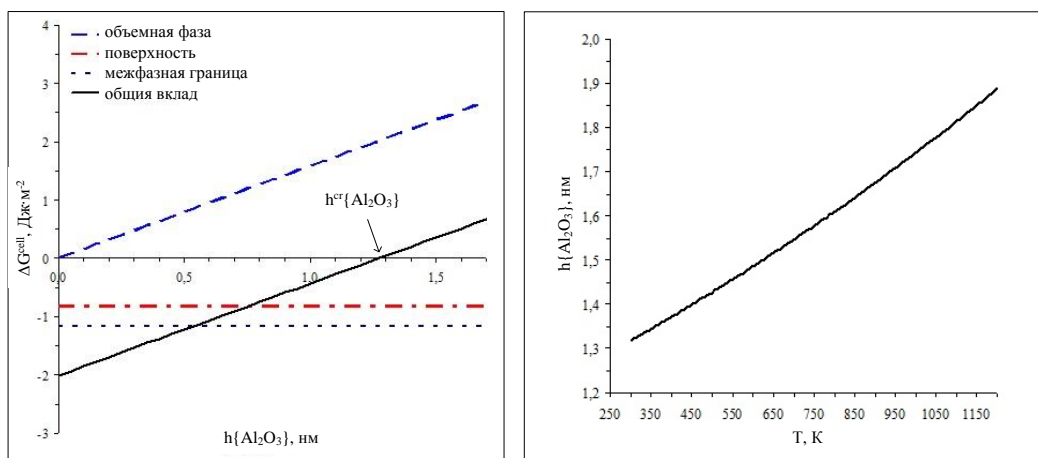


Рис. 1. а – зависимость энергий Гиббса  $\Delta G^{cell}$  ( $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ ) (полной, объемной фазы, поверхностной и межфазной) от толщины барьерного слоя  $h\{Al_2O_3\}$  (нм); б – зависимость толщины барьерного слоя  $h\{Al_2O_3\}$  (нм) от температуры кристаллизации  $T$  (К).

Таким образом, применение указанной методики может существенно снизить количество экспериментальных опытов, направленных на поиск оптимальной толщины барьерного слоя, а также оптимизировать условия кристаллизации пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN без нарушения их сплошности.

1. Стогний А.И., Новицкий Н.Н. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 1. С. 39.
2. Jeurgens L.P.H., Wang Z., Mittemeijer E.J. Thermodynamics of reactions and phase transformations at interfaces and surfaces // Int. J. Mater. Res. 2009. V. 100. № 10. P. 1281.
3. Jeurgens L.P.H., Sloof W.G. et al. Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: Application to aluminum oxide films on aluminum substrates // Phys. Rev. B. 2000. V. 62, № 7. P. 4707.
4. Sommer F., Singh R.N., Mittemeijer E.J. Interface thermodynamics of nanosized crystalline, amorphous and liquid metallic systems // J. Alloys Compd. 2009. V. 467. № 1–2. P. 142.

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ 4f- И 5f-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АМИДНЫМИ И ФОСФИНОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ

*Коротков Л.А.*<sup>1</sup>, *Борисова Н.Е.*<sup>1</sup>, *Решетова М.Д.*<sup>1</sup>, *Иванов А.В.*<sup>1</sup>, *Сумянова Ц.Б.*<sup>1</sup>,  
*Paulenova A.*<sup>2</sup>, *Калмыков С.Н.*<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Oregon State University, Corvallis, USA

korotkov6807@gmail.com

Отделение минорных актинидов от РЗЭ является важным этапом переработки отработанного ядерного топлива. В настоящей работе в качестве селективных экстрагентов предложена серия три- и тетрадентатных лигандов на основе пиридина и 2,2'-бипиридина, содержащих амидные и фосфиноксидные функциональные группы (рис. 1)

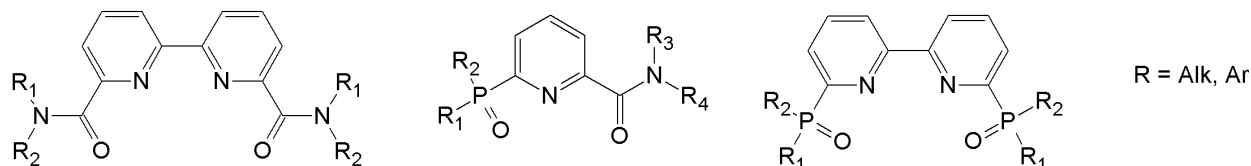


Рис. 1. Структуры исследуемых лигандов

Синтезирована серия лигандов и их комплексов с ионами 4f-элементов, установлены их состав и структура. Показано, что тетрадентатные лиганды образуют комплексы исключительно состава 1:1. Определены равновесные константы комплексообразования ряда исследуемых соединений с ионами f-элементов. Диапазон полученных значений:  $4 < \lg \beta < 8$ , наиболее высокие значения констант демонстрируют комплексы с  $UO_2^{2+}$ . Селективность внутри ряда лантаноидов не наблюдается для всех исследованных лигандов. Проведенные в азотнокислых средах экстракционные эксперименты показали, что диамиды 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты обладают наибольшей селективностью к 5f-элементам. Введение алкильных заместителей в амидный фрагмент приводит не только к ожидаемому повышению растворимости в технологических растворителях, но и к увеличению значений коэффициентов разделения пары Am/Eu. Для тетрадентатных лигандов отмечена нелинейная зависимость коэффициентов распределения f-элементов от кислотности водной фазы, что

связано с конкурентным протонированием молекул экстрагента. Тридентатные лиганды на основе пиридина, содержащие фосфиноксидные и амидные группы, обладают низкой селективностью к минорным актинидам, наряду с этим демонстрируют полное извлечение f-элементов из сильноокислых сред и высокую растворимость в органической фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (соглашение №14.604.21.0082)

**ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ  $\text{CO}_3^{2-}$  – ГРУППЫ  
В ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II)  
С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ L (L = *bipy*, *o-phen*)  
И АНИОНАМИ  $\text{V}_n\text{H}_n^{2-}$ : СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.**

*Кочнева И.К., Дзюова А.Э., Полякова И.Н., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.*

ИОНХ РАН, Москва

Ira.kochneva@gmail.com

В результате систематического исследования окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системах  $\text{Cu}^+/\text{V}_n\text{H}_n^{2-}/\text{L}/\text{solv}$ . (L = *bipy*, *o-phen*; n = 10, 12) синтезировано и охарактеризовано, в том числе методом РСА, семейство биядерных комплексов Cu(II) с мостиковой  $\mu\text{-CO}_3$  группой состава:  $[\text{Cu}_2(\text{L})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{V}_n\text{H}_n$  и  $\{[\text{Cu}(\textit{bipy})_2]_3(\mu\text{-CO}_3)\}\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ . Особенность получения комплексов Cu(II) в присутствии анионов  $\text{V}_n\text{H}_n^{2-}$  в первую очередь определяется их восстановительной способностью, которая количественно может быть охарактеризована соответствующими значениями электронного химического потенциала:  $\mu(\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}) = 6.09$  и  $\mu(\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}) = 5.50$  эВ (оценки в DFT приближении B3LYP/6-31+G\*).

Комплексы  $[\text{Cu}_2(\text{L})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  с высоким выходом были получены на воздухе в результате окислительно-восстановительной реакции из системы  $[\text{Cu}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}]/(\textit{o-phen})$  в смеси  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$  и  $[\text{Ag}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}]/\text{Cu}^+/\textit{bipy}$  в  $\text{DMF}/\text{DMSO}$ . В случае аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  аналогичные комплексы образуются по ОВР при взаимодействии  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{CuV}_{12}\text{H}_{12}]$  с двукратным избытком L или из комплекса меди(II) по реакции  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  с  $\{[\text{Cu}(\textit{o-phen})_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}_2$ . Из системы  $[\text{Ag}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}]/\text{Cu}^+/\textit{bipy}$  в смеси  $\text{DMF}/\text{CH}_3\text{CN}$  выделен тример состава  $\{[\text{Cu}(\textit{bipy})_2]_3(\mu\text{-CO}_3)\}(\text{V}_{12}\text{H}_{12})_2 \cdot 4\text{DMF}$ .

Среди синтезированных комплексов обращают на себя внимание соединения:

-  $[\text{Cu}_2(\textit{o-phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2.5\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Cu}_2(\textit{o-phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot 4\text{DMF}$  (II), в которых в катионной части комплекса обнаружено различие в пространственной ориентации связей Cu-O: *анти-син* и *анти-анти* соответственно (рис. а, б), которое привело к существенному изменению в значениях расстояний Cu...Cu в димерах. В комплексе I

обнаружены слабые магнитные взаимодействия, связанные с коротким расстоянием Cu...Cu в димере (4.441 Å), при этом в II обменные взаимодействия отсутствуют;

- в димерном комплексе  $[\text{Cu}_2(o\text{-phen})_4(\mu\text{-CO}_3)]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{DMF}$  с *анти-анти* координацией  $\mu\text{-CO}_3$  группы, между атомами Cu(II) наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия (Cu...Cu в димере - 5.107 Å); в тримере  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_3(\mu\text{-CO}_3)\}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_2\cdot 4\text{DMF}$  (III) обменные взаимодействия существенно слабее.

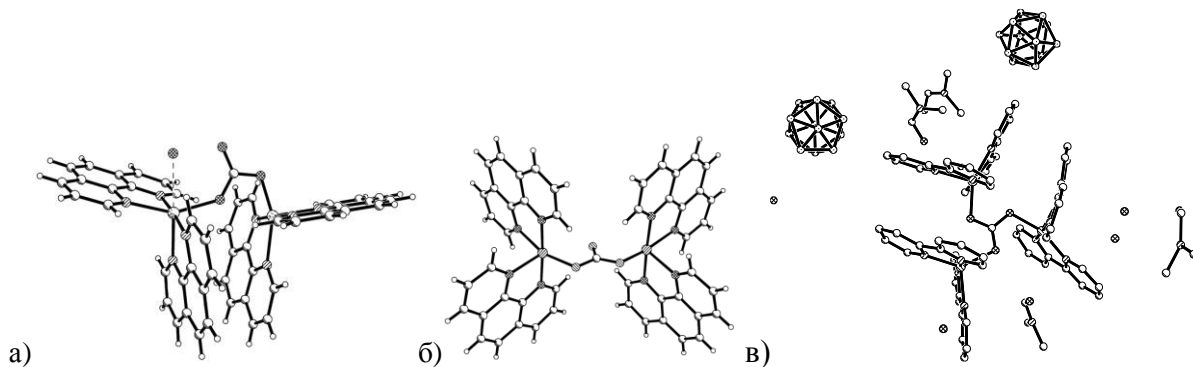


Рис. Строение комплексных катионов в I (а) и II (б), и в III (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ 596.2014.3).



**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ  
ЛАНТАНИДА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРЕФТАЛАТОВ  
СОСТАВА  $(Ln_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$  ( $Ln = Eu, Tb$ )**

*Кошелев Д.С., Гришко А.Ю., Уточникова В.В.*

Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии  
Химического факультета МГУ, Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

dan\_kosh@mail.ru

Интерес к ионной люминесценции лантанидов связан с потребностью в новых люминесцирующих материалах для многих областей науки и техники. Координационные соединения (КС) лантанидов демонстрируют высокоинтенсивную ионную люминесценцию лантанидов за счет использования высокой поглощающей способности органических лигандов в качестве сенсibilизатора. Использование вспомогательных катионов металлов является одним из способов влияния на люминесцентные свойства КС.

При исследовании соединений состава  $(Eu_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ , в которых вспомогательным ионом является нелюминесцирующий  $Y^{3+}$ , была замечена необычная для КС особенность - интенсивность и квантовый выход люминесценции остаются неизменными в широком диапазоне  $x=0,005 - 1$ , а эмиссия лиганда на спектре люминесценции не наблюдается. Время жизни возбужденного состояния  $Eu^{3+}$  в этих соединениях составляет 0,44 мс и не зависит от доли европия вплоть до «критической» концентрации  $x = 0,005$ , при которой в спектре люминесценции начинает проявляться эмиссия лиганда и происходит изменение времени жизни иона лантанида-акцептора. Предполагается, что время жизни возбужденного состояния люминесцирующего иона лантанида вносит существенный вклад в изменение характера релаксации гетерометаллического люминофора и оказывает определяющее влияние на значение «критической» концентрации.

В рамках настоящей работы проводится изучение влияния времени жизни возбужденного состояния люминесцирующего иона  $Ln^{3+}$  на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов на примере соединений состава  $Tb_xY_{1-x}$ . В качестве люминесцирующего иона был выбран  $Tb^{3+}$ , время жизни возбужденного состояния которого

превосходит таковое для  $\text{Eu}^{3+}$  и в терефталате тербия составляет 1.5 мс, что близко к времени жизни возбужденного триплетного состояния терефталат-аниона, которое было определено по кинетике затухания люминесценции в соединении состава  $\text{Gd}_2(\text{tph})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и составило 1.87 мс.

На спектрах люминесценции серии  $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}$ , в отличие от серии  $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}$ , в результате фотовозбуждения терефталат-аниона, уже при  $x < 0.2$  проявляется интенсивная эмиссионная полоса лиганда, и ее доля быстро растет при дальнейшем уменьшении  $x$ . При этом времена жизни возбужденного состояния  $^5\text{D}_4$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  остаются неизменным в диапазоне  $x = 0.01 - 1$  и составляют  $(1,51 \pm 0.07)$  мс.

Полученные результаты позволяют заключить, что даже при сопоставимых временах жизни возбужденных состояний лиганда-донора(L) и лантанида-акцептора(Ln) эффективность передачи энергии  $L \rightarrow \text{Ln}$  остается чрезвычайно высокой и только при существенном разбавлении ( $x < 0,2$ ) релаксация люминофора сопровождается эмиссией лиганда. Как и предполагалось, значение «критической» концентрации изменяется при изменении отношения времен жизни возбужденных состояний лиганда-донора и лантанида-акцептора.

# АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЖИДКИХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ, МОНОЭТАНОЛАМИНЕ И ЭТИЛЕНДИАМИНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

*Краевский С.В.*

Лаборатория металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

[skraevsky@mail.ru](mailto:skraevsky@mail.ru)

Диолы, аминспирты и диамины – растворители с пространственной сеткой водородных связей [1]. В настоящей работе методом молекулярной динамики были исследованы первые их представители – этиленгликоль (ЭГ), моноэтаноламин (МЭА) и этилендиамин (ЭДА) в широком интервале температур. Рассмотрены конформационные превращения молекул этих веществ в жидкости.

В газовой фазе молекулы и ЭГ, и МЭА, и ЭДА, находятся, в основном, в гош-конформации – литературные данные спектральных исследований и квантово-химических расчетов [2]. В кристаллической фазе по данным рентгеноструктурного анализа молекулы ЭГ также находится в гош-конформации, а молекулы МЭА и ЭДА - в конформации транс-. Представляло интерес исследовать конформационные переходы молекул этих растворителей в жидкости в широком интервале температур, т.к. с ними связан механизм подвижности молекул на сетке водородных связей, определяющий особенности физико-химических свойств как этих растворителей, так и процессов сольватации и комплексообразования в их растворах [3].

Методом молекулярной динамики была построена серия моделей жидких ЭГ, МЭА и ЭДА размером 1000 молекул в основном прямоугольном параллелепипеде с периодическими граничными условиями. Использовались потенциалы универсальных силовых полей OPLS и AMBER99. Основные расчеты проведены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН и на кластере ИМПБ РАН в г. Пущино [4].

Для исследования конформационных переходов особое внимание уделялось поведению основных торсионных углов молекул. В проведенном модельном эксперименте торсионные углы молекул в жидкости совершали нерегулярные колебания вокруг положений равновесия. Переходы между положениями равновесия осуществлялись быстрыми скачками. Получены статистические и динамические характеристики подобного движения торсионных

углов в зависимости от температуры. Отношение числа молекул ЭГ, МЭА и ЭДА с гош-конформацией к молекулам в транс-конформации составляет по порядку величины 10:1, 1:1 и 1:10, соответственно, во всем интервале температур, а энергии активации конформационного перехода главного торсионного угла соотносятся как 2,2 : 2,9 : 3,8 соответственно.

Сравнение полученных результатов с литературными данными по энергиям конформационных переходов для одиночных молекул исследованных веществ [2], приводит к выводу, что переход молекул из гош-конформации в транс- в жидкости определяется межмолекулярными взаимодействиями молекул в конденсированной фазе: не только энергией Н-связей, но и топологией сетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований грант № 15-03-04007

1. Родникова М.Н.// Журн.физ.химии 1993.Т.67.С.275
2. Chang Y.-P. and Su T. -M. J.//Phys. Chem. A 1997, 101, 6107-6117
3. Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А.//Журн.структ.химии 2014. Т.55. С.276
4. Белашенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К, Солонина И.А.//Журн.физ.химии 2014. Т.88.С.72

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СТРОЕНИЕ ГИДРАТНЫХ СФЕР ИОНА ДИСПРОЗИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ РСА

*Критский И.Л.*<sup>1</sup>, *Смирнов П.Р.*<sup>2</sup>, *Гречин О.В.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственных химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup> Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

axon92@list.ru

В докладе проанализированы полученные методом рентгеноструктурного анализа кривые интенсивности рассеянного рентгеновского излучения (КИ) и функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРР) водных растворов хлорида диспрозия в широком диапазоне концентраций. Для получения количественных характеристик структурных параметров был применен модельный подход.

При анализе КИ была показана высокая дальняя упорядоченность водных растворов хлорида диспрозия вплоть до разбавленных систем, обусловленная устойчивыми межйонными взаимодействиями на дальних расстояниях.

В ходе модельных построений было установлено, что в насыщенном водном растворе ион диспрозия координирует шесть молекул воды в виде жесткой координационной сферы  $r = 0.238$  нм, которая сохраняется на всем интервале концентраций. Однако, при разбавлении в эту координационную сферу способны встраиваться до трех дополнительных молекул воды на несколько более дальнем расстоянии  $r = 0.260$  нм (в аксиальном положении), связанных с координационным центром значительно слабее и способных к отрыву при увеличении дефицита растворителя. Косвенным подтверждением чего является рост интенсивности пика ФРР при 0.25-0.29 нм, отвечающего взаимодействиям между катионом и молекулами воды входящих в его первую координационную сферу по аксиальным положениям (Рис). Однако, при этом интенсивность пика на ФРР при 0.238 нм с изменением концентрации не меняется, это объясняется тем, что данный пик отвечает за взаимодействия между ионом диспрозия и шестью ближайшими к нему молекулами воды. Также было показано существенное влияние концентрации на количество молекул воды, координируемых ионом диспрозия во второй координационной сфере.

Иными словами, в растворах устанавливается динамическое равновесие между аквакомплексами иона диспрозия с координационными числами (КЧ) от 6 до 9. Причем,

концентрирование раствора сдвигает равновесие в сторону КЧ = 6, а разбавление в сторону КЧ = 9. Однако, даже в разбавленных системах КЧ равное девяти не реализуется и ион диспрозия координирует максимум 8.6 молекул воды в первой координационной сфере.

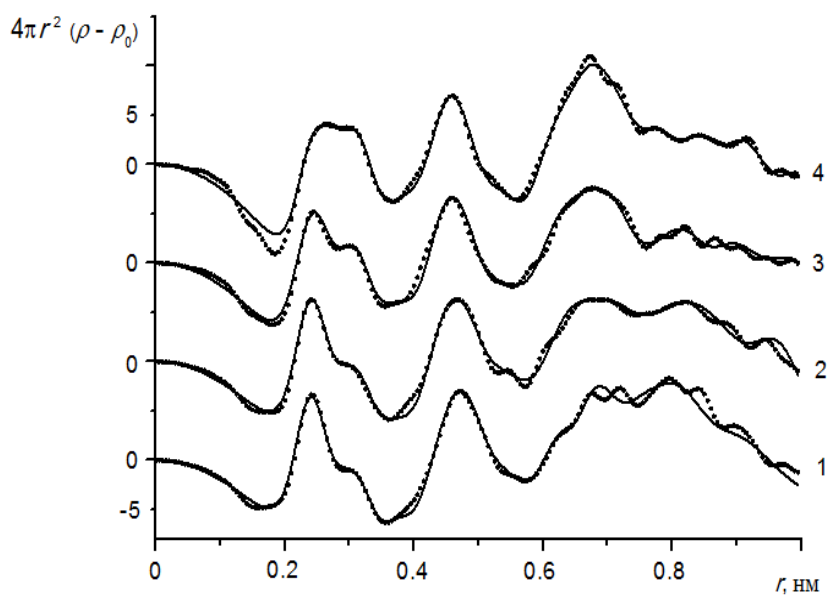


Рис. экспериментальные функции радиального распределения (точки) водных растворов хлорида диспрозия мольных соотношений 1:16 (насыщенный) (1), 1:20 (2), 1:40 (3), 1:80 (4) и теоретические функции (сплошные линии), рассчитанные для оптимальных моделей.

# НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНО- И ДИ-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кубасов А.С.

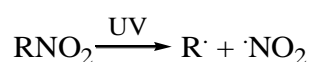
ИОНХ РАН, Москва

fobosax@mail.ru

Известный метод получения нитропроизводных клозо-декаборатного аниона  $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2]^{2-}$  и  $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2]^{2-}$  при взаимодействия  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  с  $\text{NO}_2$  в ацетонитриле является неселективным и приводит к образованию смеси продуктов с невысокими выходами [1, 2].

Нами разработан метод получения нитропроизводных клозо-декаборатного аниона, отличающийся существенно большей селективностью по сравнению с известными. Положительной стороной метода является преимущественное образование анионов  $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2]^{2-}$  и  $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2]^{2-}$  (выходы до 50%) без трудноотделимых примесей. Метод основан на облучении раствора соли  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  в смеси  $\text{RNO}_2$ /ацетонитрил ( $\text{R} = \text{-Me, -Et, -n-Pr, -i-Pr}$ ) светом. При воздействии светом с длиной волны 350-600 нм происходит образованию монозамещенного продукта, а при облучении в спектре  $\lambda < 350$  нм преимущественно образуется дизамещенное производное  $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2]^{2-}$ .

Вероятно это связано с известным по литературным данным гомолитическим разрывом связи C–N под действием излучения[3,4]:



Вторым этапом этого процесса является атака  $\text{R}\cdot$  на анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  по апиальной вершине, которая затем приводит к образованию связи B–N (через стадию анион-радикала  $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9]^-$ ). Образование частицы  $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$  косвенно подтверждается присутствием в реакционной смеси следов продукта его димеризации - аниона  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ .

Строение полученных соединений установлено на основании данных РСА монокристаллов  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2]$  и  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2]$ .

1. C. Nachtigal, W. Preetz. Z. anorg. allg. Chem. 622, 1996, 2057-2060;
2. C. Nachtigal, W. Preetz. Z. anorg. allg. Chem. 623, 1997, 683-686;
3. S. Paszyc. Journal of Photochemistry, Vol. 2, Iss. 3–4, 1974, pp 183–198;
4. Philip L. Ross, Scott E. et al. Applied Spectroscopy, Vol. 50, Issue 5, 1996, pp. 608-613.

# ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

*Кузьмин И.А., Вашурин А.С., Маркус Д.В.*

Ивановский государственный химико-технологический университет

wonderful\_37@list.ru

Изучение каталитической активности металлокомплексов макрогетероциклических соединений является важным направлением для исследования в современной химии. Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов окисления меркаптанов [1-3], например, при дезодорирующей очистке нефти и попутного газа. Для повышения каталитической активности данных соединений необходимо установить основные закономерности влияния строения макроциклов на их каталитические свойства.

В настоящей работе проведен анализ аза- и бензо-замещения на каталитическую активность октафенилпорфирина кобальта и его производных. На рисунке 1 представлены схемы исследуемых макрогетероциклов.

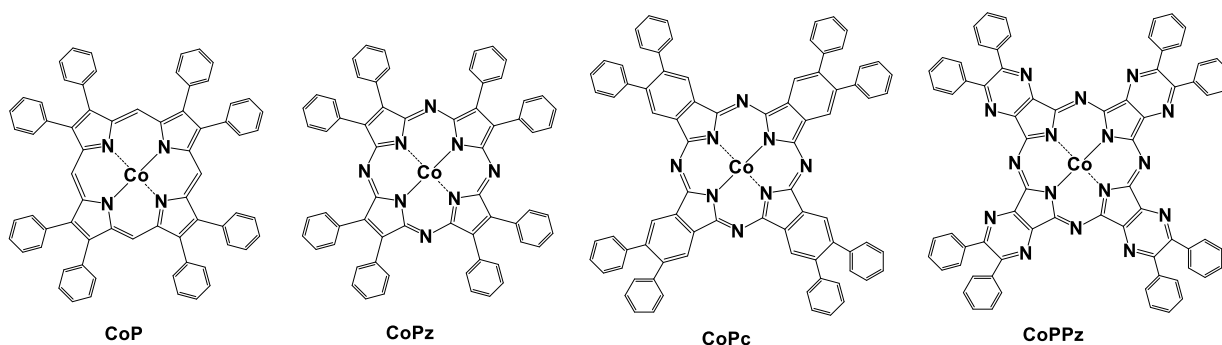


Рис. 1. Объекты исследования: CoP – октафенилпорфирин кобальта, CoPz - октафенилпорфиразин кобальта, CoPc – октафенилфталоцианин кобальта, CoPPz - октафенилтерапиразинопорфиразин кобальта.



Каталитическая активность исследуемых соединений проверялась на модельной реакции. В качестве объекта окисления был выбран диэтилдитиокарбамат натрия (ДТК). Окисление ДТК проводили в диапазоне температур от 20 до 40 °С при значениях рН среды от 6 до 8.

Установлено влияние размера  $\pi$ -сопряженной макроциклической системы на каталитическую активность ряда тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, закономерно изменяющихся по структуре. Показано, что для всех исследуемых систем реализуется общий механизм окисления. Увеличение температуры неоднозначно влияет на скорость окисления ДТК во всем исследуемом диапазоне рН. Нами обнаружен компенсационный эффект катализа, который является косвенным подтверждением сложности механизма процесса окисления ДТК и соответствует изменению лимитирующей стадии процесса в зависимости от температуры и рН среды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00615).*

1. *Mirzaeian M., Rashidi A. M., Zare M., Ghabezi R., Lotfi R.* Mercaptan Removal From Natural Gas Using Carbon Nanotube Supported Cobalt Phthalocyanine Nanocatalyst // *Journal of Natural Gas Sciences and Engineering*. 2014. V. 18. P. 439-445.
2. *Voronina A. A., Tarasyuk I. A., Marfin Yu. S., Vashurin A. S., Rummyantsev E. V., Pukhovskaya S. G.* Silica Nanoparticles Doped by Cobalt(II) Sulfosubstituted Phthalocyanines: Sol–Gel Synthesis and Catalytic Activity. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. V. 406. P. 5-10.
3. *Mani V., Devasenathipathy R., Chen Sh.-M., Gu, J.-A., Huang Sh.-T.* Synthesis and Characterization of Graphene-Cobalt Phthalocyanines and Graphene-Iron Phthalocyanine Composites and Their Enzymatic Fuel Cell Application // *Renewable Energy*. 2015. V. 74. P. 867 874.

# МИКРОЭЛЕКТРОНИКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лачинов А.А.

ФГБОУ ВПО «БГПУ им. М. Акмуллы», Уфа

ФБГУН Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

ctt.bspu@gmail.com

Непрерывное развитие рынка электронных устройств выдвигает все более жесткие требования к эксплуатационным параметрам и технологиям производства микроэлектронных компонентов – структурных единиц конечных устройств. Одни из основных трендов – это увеличение массовости производства при снижении издержек, и появление новых видов устройств. Поиск решений делится на работу в области традиционной, кремниевой электроники и в новых технологических областях. Одним из наиболее перспективных подходов является использование функциональных материалов. В них требуемые свойства закладываются на стадии разработки состава и/или химического строения. К таким материалам относятся различные легированные сплавы, наноструктурированные металлы, низкомолекулярные вещества, полимеры и др.

Из всего множества функциональных материалов выделяются те, которые позволяют изготавливать конечные устройства высокоэффективными и низкокзатратными аддитивными методами. К таким методам относятся различные виды печати. Данная технология повышает эффективность использования сырья (с 20% до 80%) и значительно увеличивает производительность. Печатные методы позволяют сократить технологические этапы в несколько раз по сравнению с литографией. Кроме того, печать не требует создания высокого вакуума, а также нагрева испаряемого вещества при его нанесении.

По данным маркетинговой компании IDTechEx рынок печатной, органической и гибкой электроники находится на начальном этапе развития, современные устройства довольно простые, занимающие небольшой сегмент рынка. Это является дополнительным преимуществом для проектов, реализуемых отечественными исследовательскими и технологическими группами. При наличии научно-исследовательского задела на рынке органической и печатной электроники нет необходимости догонять зарубежные технологии как в случае с кремниевой технологии, фотолитографии и т.п.

Основными материалами для печатной электроники являются окислы неорганических веществ и органические полимеры. Первые обладают лучшими проводящими свойствами и более устойчивы при воздействии внешней среды. Второй класс материалов более дешев при производстве.

В докладе будут представлены результаты по исследованию широкозонных полимерных материалов, которые сочетают достоинства обоих классов веществ для печатной электроники. Данные материалы позволяют создавать тонкие пленки толщиной от 5,0 нм с шероховатостью до 0,01 нм. Температура стеклования полимеров равна 400°C, материал устойчив к концентрированным растворам кислот и щелочей. Подвижность носителей заряда в структурах на основе этих полимеров достигает  $3.76 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Данный полимер обладает эффектом электронного переключения проводимости под действием таких внешних воздействий как: давление, электрическое поле, магнитное поле, изменение граничных условий и других. Такое сочетание уникальных свойств дает возможность использовать широкозонные полимеры, как носителей конструкционных и функциональных свойств микроэлектроники.

Но в таких материалах существует проблема реализации конкретного физического эффекта, например чувствительность к давлению с устойчивостью к воздействию электрического поля. Эта проблема связана с тем, что в полимерных материалах зачастую реализуется набор из нескольких состояний, локализованных в запрещенной зоне. Таким образом, существует необходимость создания на основе таких полимеров композиционных материалов. Использование неорганических соединений с определенным соотношением энергий электронного сродства и энергии ионизации может позволить решить эту неопределенность. При этом неорганические соединения должны играть роль легирующих примесей, способных формировать электронные состояния в запрещенной зоне полимера с заданным энергетическим распределением. Это даст возможность, как усилить существующие свойства полимеров, так и добиться новых. Например, создать объемные материалы с такими свойствами.

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СТРУКТУРЫ MFI ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СЫРЬЯ, АЛЬТЕРНАТИВНОГО НЕФТИ.**

*Левченко Д.А., Исаева Е.А., Голиков С.Д., Караваев А.А., Гавилов Б.А.*

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, г.Москва

genchem@gubkin.ru

Цель работы – разработка новых подходов к синтезу высокоэффективных цеолитных катализаторов, более селективных по олефинам и ароматическим углеводородам в процессе каталитической конверсии сырья, альтернативного нефти.

В последнее время возрастающее внимание исследователей привлекает методика синтеза микро – и мезопористых неорганических материалов с использованием микроволнового воздействия [1]. Микроволновая обработка позволяет сократить время синтеза при сохранении высокой степени кристалличности цеолита.

Синтез цеолитов MFI (ZSM-5) с кремнеземным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 87 осуществлялся гидротермальным и гидротермально-микроволновым способами. Было установлено, что как при гидротермальном, так и при гидротермально-микроволновом методе синтеза время кристаллизации цеолита при  $190^\circ\text{C}$  составляет 3 часа. Однако, по данным рентгенофазового анализа, цеолит, полученный гидротермально-микроволновым способом, имеет более высокую степень кристалличности и содержит более крупные кристаллиты. На фотографиях сканирующей электронной микроскопии образец HZSM-5гт, полученный нами гидротермальным синтезом, представлен однородными частицами размером 0,4-1,4 мкм, полученный гидротермально-микроволновым методом HZSM-5мкв, состоит из более крупных частиц размером около 2-2,5 мкм. Все частицы имеют правильную овальную форму и содержат вторичные образования кубической формы на боковых гранях.

Синтезированные цеолиты промотировали цинком и хромом по 1% мас. методом полного влагопоглощения.

Для исследования активности полученных образцов проводились эксперименты по превращению пропана технического (ГОСТ 20448-90) и рапсового масла (ГОСТ 8988-2002).

Каталитическая конверсия проводилась в реакторе проточного типа, в стационарном слое катализатора, при атмосферном давлении, 590-610°C и различных скоростях подачи сырья.

Наибольший выход ароматических углеводородов при конверсии пропана технического на непрототированных катализаторах был достигнут на цеолите с более крупными кристаллитами, полученном гидротермально-микроволновым синтезом - 14%. Прототированный цинком и хромом микроволновой цеолит показал также более лучший результат по выходу аренов, чем прототированный цинком и хромом гидротермальный цеолит – 43% и 28% соответственно. При конверсии рапсового масла более высокий выход аренов был получен для прототированного цинком и хромом гидротермального цеолита – 42%, в том числе по бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК) – 38%. Наибольший выход газообразных алкенов при конверсии рапсового масла был достигнут на менее закристаллизованном гидротермальном цеолите. Таким образом, катализаторы на основе цеолита, полученного гидротермально-микроволновым методом более эффективны для получения олефинов и ароматических углеводородов из пропана технического, тогда как превращения рапсового масла в те же продукты более эффективно идут на цеолите, полученном традиционным гидротермальным методом. Наблюдаемые отличия, видимо, связаны с разницей в размере кристаллитов и степени кристалличности.

Таблица 1 – Выход основных продуктов каталитических превращений на синтезированных материалах

Катализатор	Сырье	Выход, % масс		
		Арены (БТК)	Алкены	Алканы газообразные
HZSM-5ГТ	Пропан техн	6 (5)	25	14
	Рапсовое масло	21(14)	39	7
HZSM-5МКВ	Пропан техн	14 (13)	20	29
HZSM-5ГТ+1% Zn, 1%Cr	Пропан техн	28 (23)	12	8
	Рапсовое масло	42 (38)	29	10
HZSM-5МКВ+1% Zn, 1%Cr	Пропан техн	43 (24)	2	26
	Рапсовое масло	40 (22)	14	28

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 14-03-31816).

1. M. Vandyopadhyay, H. Gies. // C.R. Chimie. 2005. V. 8. P. 621–626.

# ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО НИКЕЛЕВОГО ПОРОШКА

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

ava@isc-ras.ru

Наноразмерные порошки металлов представляют собой основу для создания перспективных электродных материалов для электрохимических накопителей и преобразователей электрической энергии. В свете этой проблемы исследователи особое внимание уделяют получению порошкообразного никеля с высокой удельной поверхностью и изучению его электрохимического поведения в растворах электролитов.

В данной работе:

- (а) - методом полиольного синтеза получен наноразмерный порошок никеля;
- (б) - полученный порошок охарактеризован методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа;
- (в) - из полученного Ni порошка сформирован объемно-пористый электрод и методом циклической вольтамперометрии изучено его электрохимическое поведение в 1М КОН.

При получении наночастиц никеля полиольным способом хлорид никеля растворяли в растворе щелочи в этиленгликоле и выдерживали при 150°C в течение двух часов. В результате протекающих процессов образуются частицы металла в нулевой степени окисления, а также 2- гидроксиацетальдегид и 2- гидроксизэтанол в качестве продуктов реакции.

Выделенные из раствора, промытые и высушенные наночастицы Ni имели следующие характеристики: частицы сферообразной формы имеют размеры в интервале – 20-50 нм, Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии указывают на наличие, помимо чистого металла, на ряд оксидных и гидроксидных фаз никеля.

Проведены сопоставительные исследования электрохимического поведения объемно-пористого электрода из наноразмерного никелевого порошка (ННП) и металлического никеля (МН) в 1М водном растворе КОН при температуре 24±0.5°C. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что уже в исходном состоянии поверхность ННП

полностью окислена, а регистрируемый в области потенциалов 150÷500 мВ (относительно насыщ. х.с.э.) red-ox процесс предположительно связан с обратимым протеканием реакции  $\text{NiO} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{e}^-$  [1]. Показано, что в указанном диапазоне потенциала электрод из полученного ННП сохраняет параметры вольтамперной характеристики при последовательном наложении более чем 2000 заряд-разрядных циклов.

1. *Xiaozhong Wu, Wei Xing, Lei Zhang, Shuping Zhuo, Jin Zhou, Guiqiang Wang, Shizhang Qiao.* Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor // Powder Technology 224 (2012) 162–167

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ  
КОБАЛЬТОМЕНИТА  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  И АЛЬФЕЛЬДИТА  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

*Яковенко О.С.<sup>1</sup>, Лелет М.И.<sup>2</sup>, Сулейманов Е.В.<sup>2</sup>, Семенова В.В.<sup>1</sup>, Чарыкова М.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

maxlelet@gmail.com

В последние годы значительно возрос интерес к выявлению особенностей поведения селена в экзогенных условиях. Это обусловлено тем, что селен является биологически активным элементом, его соединения ядовиты, но, в то же время, определенные количества селена необходимы для здоровья человека и животных [1]. Термодинамические расчетные методы, в частности калориметрические измерения, позволяют количественно охарактеризовать особенности поведения этого элемента в геохимических системах и, например, его переход в подвижные формы в приповерхностных обстановках. Однако термодинамические константы зачастую практически невозможно получать на природных образцах из-за отсутствия необходимого количества вещества, поскольку минералы селена встречаются, главным образом, в виде мелких выделений, примазок и налетов. Кроме того, природные образцы этого минерала неизбежно содержат примеси, что отражается на точности получаемых результатов. Поэтому калориметрические исследования выполнялись на синтетических аналогах минералов кобальтоменита  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и альфельдита  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Синтетические аналоги минералов кобальтоменита  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и альфельдита  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были получены методом синтеза из раствора [2, 3]. Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии были исследованы температурные зависимости теплоемкости этих соединений в интервале от 8 до 340 К и на основании этих данных рассчитаны и проанализированы их стандартные термодинамические характеристики (таблица 1). Методом реакционной калориметрии были определены стандартные энтальпии образования и рассчитаны стандартные функции Гиббса образования исследуемых селенитов (таблица 1).



Таблица 1. Стандартные термодинамические функции исследуемых селенитов.

Соединение \ Свойство	$C_p^\circ(298\text{ K})$ , Дж/К·моль	$S^\circ(298\text{ K})$ , Дж/К·моль	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ , кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ , кДж/моль
CoSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	176.6 ± 1.0	183.2 ± 1.0	-1135.3 ± 2.3	-937.4 ± 2.5
NiSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	174.3 ± 1.0	172.9 ± 1.0	-1133.3 ± 2.2	-932.4 ± 2.5

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России с использованием оборудования центра коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (проект RFMEFI59414X0005).

1. *Lonar B.S.* Treatise on Geochemistry, vol. 9. Environmental Geochemistry – Amsterdam: Elsevier Pergamon, 2004.
2. *Vlaev L.T., Genieva S.D., Gospodinov G.G.* Study of the crystallization fields of cobalt(II) selenites in the system CoSeO<sub>3</sub>–SeO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81, 469–475.
3. *Vlaev L.T., Genieva S.D., Georgieva V.G.* Study of the crystallization fields of nickel(II) selenites in the system NiSeO<sub>3</sub>–SeO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 86, 449–456.

# ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТОВ НА НИТЕВИДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ РОДИЯ

*Леонтьев А.П.<sup>1</sup>, Брылев О.А.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

leontyevalecsey@mail.ru

Нитраты, присутствующие в питьевой воде или продуктах питания, представляют угрозу для здоровья людей. Из множества способов их удаления электрокаталитическое восстановление оказывается самым эффективным и экологичным методом. Родий является наиболее активным катализатором восстановления нитратов [1], работающим в широком диапазоне рН [2]. Примером структуры, которая благодаря высокой удельной площади поверхности и шероховатости может увеличить эффективность катализатора, являются массивы нанонитей [3].

Целью настоящей работы стала разработка управляемого метода получения высокоэффективных катализаторов на основе упорядоченных массивов нанонитей родия для разложения азотсодержащих соединений и их систематическое исследование.

Нанонити родия были получены методом темплатного электроосаждения в плёнки анодного оксида алюминия (АОА), синтезированные путем двухстадийного анодирования в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при постоянном напряжении 40 В. Для отдельно взятого образца оксидной плёнки из серии диаметр пор составил  $46 \pm 2$  нм на нижней поверхности мембраны и  $65 \pm 3$  нм на верхней. Расстояние между центрами пор для всех образцов составляло  $104 \pm 7$  нм. Металл электрохимически осаждали при постоянном потенциале -0,3 В отн. насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения из раствора 0,5 М NaCl + 0,01 М  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ . Варьированием заряда осаждения были получены нанонити родия длиной от 1,5 до 11 мкм и диаметром  $55 \pm 5$  нм. Образцы обладали большой удельной площадью поверхности (до 28,1 м<sup>2</sup>/г) и шероховатостью (более 1000). Благодаря отжигу матриц АОА при 800 °С в течение 6 часов была достигнута химическая инертность катализатора. Для получения суспензии нитей неотожжённую матрицу селективно растворяли в растворе 1 М NaOH в течение часа. Подробности экспериментов описаны в работе [4].

Для исследования каталитической активности полученных наноструктур были измерены стационарные поляризационные кривые в реакции электровосстановления нитрат-анионов в растворах  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M NaNO}_3$  ( $x = 0; 0,001; 0,005; 0,05; 0,1$ ). Электроактивная площадь поверхности родиевых нанонитей была измерена методом адсорбции монослоя кислорода [5].

Электроактивная площадь поверхности родиевых нанонитей в матрице увеличивалась с ростом заряда осаждения и слабо изменялась в ходе экспериментов на одном образце. Следовательно, боковая поверхность нитей не блокируется в процессах, происходящих в приэлектродной области, и не отравляется нитрат-анионами. Однако с увеличением длины нитей абсолютная величина тока восстановления нитратов оставалась постоянной, что может быть связано с ограниченным массопереносом в зазоре между стенками пор АОА и нанонитями Rh. Можно заключить, что в процессе катализа участвуют только верхние торцы нанонитей, площадь которых не изменяется с зарядом осаждения.

Ток восстановления нитратов на нитях, высаженных из суспензии на гладкую подложку, значительно выше, чем на нитях в матрице, что связано с отсутствием диффузионных ограничений, накладываемых матрицей АОА. Однако электроактивная площадь таких образцов в ходе эксперимента уменьшается в несколько раз, что говорит о неустойчивости полученного таким образом катализатора.

При больших перенапряжениях наблюдалась линейная зависимость тока восстановления от концентрации нитрат-аниона, что говорит о достижении предельного диффузионного тока. При малых перенапряжениях зависимость нелинейна, что свидетельствует о кинетическом или смешанном контроле процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00809).

1. *G.E. Dima, A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper*// J. Electroanal. Chem. 2003. Т. 554 С. 15.
2. *J. Yang, P. Sebastian, M. Duca, T. Hoogenboom, M.T.M. Koper*// Chem. Commun. 2014. Т. 50 С. 2148.
3. *K.S. Napolskii, P.J. Barczuk, S.Yu. Vassiliev, A.G. Veresov, G.A. Tsirlina, P.J. Kulesza*// Electrochim. Acta 2007. Т. 52 С. 7910.
4. *A. P. Leontiev, O. A. Brylev, K. S. Napolskii*// Electrochim. Acta 2015. Т. 155 С. 466.
5. *G. Jerkiewicz, J.J. Borodzinski*// Langmuir 1993. Т. 9 С. 2202.

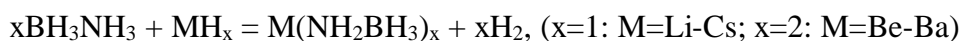
# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОБОРАНОВ МЕТАЛЛОВ I, II ГРУПП $M(NH_2BH_3)_x$ ( $x=1$ : $M=Li-Cs$ ; $x=2$ : $M=Be-Va$ ). КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

*Лисовенко А.С.<sup>1</sup>, Тимошкин А.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

lisovenkoanna@gmail.com

Одной из наиболее важных проблем водородной энергетики является создание компактной системы хранения и генерации водорода [1]. В этой связи перспективным соединением является амминборан  $BH_3NH_3$  [2], содержащий 19.5 мас.% водорода. Однако его термическое разложение протекает в две стадии, требует повышенных ( $>110^\circ C$ ) температур и сопровождается выделением нежелательных побочных продуктов (аммиак, боразин). В последние годы было показано, что производные амминборана, амидобораны  $MNH_2BH_3$  ( $M=Li, K$ ) претерпевают термическое разложение в одну стадию при пониженных ( $\sim 85^\circ C$ ) температурах [3]. Данная работа направлена на выявление роли атома  $M$  на термодинамические характеристики и энергии активации процессов образования амидоборанов металлов I и II групп  $M(NH_2BH_3)_x$ :



Квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности B3LYP с базисным набором def2-TZVPPD. На рис. 1 представлены энергетические профили реакций образования амидоборанов рассмотренных металлов. Образование комплексов  $MH \cdot NH_3BH_3$  для металлов I группы протекает практически безбарьерно, элиминирование молекулы водорода происходит через низколежащее переходное состояние TS1. Полученные значения стандартных энтальпий ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) и энергий активации ( $E(TS^1)$ ) рассмотренных процессов позволяют заключить, что независимо от природы металла I группы  $M$  ( $M=Li-Cs$ ), процесс элиминирования водорода сильно экзотермичен, кинетически не затруднен и протекает спонтанно в газовой фазе.

Напротив, энергетический профиль процесса образования амидоборанов металлов II группы существенно зависит от природы металла  $M$  ( $M=Be-Va$ ). При переходе от Be к Va экзотермичность реакций увеличивается, а барьеры активации процессов элиминирования

как первой ( $E(\text{TS}^{\text{I}1})$ ), так и второй молекулы водорода ( $E(\text{TS}^{\text{II}2})$ ) существенно уменьшаются. Такая зависимость при переходе от Ве к Ва закономерна: с увеличением порядкового номера величины атомных и ионных радиусов растут, величины потенциалов ионизации уменьшаются, реакционная способность увеличивается. Так, бериллий имеет малый радиус, наименьшее число электронов и отсюда большой потенциал ионизации, что обуславливает преимущественно ковалентный характер соединений этого элемента.

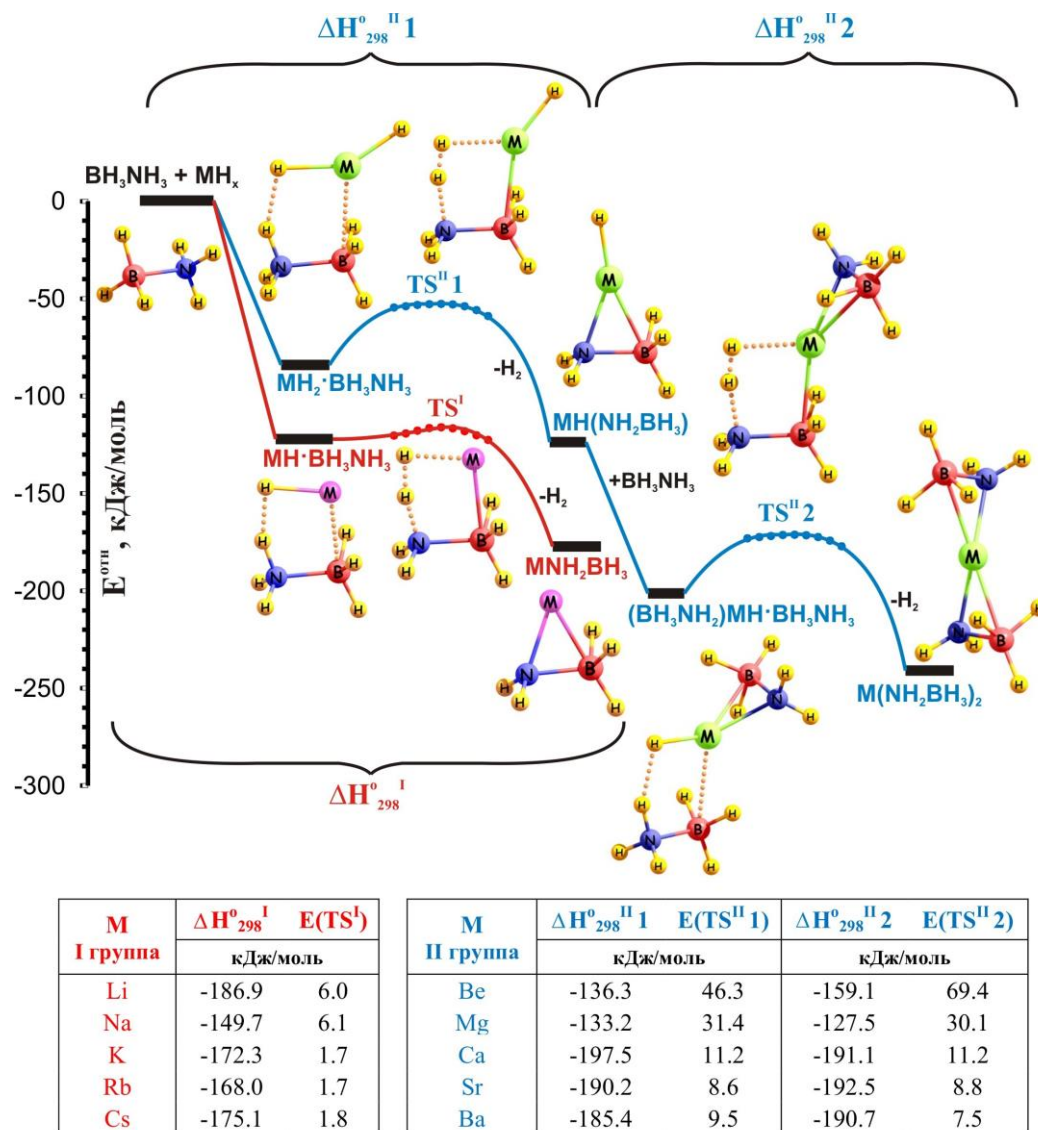


Рис. 1. Энергетические профили реакций процессов образования амидоборанов металлов I и II групп  $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_x$  ( $x=1$ :  $\text{M}=\text{Li}-\text{Cs}$ ;  $x=2$ :  $\text{M}=\text{Be}-\text{Ba}$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-00151).

1. Graetz J. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 73-82.
2. Stephens F., Pons V., Baker R. T. // Dalton Trans. 2007. Vol. 25. P. 2613-2626.
3. Xiong Z. T. et al. // Nat. Mat. 2008. Vol. 7. P. 138.

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И КИСЛОТ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

*Луначев Е.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н.*

ИОНХ РАН, г. Москва

[msk@igic.ras.ru](mailto:msk@igic.ras.ru)

В последнее время в различных отраслях промышленности и медицине находят все большее применение различные фторорганические соединения: ПАВ, полимеры, компоненты смазочных материалов, лаков и красок, лекарственные препараты, перфузионные жидкости. Важным направлением использования фторсодержащих соединений является их применение в биологии, где пользуются меченные фтором соединения для изучения процессов метаболизма, механизмов ферментативных реакций и структур активных центров ферментов. [1] Интерес к этим материалам вызвал потребность в изучении свойств и разработке методов получения и очистки большого спектра фторорганических соединений, в частности, фторорганических эфиров и кислот.

Традиционный метод получения фторорганических кислот состоит из следующих стадий: (1) электрохимическое фторирование углеводородной кислоты, соответствующей необходимой фторорганической; (2) этерификация полученной смеси метанолом; (3) очистка полученной смеси; (4) щелочной гидролиз полученного эфира; (5) очистка соли фторорганической кислоты; (6) переводение соли в кислоту путем обработки  $H_2SO_4$ ; (7) выделение целевого продукта. [2]

В настоящей работе в качестве альтернативного метода предлагается положить в основу технологии совмещенный процесс перэтерификации в колонне каталитической дистилляции. Основным преимуществом такого подхода является сокращение числа технологических стадий и аппаратов, необходимых для получения конечного продукта. В частности, применив этот подход к рассмотренной выше технологии получения фторорганических кислот, становится возможно заменить стадии 4-7 одной операцией – перэтерификацией эфира, полученного на стадии 2, кислотой в колонне каталитической дистилляции. Таким образом, удастся сократить общее число технологических стадий до четырех, а количество аппаратов уменьшить на три.

К настоящему моменту разработан и успешно применяется в промышленности ряд эффективных технологических процессов с применением каталитической дистилляции, среди которых получение метил-трет-бутилового эфира, метил-ацетата [3], этил-ацетата, этил-бензола, кумола и др. Однако, несмотря на то что каталитическая дистилляция находит все более широкое применение как энерго- и ресурсосберегающий процесс, ее применение в области фторорганической химии сдерживается недостатком сведений по физико-химическим свойствам, химическому равновесию и химической кинетике фторорганических систем.

Для изучения нами были выбраны следующие химические реакции так как, реализованный на их основе реакционно-ректификационный процесс в принципе мог бы повысить энерго- и ресурсоэффективность производства бромдифторуксусной (реакции (1) и (2)) и гептафтормасляной (реакции (3)-(7)) кислот:



В настоящей работе экспериментально измерены константы химического равновесия и скоростей приведенных выше химических реакции. Для реакций (1) и (8) исследована кинетика в широком диапазоне концентраций, установлена зависимость констант скоростей химических реакций от температуры и концентрации катализатора.

1. Новое в технологии соединений фтора. Под ред. Н. Исикавы. Пер. с японск. В.В. Киселевой, М.В. Поспеловой, Л.В. Поспелова./Под. ред. академика А. В. Фокина – М.: Мир, 1984. – 592 с.
2. Промышленные фторорганические продукты, Справочник, Л., 1990. И. И. Крылов.
3. Agreda, H.V., Partin, L.R., and Heise, W.H., 1990. High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation. *Chem. Eng. Prog* February.

# ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИАЗОЛА И ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА

*Макулова С.А.<sup>1</sup>, Караванова Ю.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

<sup>2</sup>Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

akula149@rambler.ru

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

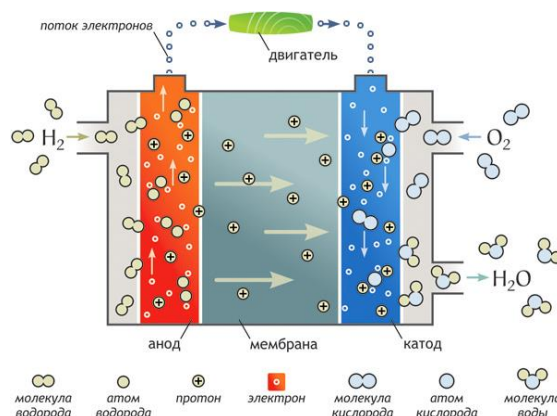


Рис.1. Схема строения водородного топливного элемента

Целью данного исследования является изучение ионной проводимости ряда мембранных материалов на основе политриазола и полинафтоиленимида, полученных в ИНЭОС РАН, при различной температуре и влажности, выявление основных закономерностей зависимости ионной проводимости от их строения и структуры.

В ходе исследования были изучены мембранные материалы на основе политриазола, чистого (ПТА-Н), допированного фосфорной кислотой (ПТА-ФК) и полинафтоиленимида, полученного в различных средах (ПНИ-DMSO и ПНИ-PhOH), материал с внедренными частицами оксида кремния (ПНИ-SiO<sub>2</sub>), на основе полинафтоиленимида (полувзаимопроникающая сетка) (ПНИ-ODAC), на основе полинафтоиленимида (сополимер)



Н-форма (ПНИ-ODAC/MDAK), а также на основе полиафтоиленимида (ПНИ-SMDOT), полученного в различных средах (ПНИ-SMDOT-DMSO(в ДМСО) и ПНИ-SMDOT(в феноле)). Для одного из образцов было проведено допирование оксидом церия с различной концентрацией прекурсора. Исследование проводили методом импедансной спектроскопии, ионную проводимость определяли экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Измерения проводили в интервале температур 30 — 200°C, при комнатной температуре при относительной влажности 9%, 32%, 58%, 75%, 95%, а также при 100% влажности в интервале температур 30 — 90°C. Для образца ПНИ-PhOH измерены величины диффузионной проницаемости и взаимной диффузии.

В ходе исследования было показано, что максимальной устойчивостью в условиях высоких температур обладает мембранный материал на основе политриазола и полиафтоиленимида, синтезированного в ДМСО. Также было выяснено, что все образцы материалов на основе полиафтоиленимида, синтезированного в ДМСО, отличаются высокой гигроскопичностью и растворяются в воде. В условиях 100% влажности наилучшую устойчивость и ионную проводимость показал образец с внедренными частицами оксида кремния. Проведенные исследования показали перспективность дальнейшего исследования подобных мембранных материалов.

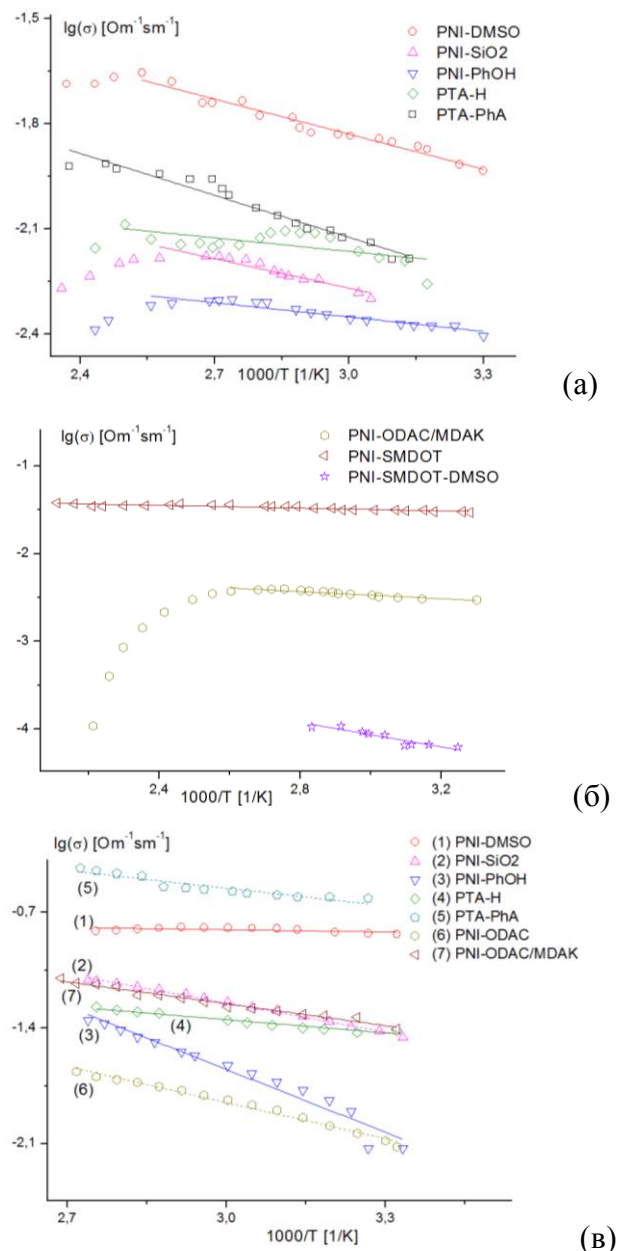


Рис.2. Зависимость ионной проводимости от температуры в условиях пониженной влажности (а,б), в водной среде (в)

# КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

*Медведева А.Е.<sup>1</sup>, Махонина Е.В.<sup>1</sup>, Румянцев А.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья  
ИОНХ РАН, г. Москва

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

sonho@inbox.ru

Идея использования композитов со структурой «ядро-оболочка» в литературе появилась сравнительно недавно. При выборе материалов для получения таких композитов для энергоемких ЛИА рационально использовать вещество «ядра» с высоким значением удельной емкости, а вещество «оболочки» - с высокой термической и структурной стабильностью. Недостатком полученного композиционного материала является то, что при циклировании может произойти ослабление контакта между основным веществом и оболочкой. В процессе циклирования происходит различное изменение объемов основного вещества и вещества оболочки, что приводит к постепенному разъединению фаз. Между материалом ядра и материалом оболочки появляются пустоты, препятствующие диффузии ионов лития и переносу электронов. Для решения данной проблемы мы предлагаем использовать в качестве активного материала катода многослойные гетероструктуры. Были выбраны материалы со слоистой структурой (материал «ядра») и со структурой шпинели (материал «оболочки»), что обусловлено разнонаправленным изменением объема этих материалов в процессе циклирования.

Синтезированы образцы со структурой «ядро-оболочка» методом соосаждения и дальнейшим отжигом прекурсора с источником лития. Состав конечного продукта задавали концентрацией добавляемого лития. В полученных композитах материал ядра -  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ , а оболочку составляют  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Также были синтезированы реперные образцы  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с нанометровым размером первичных частиц. На дифрактограммах полученных композитов наблюдается небольшой пик в области  $2\theta = 20-25^\circ$ , характерный для  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , который отсутствует на дифрактограммах реперных образцов.

Для активации компонента  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  в оболочке композита, электрохимические испытания образцов проводили при повышенных потенциалах на удельную емкость и ресурс активных материалов.

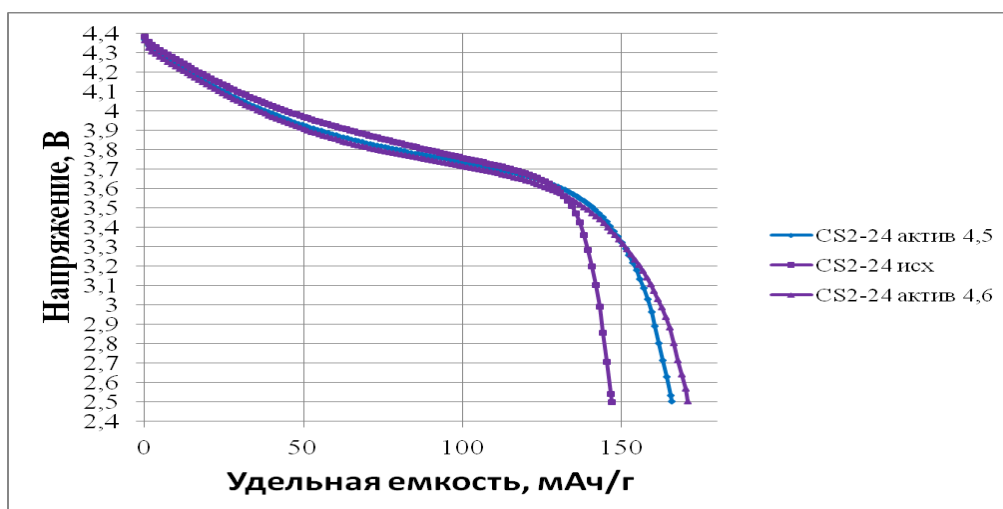


Рис. 1. Влияние активации на поведение образца CS2-24.

Для улучшения циклируемости на поверхность композитов было также нанесено смешанное покрытие на основе оксида алюминия и углерода.

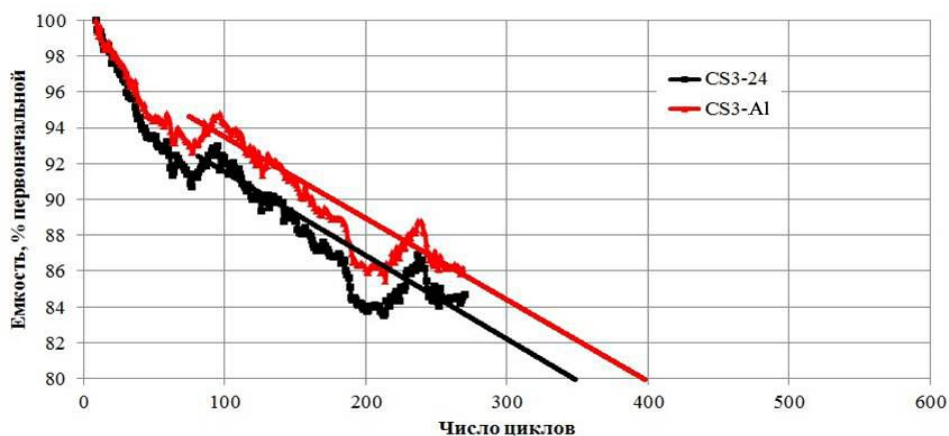


Рис. 2. Ресурс образцов CS3-24 и CS3\_Al после активации при 4,5 В. Циклирование током C/3 в диапазоне напряжений 4,4 – 2,5 В.

Результаты электрохимического исследования показали, что смешанное покрытие при незначительном уменьшении разрядной емкости, способствует увеличению циклического ресурса электродов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-29-04094 офи-м)

# МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КАНТИЛЕВЕРОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМНИЯ

*Мельникова П.А.<sup>1</sup>, Бойцова О.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, Москва

<sup>2</sup> ИОНХ РАН, Москва

melnikova.p.a@gmail.com

В настоящее время все больший интерес вызывают высокочувствительные механические микросенсоры, обладающие мгновенным откликом и способностью к селективному детектированию в водных и воздушных средах. Микрокантилевер представляет собой массив с балками, на которые адсорбируется детектируемое вещество, вызывая изменение масс балок и мод их колебаний, а по разности этих колебаний производится анализ адсорбции. Материал, из которого синтезируется кантилевер - анодный оксид алюминия - имеет упорядоченную гексагональную пористую структуру (рис. 1). При изменении параметров анодирования реализуется возможность изменения модуля Юнга через контролируемые параметры пористой структуры (диаметр пор, расстояние между порами), что дает возможность варьировать коэффициент упругости и детектировать вещества с точностью порядка ppt, а в жидкостях и газах – ppb [1-3].

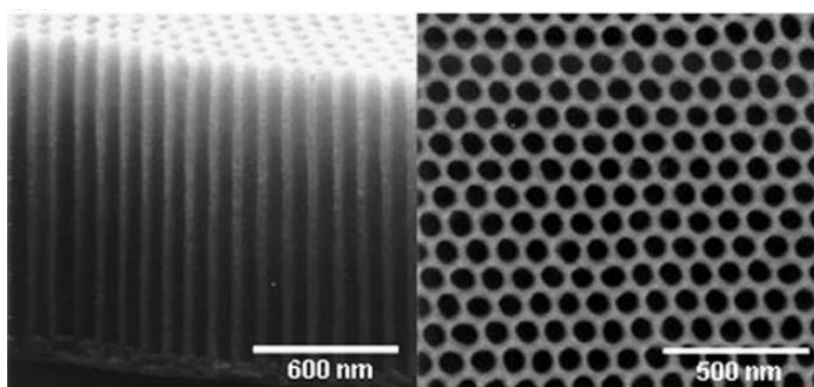


Рис. 1. Микрофотография мембраны АОА [1].

В данной работе синтез кантилеверов проводился последовательно в два этапа: получение пленок оксида алюминия, модифицирование поверхности для создания рельефа. Синтез анодного оксида алюминия осуществлялся с помощью электрохимического окисления предварительно подготовленной подложки алюминия в растворе 0.3М щавелевой

кислоты при напряжении 120В. Для формирования массива кантилеверов, содержащих 4 отдельных балок из полученной пористой пленки оксида алюминия использовался многостадийный метод химической фотолитографии (рис.2). Протекание каждой стадии контролировалось методами оптической и сканирующей электронной микроскопий.

В результате работы были синтезированы массивы кантилеверов с толщиной пористого слоя 10 и 20 мкм. С помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) были получены амплитудно – частотные характеристики (АЧХ) собственных колебаний кантилеверов. В диапазоне от 0 до 550 кГц идентифицированы 2,3,4,5,6 и 7<sup>ая</sup> моды нормальных колебаний кантилевера. Подтверждено, что примесные (торсионные) колебания не вносят вклад в АЧХ кантилевера в диапазоне 0-200 кГц. С помощью амплитудно-частотных характеристик проведена оценка предела обнаружения полученных микрокантилеверов, порядок которого составил  $10^{-14}$  г.

Так же было изучено влияние пористости анодного оксида алюминия на амплитудно - частотные характеристики микрокантилеверов. Для этого массивы полученных микрокантилеверов растравливались в растворе 5%  $H_3PO_4$  при температуре 60°C. Из спектра АЧХ было выявлено, что частота собственных колебаний кантилевера линейно зависит от пористости мембраны.

Изучение адсорбции на поверхность кантилевера проводилось на примере межмолекулярной связки стрептавидин – биотин (поверхность кантилевера модифицировались стрептавидином). Методом рамановской спектроскопии зафиксировано связывание белка с адсорбируемым антителом (взаимодействие биотин-стрептавидин). Массы адсорбированных молекул определены из спектров колебаний кантилеверов. Так же исследовалась и прямая адсорбция на микрокантилевер, предварительно покрытый тонким (около 5 нм) слоем золота, нанесенным магнетронным напылителем Quorum Technologies Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater/Carbon Coater. Сравнение амплитудно-частотных характеристик показало, что адсорбционные свойства золота имеют тот же порядок, что и селективный слой стрептавидина, равный  $10^{-12}$  г.

#### Список литературы:

1. *Seonghyun Ko* Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures / Thin Solid Films- -2006- Vol. 515- P.1932–1937
2. *Kyo Seon Hwang* Micro- and Nanocantilever Devices and Systems for Biomolecule Detection / Annual Review of Analytical Chemistry 2009.2:77-98.
3. *Pyung-Soo Lee* Microcantilevers with Nanochannels / Advanced Materials, 2008, V. 20, 1732–1737.

# ИЗУЧЕНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

*Мокрушин А.С.*<sup>1,2</sup>, *Попов В.С.*<sup>1</sup>, *Симоненко Е.П.*<sup>1</sup>, *Симоненко Н.П.*<sup>1</sup>,  
*Васильев А.А.*<sup>3</sup>, *Севастьянов В.Г.*<sup>1</sup>, *Кузнецов Н.Т.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

<sup>3</sup> НИЦ "Курчатовский институт", Москва

v\_sevastyanov@mail.ru

Создание компактных датчиков для измерения концентрации кислорода, обладающих низким энергопотреблением, имеет большую важность для различных областей науки и техники. Оксид циркония, стабилизированный иттрием (8YSZ), являясь высокотемпературным полупроводником, представляет большой интерес для создания сенсоров, способных детектировать кислород и органические соединения. Получение тонких наноструктурированных пленок 8YSZ позволяет значительно снизить рабочую температуру детектирования.

Целью работы является исследование сенсорных свойств тонких пленок оксида циркония, стабилизированного иттрием, полученных золь-гель методом.

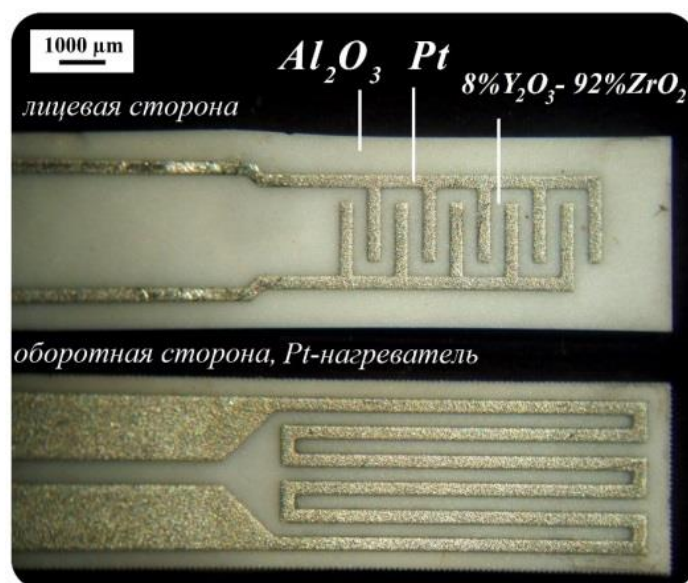


Рис.1 Керамический сенсорный элемент с нанесенными платиновыми контактами и нагревателем

Тонкие пленки 8YSZ формировались на керамических подложках сенсорных элементов из оксида алюминия. Оксид циркония, стабилизированный иттрием, получали золь-гель методом, гидrolитически активный раствор алкоксoацетилацетонатов циркония и иттрия наносили методом dip-coating. Для кристаллизации оксида 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–92% ZrO<sub>2</sub> образцы подвергались термообработке на воздухе в течение 1 часа при температурах 500, 750 и 1000°C.

Изучение сенсорных свойств полученных оксидных пленок, проводили в тефлоновой ячейке, в которую подавалась газовая смесь воздуха с аргоном (с различной концентрацией кислорода или паров этилового спирта) при разных рабочих температурах сенсорного элемента.

Получены зависимости сопротивления сенсорных элементов в атмосфере газовых смесей от условий термообработки при кристаллизации оксидных пленок состава 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 92% ZrO<sub>2</sub>.

Данный подход показал свою применимость в создании компактных датчиков на кислород, обладающий достаточной чувствительностью и временами отклика уже при рабочих температурах 400-500 °C.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке  
грантов РФФИ 14-03-00983-а, 14-03-31002 мол\_а

# СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИВАЛАТОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА

Морозова Е.А.

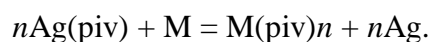
Лаборатория физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН

alikhhan@igic.ras.ru

Оксиды цинка и олова легированные кобальтом и марганцем обладают уникальным набором физико-химических свойств. Тонкие пленки на их основе весьма перспективны при создании химических газовых сенсоров, катализаторов, токопроводящих оптических покрытий. Среди многочисленных методов получения функциональных оксидных пленок значительное место занимает метод CVD MO, в котором в качестве прекурсоров могут использоваться легколетучие комплексы металлов с органическими лигандами, в частности пивалаты. Однако оптимальные условия синтеза оксидных покрытий могут быть созданы при условии знания термодинамических и химических свойств этих соединений.

Настоящая работа посвящена синтезу и масс-спектральному исследованию термодинамики процессов парообразования пивалатов и оксопивалатов марганца (II) и кобальта (II).

Синтез комплексов кобальта (II) и марганца (II) осуществлялся согласно предложенной нами ранее методике, основанной на гетерофазном взаимодействии пивалата серебра [Ag(piv)] и металла (M), комплекс которого необходимо синтезировать



и взаимодействием гидроксидов металлов с пивалиновой кислотой с последующей пересублимацией полученного продукта в вакууме ( $P_{\text{ост}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  Па). По данным С, Н, N и масс-спектрального анализов продукты гетерофазного синтеза представляли собой, главным образом, карбоксилаты с брутто формулой  $\text{M}(\text{piv})_2$  с незначительным содержанием (не более 20%) оксопивалатов  $\text{M}_4\text{O}(\text{piv})_6$ . Продуктами синтеза по второй методике были  $\text{Co}_4\text{O}(\text{piv})_6$



(~100%) и практически эквимолекулярная смесь  $Mn(piv)_2$  и  $Mn_4O(piv)_6$ . Анализ ИК спектров показал отсутствие координационной воды в пивалатных комплексах.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы была исследована термодинамика парообразования пивалатов и оксовивалатов кобальта и марганца. Установлено, что парообразование комплексов протекает конгруэнтно, насыщенный пар над оксопивалатами состоит из молекул  $M_4O(piv)_6$ , а над пивалатами из димерных молекул  $M_2(piv)_4$  и незначительного количества тетрамерные молекулы  $Mn_4(piv)_8$ . Анализ масс-спектров, процессов диссоциативной ионизации, эксперименты по исследованию температурных зависимостей интенсивностей ионных токов масс-спектров и полной сублимации навесок комплексов позволили по уравнениям Клаузиуса-Клапейрона, Герца-Кнудсена рассчитать стандартные энтальпии сублимации, диссоциации комплексов кобальта, марганца и абсолютные величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над ними.

Таблица

Конденсированная фаза (брутто состав)	Газовая фаза	Давление пара, Па (T=487 К)	$\Delta S H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$\Delta D H^{\circ}_{298}$ кДж/моль
<b><math>Mn_4O(piv)_6</math></b>	$Mn_4O(piv)_6$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$161 \pm 6,8$	-
<b><math>Mn(piv)_2</math></b>	$Mn_2(piv)_4$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$218,7 \pm 22,8$	81 (оценка)
	$Mn_4(piv)_8$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	358 (оценка)	
<b><math>Co_4O(piv)_6</math></b>	$Co_4O(piv)_6$	980,7	$179,2 \pm 6,5$	-
<b><math>Co(piv)_2</math></b>	$Co_2(piv)_4$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$198,5 \pm 30,0$	70 (оценка)
	$Co_4(piv)_8$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	326 (оценка)	

Найденные в работе термодинамические характеристики позволяют рекомендовать оксопивалаты кобальта и марганца в качестве прекурсоров в методике МО CVD. Эти соединения характеризуются высокой летучестью и постоянством термодинамических свойств.

# СИНТЕЗ ПОЛИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ

*Мухин Е.А.*<sup>1</sup>, *Сафронова Т.В.*<sup>2</sup>, *Путляев В.И.*<sup>2</sup>

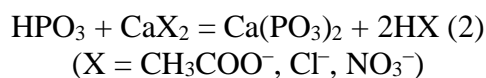
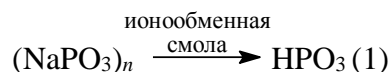
<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

emukhin@lenta.ru

Для развития современной медицины необходима разработка материалов, способных заменить повреждённые участки костной ткани. В настоящее время наибольшее распространение получил регенерационный подход лечения, использующий биорезорбируемые керамические материалы на основе фосфатов кальция. После имплантирования биоматериал постепенно замещается новой костной тканью, а также служит источником элементов кальция и фосфора для восстановления ткани. [1] Важнейшая характеристика таких биоматериалов — растворимость в среде организма, увеличивающаяся при снижении мольного соотношения атомов кальция к фосфору (Ca/P). Достаточной скоростью резорбции обладают фосфаты кальция с мольным соотношением  $0,5 \leq \text{Ca/P} \leq 1,5$ . Таким образом, перспективной является разработка методов синтеза фосфатов кальция с соотношением  $\text{Ca/P} = 0,5$ , в том числе полифосфата кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Керамические материалы, содержащие фазу полифосфата кальция, ранее были получены из дигидрофосфата кальция с использованием измельчённых порошков фосфатных стёкол [2, 3].

Целью данной работы является получение порошков фосфатов кальция с мольным соотношением  $\text{Ca/P} = 0,5$ . Порошки полифосфата кальция были синтезированы из растворимых солей кальция (ацетата, хлорида и нитрата, реакция 2) и полифосфорной кислоты. Полифосфорную кислоту получали из полифосфата натрия с использованием ионного обмена (реакция 1):



Ионный обмен проводили из водного раствора полифосфата натрия и ионообменной смолы в  $H^+$ -форме. К полученному водному раствору полифосфорной кислоты приливали раствор соли кальция. рН в зоне реакции поддерживали на уровне 8 – 9 с помощью аммиака.

Работа выполнена с использованием рентгено-фазового анализа (РФА), термического анализа (ТА), масс-спектрометрии (МС), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Термическая эволюция свойств синтезированных порошков исследована методом изотермических выдержек в интервале 200 – 800°C. Проведены термический и рентгенофазовый анализ синтезированных и прокалённых при различной температуре порошков. Установлено, что из всех пар прекурсоров были получены рентгеноаморфные порошки, предположительно имеющие состав  $Ca(PO_3)_2 \cdot xH_2O$ . После прокаливания при 800°C фазовый состав всех синтезированных порошков был представлен  $\beta$ - $Ca(PO_3)_2$ .

1. Bohner M. Resorbable biomaterials as bone graft substitutes // *Materials Today*. 2010. Vol. 13. Is. 1. P. 24–30.
2. Qiu K. Fabrication and characterization of porous calcium polyphosphate scaffolds / Qiu K., C. Wan X., Zhao C. S., Chen X., Tang C. W., Chen Y. W. // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol.41. Is. 8. P. 2429–2434.
3. Waldman Stephen D., Characterization of cartilagenous tissue formed on calcium polyphosphate substrates in vitro / Waldman Stephen D., Grynypas Marc D., Pilliar Robert M., Kandel Rita A. // *Journal of Biomedical Materials Research*. 2002. Vol. 62, Is. 3. P. 323330.

# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДА ТИТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

vitnik68@mail.ru

Как известно, диоксид титана один из наиболее востребованных и перспективных материалов, применяемых в катализе, хемосенсорике, энергетике, электронике, лакокрасочной промышленности, косметике и т.д. При этом важной задачей является разработка новых подходов, позволяющих синтезировать высокодисперсный  $\text{TiO}_2$  с заданными свойствами как в виде порошка и волокон, так и в качестве тонких плёнок и объёмной керамики. Известно также, что эффективно получать наноматериалы различного типа позволяет золь-гель технология с применением алкоголятов,  $\beta$ -дикетонатов и гетеролигандных комплексов металлов [1-5]. Такие характеристики тонких плёнок диоксида титана как толщина, дисперсность частиц, равномерность структуры, а также фазовый состав в существенной степени определяют их эффективность и функциональные свойства. Контролировать данные параметры материала возможно на этапе синтеза прекурсоров, изменяя их структуру и, соответственно, реакционную способность. Таким образом, целью данной работы являлось установление влияния состава координационной сферы комплексов  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$  на реакционную способность и их применение при получении тонких наноструктурированных плёнок диоксида титана методом dip-coating (Рис. 1).



Рис. 1. Схема получения тонких плёнок диоксида титана с применением раствора гидролитически активных прекурсоров  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x]$

Синтез гетеролигандных прекурсоров осуществлялся при частичном замещении алкоксильных групп на  $C_5H_7O_2$ -лиганды путём добавления ацетилацетона к раствору тетрабутоксититана в бутаноле. Влияние состава координационной сферы на гидролитическую активность комплексов изучалось с помощью ротационной вискозиметрии. В результате было определено изменение кинетики процесса гелеобразования раствора прекурсоров в ходе гидролиза.

Далее на поверхность полированных кремниевых подложек методом dip-coating наносились тонкие плёнки раствора алкоксоацетилацетоната титана, в объёме которых за счёт атмосферной влаги происходил гидролиз. После сушки и формирования ксерогеля производилась термообработка при различных температурах, в результате чего происходила кристаллизация диоксида титана. Фазовый состав полученных плёнок  $TiO_2$  изучался с применением рентгенофазового анализа. При этом показано влияние морфологии ксерогеля на смещение температуры фазового перехода «анатаз – рутил». Зависимость микроструктуры покрытий и дисперсности частиц от температуры синтеза изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии.

1. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. Патент РФ №2407705, 2010.
2. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко. Патент РФ №2521643, 2013.
3. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov// Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 307-312.
4. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov// Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 1521-1528.
5. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov // Composites and Nanostructures, 2011, 4, 52-64.

# ФОТОНИКА И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЯДА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В РАСТВОРАХ

*Никонова А.Ю.*<sup>1</sup>, *Антина Е.В.*<sup>2</sup>, *Кузнецова Р.Т.*<sup>3</sup>, *Дудина Н.А.*<sup>2</sup>, *Нуранеева Е.Н.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

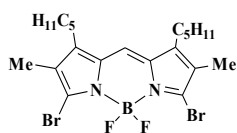
<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия

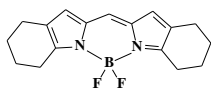
AYNikonova@mail.ru

На сегодняшний день одной из перспективных областей науки является химия дипирринов. Новые координационные комплексы на основе BF<sub>2</sub>-дипирролилметенов (BODIPY), являясь эффективными флуорофорами, зарекомендовали себя в качестве активных компонентов оптических материалов и молекулярных устройств (флуоресцентные маркеры, зонды, сенсоры) [1,2]. Введение различных заместителей существенно влияет на спектрально-люминесцентные свойства и фотостабильность соединений, что позволяет использовать данные комплексы в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров видимого и УФ диапазонов спектра и получать генерацию в широком диапазоне (470-620 нм), что особенно важно для практического использования таких соединений.

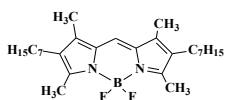
В связи с этим цель настоящей работы заключалась в создании новых люминофоров и изучении генерационных свойств и фотоники алкил-, галоген- и арилзамещенных дипирринов и аза-дипирринов бора(III) в зависимости от структуры комплексов:



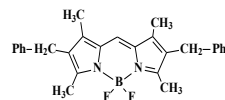
**1**, в этаноле



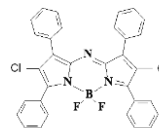
**2**, в бутаноле



**3**, в этаноле



**4**, в этаноле

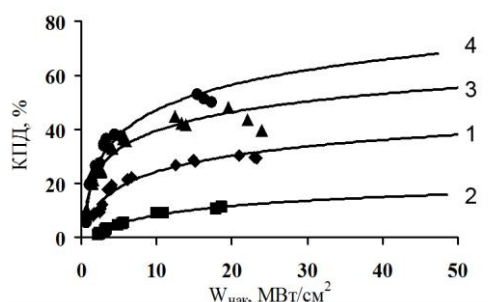


**5**, в этилацетате

Получены новые неизвестные ранее лазерно-активные среды на основе растворов BODIPY разной структуры при возбуждении второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармониками Nd:YAG-лазера. Установлено, что генерируют вынужденное излучение не только дипирриновые комплексы, имеющие квантовый выход флуоресценции выше 0.6

(соединения **2**, **3**, **4** – алкил- и бензил-производные BODIPY), но и галогензамещенные фосфоресцирующие комплексы (**1** и **5**), выходы флуоресценции которых меньше 0.4 – 0.3.

Получены спектры генерации исследуемых соединений. Установлено, что соотношение интенсивности в полосах при двухполосной генерации изученных BODIPY (соединения **1** и **2**) зависит от плотности мощности накачки, порога генерации (меняется на противоположное при приближении к порогу), что обусловлено особенностями структуры, а значит и фотофизики, проявляющейся в изменении соотношения интенсивности в спектрах флуоресценции, как показано при изучении динамики вынужденного излучения сложных молекул.



**Рис. 1.** Зависимости КПД от  $W_{\text{нак}}$  для соединений **1–4**.

На рис.1 приведены эффективности генерации в зависимости от интенсивности накачки, из которых следует, что наиболее эффективным является соединение **4**, наименее – соединение **5** (КПД = 1.3% при 20 МВт/см<sup>2</sup>). Теоретическая подгонка экспериментальных точек (сплошная линия) указывает на высокие КПД при  $W_{\text{нак}} = 50$  МВт/см<sup>2</sup>.

Следует отметить высокую генерационную фотостабильность (ресурс) изученных под лазерным возбуждением соединений: например, BODIPY **2** в растворе бутанола после 37850 импульсов генерации (поглощенная энергия составляет 1150 Дж/см<sup>3</sup>) начальный КПД, а увеличивается от 12 до 18%.

Таким образом, получены новые лазерно-активные среды, генерирующие в области от 540 до 690 нм. Наиболее фотостабильным является дихлорированный тетрафенил-аза-BODIPY (**5**), наименее – дибромированный алкил-BODIPY (**1**), это указывает на уменьшение времени жизни возбужденного фотоактивного состояния в хлорированном аза-BODIPY (**5**) и качественно согласуется с литературными данными для хлорзамещенных BODIPY-соединений: мульти-хлорированные алкил-BODIPY разного строения обнаруживают более высокие ресурсы лазерных сред, чем не хлорированные. Предстоит выяснить причину таких особенностей.

1. *S. Banfi, E. Caruso et al.* «Synthesis and photodynamic activity of a panel of BODIPY dyes», *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 114, 52-60, (2012).
2. *A. Loudget, K. Burgess* «BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties», *Chemical Reviews*. 107. 4891-4932. (2007).

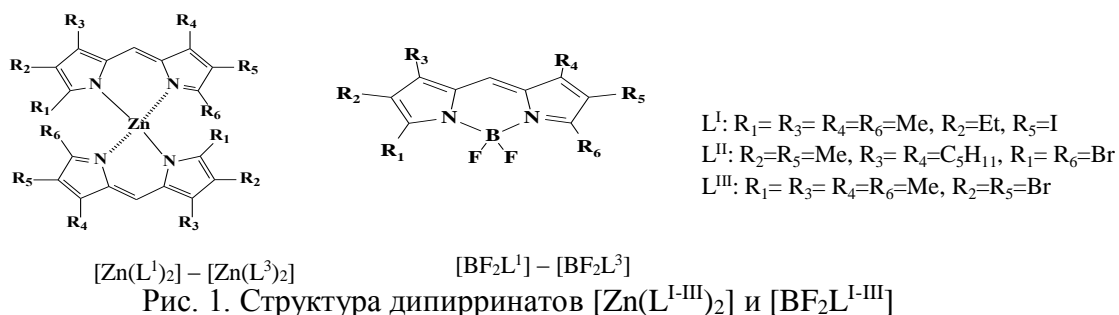
# СИТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРИНАТОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III).

*Нуранеева Е.Н.*

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

vhk-90@bk.ru

Одной из актуальных тенденций развития химии дипирриновых красителей является функционально-ориентированный синтез, направленный на оптимизацию физико-химических свойств, таких как спектрально-люминесцентные свойства, генерационные характеристики, показатели фотостабильности соединений данного класса под конкретные практические задачи. Известно, что одним из перспективных способов усиления интенсивности фосфоресценции при снижении квантового выхода флуоресценции может быть введение в органический остов молекулы красителя «тяжелых» атомов галогенов. Эффекты «тяжелых» атомов для дипирриновых красителей пока изучены мало, причем опубликованные работы [1–4] касаются только борфторидных дипирринов (BODIPY). Для металлокомплексов дипирринов этот эффект, как и их флуоресценция, практически не изучены. В связи с этим, цель работы заключалась в синтезе комплексов цинка(II) и бора(III) с моноиод- и дибромзамещенными дипирринами и изучении их спектрально-люминесцентных свойств и фотостабильности.



По результатам спектральных исследований установлено, что синтезированные красители имеют типичные для дипирринов спектры поглощения в диапазоне 340–550 нм с высоко интенсивной длинноволновой полосой ( $\lg \epsilon \sim 4.45-5.13$ ,  $\lambda \approx 502-546$  нм). Показано,



что введение в дипирриновый остов «тяжелых» атомов иода или брома вызывает bathochromное (до ~16 нм) смещение интенсивных полос в электронных спектрах поглощения и испускания, а также существенное понижение квантового выхода флуоресценции люминофоров в сравнении с алкилзамещенными аналогами. В зависимости от свойств среды для комплексов  $[Zn(L^{I-III})_2]$  обнаружена высокая селективность флуоресценции, что отличает их от синтезированных и других BODIPY. Так, квантовый выход флуоресценции дипирриноватов цинка(II) максимален в растворах предельных углеводов, в ароматических растворителях понижается в ~2–5 раз, а в полярных электронодонорных – почти до нуля. Анализ полученных результатов показал, что особенности галогенирования лиганда оказывают сильное влияние на квантовый выход флуоресценции красителей. Замена в 4,4'-положениях пиррольных циклов атома иода и этильной группы на атомы брома дает увеличение квантового выхода в ~2.28 и ~ 1.6 раз для комплексов  $[Zn(L^{III})_2]$  и  $[BF_2L^{III}]$  соответственно по сравнению с дипирринами  $[Zn(L^I)_2]$  и  $[BF_2L^I]$ . При переходе от 5,5'- к 4,4'-дибромзамещенным комплексам цинка(II) и бора(III) квантовый выход флуоресценции увеличивается в 10.6 и 1.2 раз соответственно. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен различиями реакционной способности  $C_\alpha$ - и  $C_\beta$ -атомов пиррольных циклов. Поскольку, соединения данного класса представляют потенциальный интерес в качестве активных компонентов оптических устройств, важной характеристикой для синтезированных люминофоров является их фотостабильность. Как показали спектральные исследования, в бензоле под УФ-облучением фотостабильность дипирриновых хромофорных систем в составе комплексов бора  $[BF_2L^{I-III}]$  в 1.5–3 раза выше и менее чувствительна к особенностям галогенирования, чем в дипирриноватах цинка(II) с аналогичными лигандами. Полученные результаты могут быть использованы для решения широко круга фундаментальных и прикладных задач.

1. *Lim S., Thivierge C., Nowak-Sliwinska P., Han J., Van den Bergh H., Wagnieres G., Burgess K., Lee H.* // J. Med. Chem. 2010, 53, 2865.
2. *Hui H., Pui-Chi L., Sin-Lui Y., Wing-Ping F. and D.* // Chem. Commun. 2011, 47, 4748.
3. *Atilgan S., Ekmekci Z., Dogan A., Guc D.,; Akkaya E.* // Chem. Commun. 2006, 4398.
4. *Ютанова С.Л., Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Тельминов Е.Н., Березин М.Б.* // Известия ВУЗов. Физика. 2013, 56, 3.

# СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА *IN SITU*

*Окатыенко В.Д.*<sup>1</sup>, *Колесник И.В.*<sup>1</sup>, *Напольский К.В.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова

<sup>2</sup> Химический факультет Мгу им. М.В.Ломоносова

vok1995@gmail.com

Высокодисперсные частицы палладия и платины, нанесенные на оксид алюминия, в настоящее время являются одной из наиболее эффективных систем полного каталитического окисления углеводородов. При этом палладий находится преимущественно в виде оксида палладия (II), а платина – в виде металла.

Со временем данные катализаторы теряют активность. Это связывают с присутствием остаточных хлорсодержащих соединений, поскольку при нанесении каталитических частиц на носитель наиболее часто используют хлориды и хлоридные комплексы [1]. Механизм процессов, протекающих на катализаторе в ходе его изготовления и работы, в настоящее время изучен не до конца. Таким образом, целью данной работы установление того, какие процессы протекают на катализаторе в ходе его изготовления и работы. Для этого мы использовали КР-спектроскопию в режиме *in situ* как наиболее эффективный метод, позволяющий исследовать очень малые количества вещества в ходе работы катализатора в максимально близких к реальным условиям. КР-спектроскопия высокочувствительна к присутствию соединений, которые могут образовываться в процессе работы катализатора, в том числе, к PdO,  $\alpha$ - и  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub> [2].

Из данных, полученных с помощью EDX и SEM, следует, что отношение Pd к Pt в разных точках среза чувствительного элемента отличается, причем в сторону избытка как Pd, так и Pt. В связи с этим особый интерес представляют летучие соединения этих металлов, в частности, Pd. Мы определили, что содержание воды в исходном PdCl<sub>2</sub> стремится к нулю, что позволяет предположить, что небольшое изменение массы (0,5%) при переходе из  $\beta$ - в  $\alpha$ -форму связано, в первую очередь, с летучестью первой, а присутствие воды на масс-спектре согласуется с содержанием воды в воздухе. Мы установили, что до начала процессов разложения при дальнейшем росте температуры в газовую фазу в форме кластеров  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub>

переходит еще около 3,5% исходного PdCl<sub>2</sub>, который при снижении температуры оседает на подложке в виде небольших коричневых кристаллов; их КР-спектр указывает на чистый PdO. Также мы выяснили, что в системе наблюдается равновесие Pd/PdO; нестехиометричный оксид PdO<sub>x</sub> (x<1), образование которого предполагалось в литературе в качестве причины сдвигов пика оксида палладия на КР-спектре, нами зафиксирован не был.

С помощью специальной ячейки, позволяющей измерять спектры КР в заданной атмосфере, с высокой точностью задавать температуру катализатора и оценивать конверсию метана в реакции окисления, мы провели ряд измерений КР-спектров *in situ*: при различном напряжении (а, следовательно, и температуре катализатора) на воздухе, и в присутствии 1,58 об. % CH<sub>4</sub>. Согласно полученным данным, единственной фазой, которую удалось детектировать при помощи КР-спектроскопии, является PdO. Было установлено, что положение полос в КР спектре линейно зависит от температуры, а сдвиг составляет 4,4 см<sup>-1</sup>/100° (рис. 1). Для дальнейших исследований мы модернизировали использованную ранее ячейку: теперь в ней присутствует пара детектор/компенсатор, соединенные по мостовой схеме Уитстона, а концентрация метана может варьироваться в необходимых для исследований пределах.

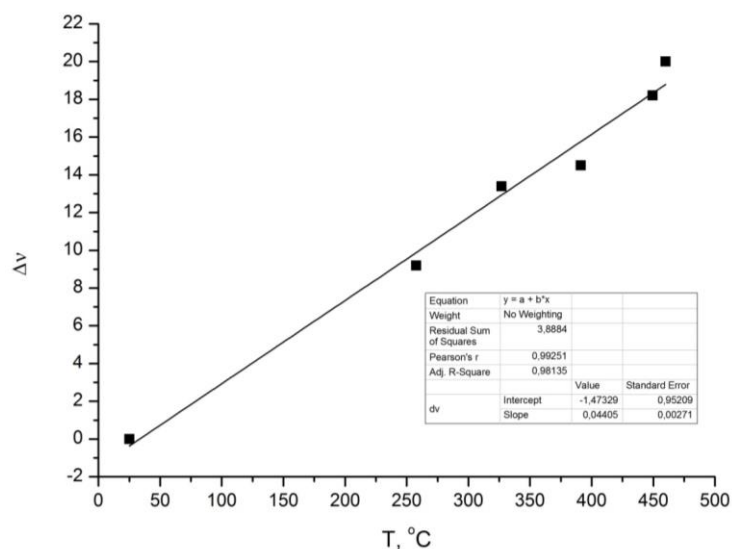


Рис. 1. Зависимость сдвига волнового числа от температуры чувствительного элемента.

1. Gelin P., Primet M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review // Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39, 1–37.
2. Chan S., Bell A. Characterization of the Preparation of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Laser Raman Spectroscopy // Journal of Catalysis, 1984, 89, 433-441.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НАФИОН, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ КИСЛЫХ ЦЕЗИЕВЫХ СОЛЕЙ $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ и $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

*Осипов А.К.<sup>1,2</sup>, Сафронова Е.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

<sup>2</sup> МГУ им.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

osipov.aleksander.k@gmail.com

В наше время проблема экологически чистых источников энергии стоит довольно остро. Одним из решений этой проблемы является использование низкотемпературных топливных элементов (ТЭ), работающих на разных видах топлива. Перфторированные сульфокатионные мембраны типа Nafion могут быть использованы в качестве твердого электролита для таких ТЭ. Однако эти мембраны недостаточно эффективны, поскольку их проводимость сильно зависит от условий окружающей среды, в частности, от относительной влажности. Для поддержания высокой влажности в ТЭ приходится значительно усложнять конструкцию, что оборачивается дополнительными затратами. Для улучшения проводимости в условиях низкой влажности перспективным подходом является допирование мембран нерастворимыми кислотными солями гетерополиоксидов (ГПК).

Целью данной работы стал синтез и исследование транспортных свойств мембран Nafion, допированных солями  $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$  и  $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ . Было изучено влияние концентрации добавки (от 1.5 до 7 мас.%) на свойства.

В результате исследований свойств гибридных мембран выяснилось, что введение солей ГПК в матрицу мембраны приводит к некоторому увеличению обменной емкости (ОЕ) за счет дополнительного вклада кислотных протонов в эту величину (для исходной мембраны Nafion  $OE=0.80$  мг-экв/г, для модифицированных мембран  $OE=0.80-0.85$  мг-экв/г). При высокой относительной влажности (RH) влагосодержание гибридных мембран с небольшим количеством солей (до 5 мас.%) не отличается от влагосодержания немодифицированной Nafion (составляет около 20%), однако оно слегка понижается при увеличении количества кислой соли (влагосодержание мембран, содержащих 7 мас.% присадки составляет 16-17%). Однако с понижением относительной влажности влагосодержание всех мембран выравнивается и составляет около 3.5 % при  $RH=32\%$

По данным импедансной спектроскопии, наличие допанта значительно повышает протонную проводимость мембран, достигающую своего максимума при концентрации соли

в 3-5% (Рис. 1). С уменьшением влажности проводимость всех образцов падает, однако разница в значениях для допированных мембран и исходной становится гораздо существенней. Так, при RH=32% проводимость гибридной мембраны более чем в 6 раз превосходит проводимость мембраны Nafion и достигает значения  $4.14 \cdot 10^{-3}$  См/см. Проводимость также зависит и от вида аниона. Более высокие значения получены при введении в матрицу мембраны соли кремний вольфрамовой гетерополикислоты (Рис. 1).

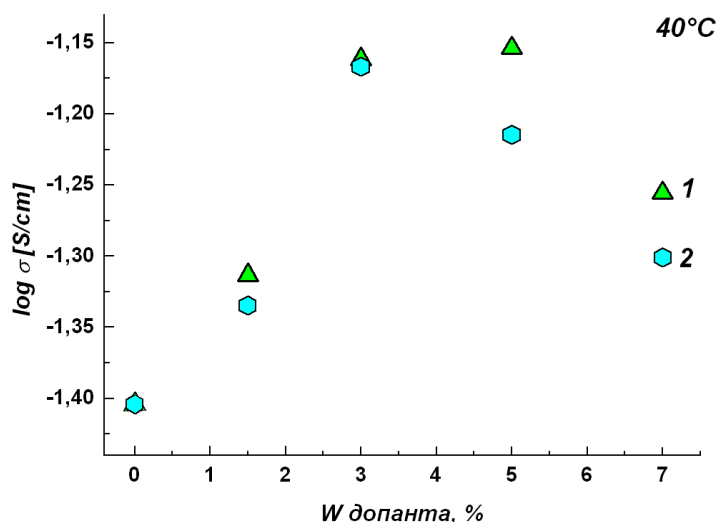


Рис. Зависимость протонной проводимости от содержания солей в мембране  $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$  (1),  $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  (2). Измерения при 100%-ной RH в контакте с водой и  $t=40^\circ C$ .

Величина диффузионной проницаемости несколько уменьшается при введении до 3 мас.% допанта (табл. 1), и возрастает при больших концентрациях. На фоне увеличения проводимости мембран, уменьшение проницаемости свидетельствует о повышении селективности переноса протонов через мембрану.

**Таблица 1.** Значения коэффициентов диффузионной проницаемости ( $P \cdot 10^7$  см<sup>2</sup>/сек) 0.1М раствора HCl через мембраны в воду.

Допант	$P \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	
	3 мас.%	7 мас.%
- (Nafion)	4.86	
$Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$	4.68	6.90
$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$	4.33	7.67

Таким образом, допирование мембран типа Nafion кислотными цезиевыми солями кремний вольфрамовой и фосфорно-молибденовой ГПК приводит к повышению протонной проводимости (особенно в условиях низкой влажности) наряду с уменьшением диффузионной проницаемости при концентрации допанта в 3%, что делает использование гибридных мембран в качестве твердого электролита в ТЭ более эффективным по сравнению с немодифицированной мембраной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-29-04054).

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА КУПРАТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО ПРАЗЕОДИМОМ И СТРОНЦИЕМ

Пестриков П.П.<sup>1</sup>, Колчина Л.М.<sup>1</sup>, Истомин С.Я.<sup>1</sup>, Лысков Н.В.<sup>2,1</sup>, Мазо Г.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

pestrikovp@gmail.com

Купраты редкоземельных элементов (РЗЭ) могут применяться в качестве катодных материалов для среднетемпературных (500 - 800°C) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются наличие высокой смешанной электронной и кислород-ионной проводимости, термомеханической совместимости с материалом твердого электролита и каталитической активности в реакции восстановления кислорода. Известно, что купрат лантана  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является эффективным катализатором реакции диссоциации кислорода, однако его электропроводность составляет ~ 15 См/см. Замещение лантана на празеодим и стронций могло бы способствовать повышению электропроводности и увеличению подвижности кислорода в структуре. Таким образом, целью данной работы является синтез и исследование высокотемпературных свойств фаз  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $x=0.2; 0.4$ ).

Образцы состава  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  и  $\text{La}_{1.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  были синтезированы твердофазным методом. Для этого исходные вещества  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CuO}$ , взятые в стехиометрическом соотношении, были гомогенизированы в планетарной мельнице и отожжены при температуре 1000°C в течение 50 часов на воздухе. Фазовый состав образцов контролировали при помощи метода рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы полученных однофазных образцов были проиндексированы в тетрагональной сингонии с объемноцентрированной элементарной ячейкой (пространственная группа  $I4/mmm$ ). При увеличении содержания празеодима в образцах наблюдается уменьшение параметра  $c$ , связанное с различием ионных радиусов празеодима и лантана. По результатам иодометрического титрования было показано, что кислородное содержание в образцах соответствует формуле  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99\pm 0.02}$  ( $x=0.2; 0.4$ ). Таким образом, замещение РЗЭ на стронций не приводит к образованию вакансий в кислородной подрешетке. Вероятно, это связано с повышением степени окисления меди и/или празеодима.

Методом дилатометрии были определены значения коэффициентов термического расширения (КТР) для исследуемых составов. Значение КТР для образца  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99}$  составляет  $10.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (100–500°C) и  $15.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (500–900°C). Для  $\text{La}_{1.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99}$  КТР равен  $14.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (100–900°C). Был проведен термогравиметрический анализ синтезированных образцов на воздухе и в атмосфере аргона в температурном интервале от 30°C до 950°C. Установлено, что только для образца  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99}$  в исследованном температурном интервале как на воздухе, так и в атмосфере аргона происходит потеря массы, составляющая  $\sim 0.5\%$ . Наблюдаемая потеря массы связана, по-видимому, с изменением кислородного содержания в образце за счет образования вакансий в кислородной подрешетке. Согласно данным РФА структура образцов после термического анализа не изменилась.

Для исследования взаимодействия  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99}$  с материалами твердых электролитов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) были приготовлены соответствующие смеси в соотношении 1:1 по массе и отожжены при температуре 900°C в течение 20 часов на воздухе. Установлено, что после термической обработки смеси  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99}$  и LSGM образования новых фаз не наблюдается. В случае смеси  $\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.99}$  с GDC обнаружено присутствие новых фаз.

Измерение электропроводности  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4$ ) проводили четырехконтактным методом на постоянном токе в температурном интервале 100–900°C на воздухе. Установлено, что температурная зависимость проводимости исследованных образцов демонстрирует псевдометаллическое поведение. Величины электропроводности варьируются в пределах от 70 до 40 См/см (500–700°C).

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-08-01260), Сколковского института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ CVD ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ

*Пианзина К.И.<sup>1,2</sup>, Попов В.С.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Кафедра наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

ksenia.pianzina@mail.ru

Тонкие покрытия диоксида олова, обладающие различными электрофизическими характеристиками, используются в качестве чувствительных слоев полупроводниковых газовых сенсоров, в качестве материала прозрачных электродов в фотовольтаике. Среди методов используемых для формирования тонких слоев диоксида олова химическое парофазное осаждение (CVD) обладает следующими преимуществами: простотой аппаратного оформления, возможностью управления параметрами пленок, а также возможностью нанесения на подложки сложной формы и высокая чистота получаемого материала. К недостаткам можно отнести ограниченный выбор прекурсоров.

Целью работы являлось получение покрытий диоксида олова на подложках из полированного кремния и стекла методом CVD с использованием фторсодержащих летучих соединений, гексафторацетилацетонат олова (II) и трифторацетилацетонат олова (II), в качестве прекурсоров[1].

В результате работы получены летучие соединения, которые идентифицированы методами ИК спектроскопии, РФА и СНН-анализа.

На подложках из полированного кремния и стекла в атмосфере воздуха были получены покрытия диоксида олова, допированные фтором, при различных температурах (417 °, 517° и 617°С).

По данным атомно-силовой микроскопии покрытия представляют собой слой частиц от 0,2 до 0,4 мкм, при этом форма частиц меняется от сферической до продолговатой в зависимости от условий нанесения.

1. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov P.A., Popov V.S., Churakov A. V., Kuznetsov N. T., Sergienko V.S. Tin (II) hexafluoroacetylacetonate  $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{HO}_2\text{F}_6)_2]$  as precursor in APCVD: synthesis, structure and properties // Mendeleev Commun. - 2012. - Vol.22, №4. - P. 239-241.



# СИНТЕЗ ДЕКАВОЛЬФРАМАТОВ КОБАЛЬТА (+2) И БАРИЯ (+2) ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ

*Пойманова Е.Ю., Белоусова Е.Е., Розанцев Г.М., Медведь А.О.*

Донецкий национальный университет, Донецк

poymanovahe@gmail.com

Полиоксометаллаты представляют собой особый класс координационных соединений, содержащих наноразмерные металл-оксидные анионы. Соединения с полиоксометаллат-анионами (ПОМА) интересны не только благодаря своему молекулярному и электронному строению, но и вследствие свойств, которые позволяют применять их в различных областях, таких как катализ, фотохимия, аналитическая химия, клиническая химия, биология, медицина и др. [1].

Образование различных ПОМА зависит как от pH среды, температуры, исходной концентрации вольфрама, так и от полярности растворителя. Анализ состояния изополивольфрамат-анионов в водных растворах показал, что наряду с процессом поликонденсации почти всегда в качестве конкурента выступает процесс гидролиза. Это зачастую не позволяет либо вообще получить в растворе желаемый анион, либо получить его в доминирующем количестве. Так в водных растворах декавольфрамат-анион  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  полностью гидролизуется до метавольфрамат-аниона  $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$  в разбавленных растворах и существует только при  $C > 0,1$  моль/л, а гексавольфрамат-анион  $[W_6O_{19}]^{2-}$  в водном растворе вообще не был обнаружен. Именно  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  и  $[W_6O_{19}]^{2-}$  по литературным данным наиболее устойчивые ИПВА в водно-органических растворах. Изучение взаимодействий в системах на основе смесей воды и диметилформамида (ДМФА), является важным шагом на пути установления систематической связи между составом смешанной среды и равновесным составом ИПВА.

Для синтеза декавольфраматов бария и кобальта (II) в данной работе был использован водно-диметилформамидный раствор (40 % v/v ДМФА) натрия вольфрамата, подкисленный до кислотности  $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 1,60$ , данная кислотность соответствует образованию декавольфрамат-аниона по реакции:  $10 WO_4^{2-} + 16 H^+ \rightleftharpoons W_{10}O_{32}^{4-} + 8 H_2O$ . Разработанные методики синтеза позволили впервые синтезировать кристаллосольваты  $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (CoW_{10})$  и  $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$  ( $BaW_{10}$ ) [2] со средним размером  $0,15 \times 0,10 \times 0,10 \text{ мкм}^3$ , обладающие фотохромными свойствами. Методом сканирующей электронной микроскопии

установлена однофазность перетертых образцов солей и показана наноразмерность зерен: 290-425 нм (*CoW<sub>10</sub>*) и 220-370 нм (*BaW<sub>10</sub>*). Наличие колебаний 801 с, 891 с, 960 с см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах, а также полосы поглощения при 320-325 нм в абсорбционных спектрах водных растворов солей подтверждает присутствие декавольфрамат-аниона в составах солей.

Центросимметричный анион W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> в структуре имеет типичное строение (две «квадратные пирамиды», состоящие из пяти искаженных октаэдров WO<sub>6</sub>, соединенные «основаниями» за счет общих вершин четырех октаэдров) (рис. 1). Координационным многогранником атома бария в *BaW<sub>10</sub>* является одношапочная квадратная антипризма, а кобальта в *CoW<sub>10</sub>* – октаэдр. На основе данных рентгеноструктурного анализа кристаллов декавольфрамата бария кобальта были установлены такие характеристики: для *BaW<sub>10</sub>* триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, *a*=11.899(3), *b* = 12.1313(11), *c* = 13.341(2)Å, α = 70.417(11), β = 64.254(18), γ = 87.185(12)°, *V* = 1623.7(5) Å<sup>3</sup> при *T*=293К, *Z* = 1, ρ = 3.356г/см<sup>3</sup>; для *CoW<sub>10</sub>* триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, *a*=11.2239(7), *b* = 12.2221(10), *c* = 13.9184(8)Å, α = 71.380(6), β = 89.506(5), γ = 72.144(6)°, *V* = 1713.8(2) Å<sup>3</sup> при *T*=293К, *Z* = 1, ρ = 3.100г/см<sup>3</sup>.

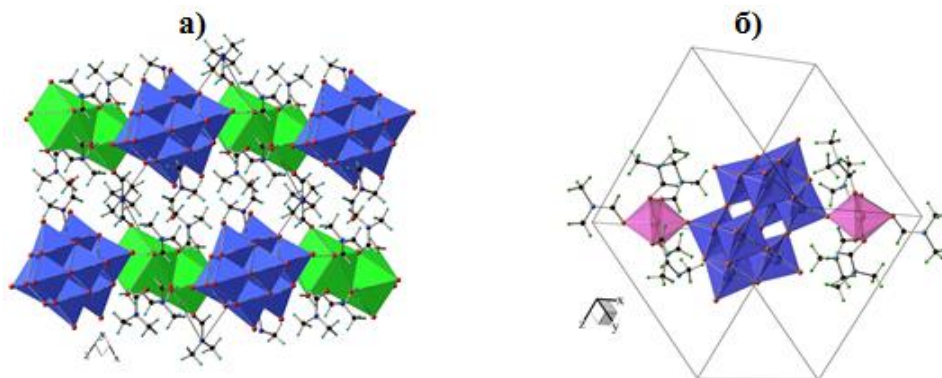


Рис. 1 Структуры кластеров: **а)**  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ , **б)**  $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ .

Термолиз *BaW<sub>10</sub>* и *CoW<sub>10</sub>* сопровождается несколькими областями потери массы, обусловленными постепенной десольватацией соединений с последующим разложением с кристаллизацией фаз WO<sub>3</sub> и MeWO<sub>4</sub>.

1. Pope M.T., Kortz U., Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Online © (2011–2012).
2. Poimanova O.Yu., Radio S.V., Bilousova K.Ye., Baumer V.N., Rozantsev G.M. Equilibria in the acidified aqueous-dimethylformamide solutions of tungstate-anion. Synthesis, crystal structure and characterization of novel decatungstate  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  // J. Coord. Chem. 2015. Vol. 68. № 1. P. 1.

## АНАЛИЗ ПОПРАВК К МЕТОДУ MRСI

*Похилько П.А.<sup>1</sup>, Озеров Г.К.<sup>2</sup>, Безруков Д.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

pehten@yandex.ru

Одной из актуальных проблем в квантовой химии является разработка метода расчета, который был бы наиболее универсальным для широкого класса систем и изучаемых свойств. На сегодняшний день эта проблема не решена: так, для широкого класса прикладных задач исследования термодинамических свойств больших молекул таким методом является метод функционала плотности; для исследования небольших систем, находящихся в основном электронном состоянии, – метод связанных кластеров; а для прецизионных вычисления термов основного и возбужденных состояний состоящих из нескольких атомов систем – метод многоференсного конфигурационного взаимодействия – MRСI. Однако последний метод, поскольку используется для построения максимально точных поверхностей, должен быть свободен от различных ошибок. Вместе с тем, в самой идеологии построения метода заложена принципиальная ошибка, связанная с размерной согласованностью метода. Для её устранения в существующих программных пакетах реализованы различные схемы коррекции. В данной работе выполнено сравнение разных вариантов устранения данной ошибки, в том числе и редкие, но весьма перспективные подходы.

Проведенные расчеты были выполнены с использованием оригинального программного пакета, реализующего расчеты атомных интегралов методом МакМарчи-Давидсона [1]. Уравнения самосогласованного поля решались методом прямых итераций. Задача на собственные значения вещественных симметричных и несимметричных матриц решалась с использованием стандартных процедур линейной алгебры, реализованных в библиотеке LAPACK. Контроль точности на каждом этапе проверялся сверкой с результатами, полученными с использованием библиотеки произвольной точности GMP. Также в качестве тестов, там, где это было возможно, проводилось сравнение с результатами расчетов в программных пакетах Molpro и Firefly.

В качестве модельных систем исследовались кривые потенциальной энергии двухатомных систем LiH, CH<sup>+</sup>, HF, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, NO,. Для увеличения эффективности

полученные матрицы в многоконфигурационных методах редуцировались с учетом пространственной симметрии системы. Для оценки эффективности учета размерной согласованности использовались результаты, полученные или методом полного КВ, или в максимально возможном многореференсном КВ с ограниченной заселенностью части орбиталей в активном пространстве.

Методами устранения проблемы размерной согласованности были учет поправок Давидсона [2], Попла [3], Сильвера [4], Мейсснера [5], а также методы MR-ACPF [6] и MR-AQCC [7].

В результате проведенной работы можно сформулировать следующие выводы:

1. Сформулирована и реализована новая неитеративная методология решения уравнений MR-AQCC и MR-ACPF, обладающая высокой вычислительной стабильностью.
2. Поправка Давидсона, полученная с использованием фиксированного референсного состояния, чувствительна к строению волновой функции. Результаты, полученные с использованием диагонализации Давидсона, несмотря на хорошую сходимость по энергии, значительно ошибаются в нормировке референсной части волновой функции, что приводит к ошибкам в поправке Давидсона до  $20.000 \text{ см}^{-1}$ .

1. *McMurchie L.E., Davidson E.R.* One- and two-electron integrals over cartesian gaussian functions // *Journal of Computational Physics*. 1978. vol. 26, №2. pp. 218—231.
2. *Langhoff S.R., Davidson E.R.* Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule // *International Journal of Quantum Chemistry*. 1974. vol 8, №1. pp. 61—72.
3. *Pople J.A., Seeger R., Krishnan R.* Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory // *International Journal of Quantum Chemistry*. 1977. vol 12. pp. 149—163.
4. *Davidson E.R., Silver D.W.* Size consistency in the dilute helium gas electronic structure // *Chemical Physics Letters*. 1977. vol 52, №3. pp. 403—406.
5. *Meissner L.* Size-consistency corrections for configuration interaction calculations // *Chemical Physics Letters*. 1988. vol 146, №3-4. pp. 204—210.
6. *Gdanitz R.J., Ahlrichs R.* The averaged coupled-pair functional (ACPF): a size-extensive modification of MR CI(SD) // *Chemical Physics Letters*. 1988. vol 143, №5. pp. 413—420.
7. *Szalay P.G., Bartlett R.J.* Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster method: a size-extensive modification of multi-reference CI // *Chemical Physics Letters*. 1993. vol 214, №5. pp. 481—488.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ МФ-4СК И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Прихно И.А.<sup>1,2</sup>, Сафронова Е.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

<sup>2</sup> МГУ им.Ломоносова, химический факультет, Москва

ivan\_prikhno@russia.ru

Перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Nafion (в частности, отечественный аналог – МФ-4СК, производство ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург) широко используются в многих областях человеческой деятельности, в частности, в электрохимическом синтезе, очистке воды и при создании низкотемпературных топливных элементов, которые являются экологически чистым источником энергии. Для улучшения механических свойств данных мембран используется их модификация путем введения наноструктурированных допантов, таких, как углеродные нанотрубки (УНТ). Но УНТ имеют гидрофобную поверхность, и для улучшения их диспергируемости в полярных растворителях используется подход, основанный на модификации поверхности УНТ гидрофильными сульфокислотными группами.

Целью данной работы стал синтез и исследование транспортных свойств мембран МФ-4СК, модифицированных УНТ Таунит S-12 (немодифицированными) и сульфированными УНТ на основе Таунит S-12. По данным ИК-спектроскопии, РСМА и измерения обменной емкости была показана эффективность модификации нанотрубок. В ИК-спектре модифицированных нанотрубок появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей S-O и O-H. По данным РСМА модифицированные УНТ в отличие от исходных содержат атомы серы. Обменная емкость модифицированных УНТ равна 0.27 ммоль/г.

Модификация мембран УНТ приводит к уменьшению их влагосодержания. Для образцов, содержащих модифицированные УНТ, влагосодержание выше, чем для содержащих немодифицированные УНТ, но не превосходит значения исходной мембраны. Также происходит понижение обменной емкости по сравнению с исходным образцом МФ-4СК. Модификация небольшим количеством допанта приводит к повышению ионной

проводимости как при контакте с водой (от  $0.038 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для исходного образца при  $30^\circ\text{C}$  до  $0.058 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для образца, содержащего 1% сульфированных нанотрубок при той же температуре) (рис.1), так и при низкой относительной влажности (от  $1.49 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для исходной мембраны до  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для образца, содержащего 1% сульфированных нанотрубок при относительной влажности 32%). После достижения максимума при дальнейшем увеличении количества допанта ионная проводимость падает. Материалы, содержащие сульфированные нанотрубки, обладают более высокой проводимостью, так как, во-первых, на сульфогруппах сорбируется дополнительное количество молекул воды, а, во-вторых, протоны сульфогрупп также участвуют в протонном переносе. Электронная проводимость всех мембран очень мала (менее 0.1% от ионной), что свидетельствует об отсутствии сплошной агломерации УНТ. Установлено, что диффузионная проницаемость раствора HCl при модификации мембраны УНТ понижается от  $4.93 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  для исходного образца до  $1.92 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  для образца, содержащего 3% немодифицированных УНТ, что свидетельствует о понижении скорости диффузии анионов через материалы.

Были исследованы механические свойства модифицированных мембран. Модификация мембран приводит, с одной стороны, к уменьшению прочности и эластичности мембран (максимальная деформация и максимальное напряжение на разрыв при модификации понижается в среднем в 4 раза), с другой стороны, к увеличению модуля Юнга (от 311 МПа для исходного образца до 331 МПа для образца, содержащего 3% Таунит S-12), и, следовательно, жесткости мембран благодаря присутствию УНТ.

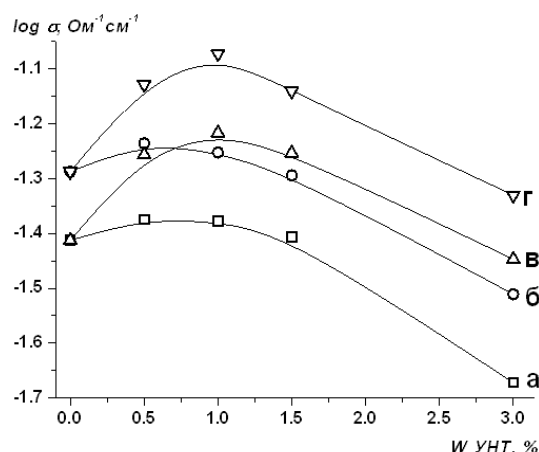


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости мембран, измеренной при контакте с водой, от массовой доли УНТ с немодифицированной поверхностью (а и б) и с сульфированной поверхностью (в и г) при  $30$  и  $60^\circ\text{C}$

Таким образом, введение углеродных нанотрубок в матрицу мембраны МФ-4-СК позволяет увеличить скорость переноса катионов и понизить скорость переноса анионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-31378).

# ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

*Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г.*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Институт каталитической химии и технологии, Москва

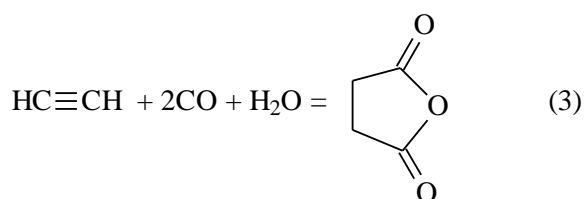
[putinalekse@yandex.ru](mailto:putinalekse@yandex.ru)

Процессы карбонилирования алкенов и алкинов, протекающие в гомогенных каталитических системах на основе комплексов палладия, никеля, кобальта, родия и других переходных металлов вызывают большой интерес в течение последних 50 лет. На основе этих процессов в мягких условиях получают ценные продукты органического синтеза: карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры, амиды, лактоны и др. [1]. Очень часто в таких системах процессы протекают сопряжённо [2].

Так, в каталитической системе  $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{ТГФ} - \text{H}_2\text{O}$  проводят сопряжённый процесс гидрокарбокислирования алкенов с образованием карбоновых кислот при атмосферном давлении газовой смеси  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , температуре  $30^\circ\text{C}$  [3, 4].



В случае каталитической системы  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{MeCN} - \text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  и 1 атм селективно получают янтарный ангидрид [5].



Кинетические закономерности этих процессов изучены ранее [3 – 5], но недостаток информации о состоянии каталитических систем и распределении комплексов палладия не позволял предложить достаточно детальные механизмы процессов. Основной целью данной работы является информация о равновесии комплексообразования палладия и меди в указанных каталитических системах, которая получена методами электронной и колебательной спектроскопии. Модельные и каталитические системы изучены как в исходном состоянии, так и

под воздействием реагентов и продуктов каталитических процессов. Выполнена математическая обработка электронных спектров модельных систем  $\text{CuBr}_2 - \text{LiBr} - \text{TГФ}$ ,  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{TГФ}$ ,  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{MeCN}$ . Вычислены константы равновесия стадий комплексообразования и коэффициенты экстинкции комплексов. Проведено отнесение полос поглощения к различным комплексам палладия и меди в модельных и реакционных системах.

Установлено, что в исходной каталитической системе гидрокарбоксилирования алкенов ( $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{TГФ}$ ) преобладают следующие соединения:  $\text{PdBr}^+$ ,  $\text{PdBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ . В условиях сопряжённого процесса гидрокарбоксилирования алкенов медь существует, в основном, в виде соединений меди(I). Карбонильных комплексов меди не зафиксировано. Палладий присутствует, в форме карбонильного комплекса палладия(II). В координационную сферу палладия, кроме монооксида углерода, могут входить кислород и алкен.

В исходной каталитической системе карбонилирования ацетилена  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{MeCN}$  преобладают комплексы  $\text{PdBr}^+$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ , из которых образуется истинный катализатор – комплексы Pd(I). В ходе процесса карбонилирования ацетилена палладий присутствует в форме карбонильного комплекса палладия(I), в координационной сфере которой, вероятно, могут находиться ацетилен и малеиновый ангидрид.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-00052.

1. *Фальбе Ю.* Синтезы на основе окиси углерода. Перевод с немецкого под редакцией канд. хим. наук Н.С. Имянитова. — Л.: Химия, 1971. — 216 с.
2. *Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В.* Сопряженные процессы, протекающие при окислении монооксида углерода: кинетика и механизм окисления CO кислородом в системах  $\text{PdX}_2$ -органический растворитель-вода // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.
3. *Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В.* Сопряженный процесс окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования циклогексена в циклогексанкарбоновую кислоту // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.
4. *Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закгейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г.* Кинетика и механизм сопряженного процесса синтеза циклогексанкарбоновой кислоты // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373.
5. *Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Bruk L.G., Temkin O.N.* Mechanistic study of acetylene carbonylation to anhydrides of dicarboxylic acids in solutions of palladium complexes // J. Mol. Catal. 1995. Vol. 104. P. 9.



# ИЗУЧЕНИЕ РАССЛАИВАНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Разживин А.В., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.*

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург

alexander.razzhivin.95@gmail.com

Исследование конкурирующей сольватации в жидких водно-органических солевых системах является объектом изучения последних десятилетий. Установление особенностей влияния свойств растворителей на макро свойства таких систем – ключ к созданию методик направленного жидкофазного синтеза. В ходе исследований лаборатории химии растворов СПбГУ систем, содержащих соли некоторых d-металлов, было зафиксировано явление расслаивания в тройных системах состава  $\text{CoCl}_2 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoBr}_2 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4 - \text{DX} - \text{H}_2\text{O}$  в определенном концентрационном диапазоне растворителей.

Целью данной работы стало установление зависимости состава образующихся фаз и степени расслаивания от концентрации и свойств растворенного вещества и растворителей. С помощью методов химического анализа была определена растворимость солей во всех фазах, а также состав и структура равновесной твердой фазы. Для установления строения сольватной оболочки ионов металлов был применен метод ИК-спектроскопии насыщенных растворов.

Результаты исследования позволили проследить влияние природы солевого компонента на свойства расслаивающейся трехфазной системы и выявить закономерность их изменения.

# ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH И ВЛИЯНИЕ ЕГО СВОЙСТВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

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

Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем ИХР РАН, Иваново

ask@isc-ras.ru

В настоящее время исследование влияния различных факторов на фотокаталитическую активность диоксида титана является предметом многочисленных исследований вследствие значимости данного материала для экологического катализа.

Фотокаталитический эффект на диоксиде титана позволяет при комнатной температуре проводить окислительную деструкцию большинства органических загрязнителей, а так же многих болезнетворных бактерий при облучении ультрафиолетом. Привлекательность применения фотокатализаторов на основе диоксида титана обусловлена эффектом фотокаталитической деструкции органических загрязнений до элементарных неорганических компонентов. Это открывает перспективы использования фотокатализаторов на основе диоксида титана при очистке сточных вод и воздуха, создании самоочищающихся стекол для зданий и автомобильной техники, а так же для обработки поверхности стен в больницах и общественных зданиях для снижения уровня бактериального загрязнения. Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния заряда и гидратации поверхности диоксида титана на его фотокаталитическую активность. Для реализации поставленной задачи необходимо провести золь-гель синтез нанопорошка диоксида титана при различных pH и определить его активность в реакции фотокаталитической деструкции органических красителей в условиях облучения водной суспензии катализатора ультрафиолетом при постоянной концентрации кислорода.

Фотокаталитические свойства нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH, были изучены с использованием реакции фотодеструкции органических красителей родамина Б, метиленового голубого и кислотного антрахинонового ярко-синего в водном растворе. Было установлено, что скорость разложения красителей под воздействием ультрафиолетового излучения зависит от свойств поверхности диоксида титана, включая площадь поверхности, дзета-потенциал, особенностей гидратации.

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С МОСТИКОВЫМИ СУЛЬФИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

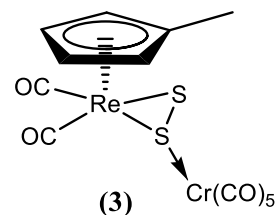
*Ромадина Е.И., Скабицкий И.В.*

ИОНХ РАН, Москва

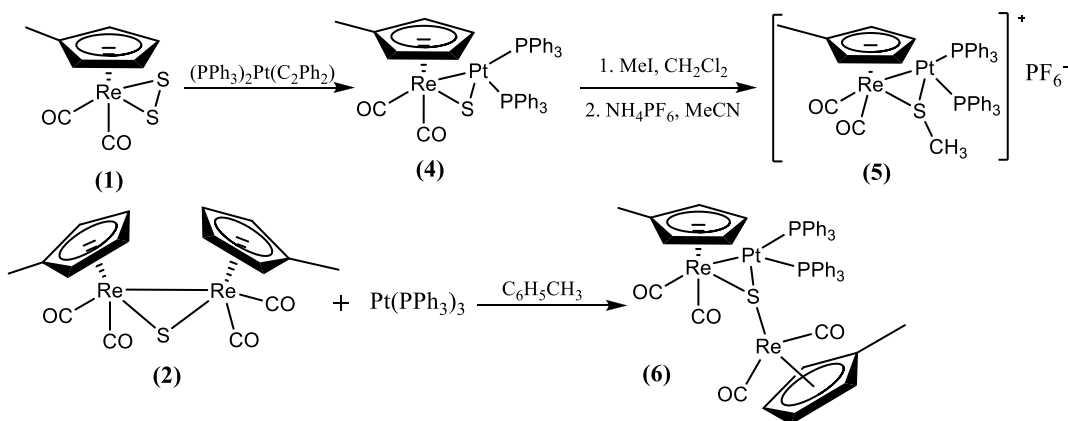
Romadina-lena@mail.ru

В настоящее время смешаннометаллические комплексы d-элементов представляют интерес в качестве гетерогенных катализаторов в топливных элементах и прекурсоров неорганических материалов. Комплексы, содержащие платиновые фрагменты, могут быть получены при внедрении соединений нуль-валентной планиты по связям металл-металл, металл-халькоген и халькоген-халькоген.

Новый дисульфидный рениевый комплекс  $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) (1) был получен по аналогии с уже известным соединением  $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$  [3] по реакции  $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{THF}$  с избытком молекулярной серы. В качестве побочного продукта в этой же реакции был получен бимолекулярный комплекс рения ( $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2$ )<sub>2</sub>S (2), содержащий связь металл-металл.



При добавлении к комплексу (1) фотохимически активированного карбонила хрома  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  был получен комплекс  $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  (3). Стоит отметить, что присоединение хромового фрагмента происходит без значительных изменений в остове молекулы.



Реакция комплекса (1) с комплексом нульвалентной платины  $(PPh_3)_2Pt(C_2Ph_2)$  в бензоле происходит с образованием промежуточного продукта, при перекристаллизации которого образуется новый рений-платиновый комплекс  $Cp^*Re(CO)_2SPt(PPh_3)_2$  (4) с одним мостиковым серным лигандом. При добавлении к комплексу (4) MeI в  $CH_2Cl_2$  был получен катионный комплекс (5).

При реакции биядерного комплекса (2) с нуль-валентной платиной происходит раскрытие рений-серного цикла с последующим присоединением платинового фрагмента по связи Re-S и образованием комплекса  $[Cp^*Re(CO)_2]_2SPtPPh_3$  (6). Структуры всех синтезированных соединений были исследованы методом РСА и подтверждены методами ЯМР и ИК спектроскопии.

Для комплексов (2) и (4) были проведены эксперименты ЯМР при различных температурах и найдены энергии изомеризации данных соединений, а также предложены возможные переходные состояния.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ $\text{BiOCl}$ ВКЛЮЧЕННЫХ В МЕЗОПОРИСТЫЙ ТЕРЕФТАЛАТ ХРОМА(III)

*Рубан Н.В.*<sup>1</sup>, *Коваленко К.А.*<sup>1,2</sup>, *Адонин С.А.*<sup>1,2</sup>

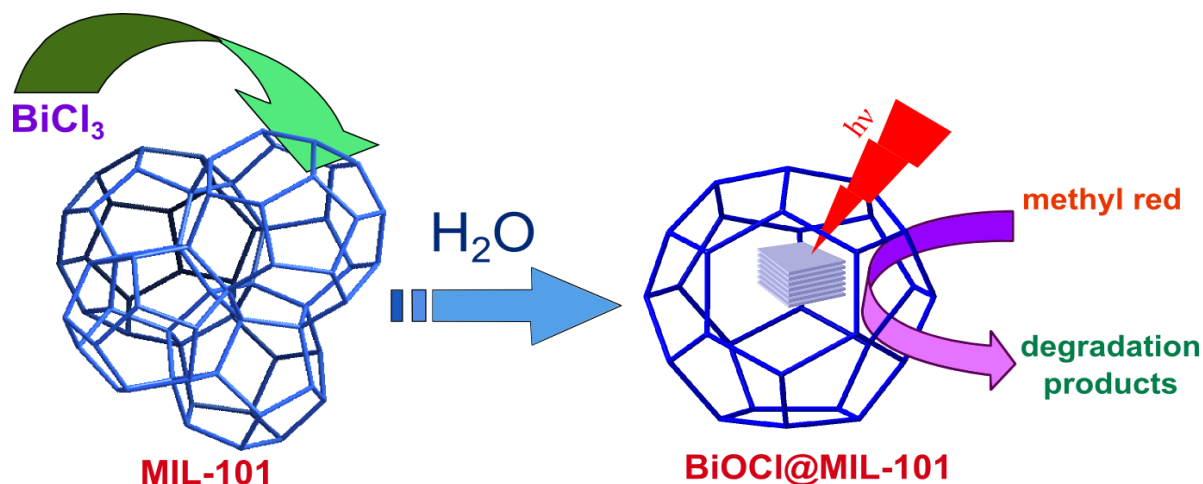
<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

natavruban@gmail.com

Исследования, направленные на разработку высокоэффективных фотокатализаторов, в частности для процессов очистки промышленных стоков от органических загрязнителей, являются одной из наиболее актуальных задач современной химии. Среди множества фотокатализаторов можно выделить целый класс гибридных материалов, основанных на оксогалогенидах висмута(III) ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$  и  $\text{BiOI}$ ), которые проявляют высокую активность в процессах фотодеградации широкого спектра органических субстратов. Наиболее значимыми факторами, влияющими на активность катализатора, являются его морфология, площадь поверхности и размер частиц.

Нами был разработан оригинальный синтетический подход, позволяющий получать фотокатализаторы, основанные на мезопористом терефталате хрома(III) (MIL-101) путём включения в его полости наночастиц оксохлорида висмута. Полученный гибридный материал  $\text{BiOCl}@\text{MIL-101}$  демонстрирует превосходную каталитическую активность в модельной реакции фотодеградации метилового красного.



Включение наночастиц «BiOCl» в матрицу терефталата Cr (III) происходит в две стадии. На первой стадии MIL-101 насыщают солянокислым раствором BiCl<sub>3</sub>. Вторая стадия включает в себя гидролиз BiCl<sub>3</sub>, который проводится путём смешения твёрдого образца с водой. Согласно данным элементного анализа, в получающемся образце содержится в среднем 0,22 атома Bi на формульную единицу, что соответствует 13 атомам на мезополость MIL-101. По данным порошковой рентгеновской дифракции, образец сохраняет структуру каркаса MIL-101. При облучении ртутной лампой (мощность 1 кВт) раствора метилового красного в присутствии BiOCl@MIL-101 (20 мг, ~1 мг Bi) в течение 10 мин происходит полная деградация органического красителя и обесцвечивание раствора. Данные характеристики являются лучшими для катализаторов, основанных на оксохлориде висмута(III).

# ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ.

Рюмин М.А.

ИОНХ РАН, Москва

Ryumin@igic.ras.ru

Фосфаты трехзарядных катионов представляют собой соединения, интересные как в теоретическом, так и в прикладном аспекте. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам (практически нерастворимы в воде, химически малоактивны и обладают высокими температурами плавления)  $RE_2PO_4$  находят широкое применение. Ортофосфаты подробно охарактеризованы спектроскопическими методами: ИК-, КР-, люминесцентная спектроскопия и др. В работе представлены результаты термического и термодинамического исследования ортофосфатов РЗЭ.

Исследование низкотемпературной теплоемкости проводилось на адиабатическом вакуумном калориметре БКТ–3 сконструированном и изготовленном в АОЗТ “Термис” и приборе PPMS производства Quantum Design. В качестве образцов для исследований использовались порошкообразные вещества и таблетки. Экспериментальные данные были сглажены с помощью ортонормированных полиномов или с использованием уравнения ADEK и его разновидностей. На основании полученных значений теплоемкостей были рассчитаны энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса ортофосфатов.

Изменение энтальпии ортофосфатов  $H^0(T) - H^0(298.15 K)$  исследовали методом дроп-калориметрии на калориметре SETARAM HTC1800/DSC2000K. В качестве образцов применялись таблетки. Образцы помещали в ячейку, находящуюся при комнатной температуре, вакуумировали, а затем сбрасывали в печь, нагретую до температуры  $T$ .

На кривых теплоемкости можно наблюдать разного рода аномалии. Они могут быть связаны со структурным фазовым превращением (превращение связанное с эффектом Яна - Теллера), изменением магнитных свойств (антиферромагнетик-парамагнетик) или изменением электронного состояния под действием кристаллического поля анионов.

Исследование термического поведения ортофосфатов было выполнено на приборе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter в области 300 – 1700 К. Для ортофосфатов тербия и диспрозия отмечены эффекты соответствующие структурному фазовому превращению (монацит-ксенотим).

Стандартная энергия Гиббса образования рассчитана, используя полученные нами значения энтропии ортованадатов, литературные данные об энтропии элементов [1], входящих в состав соединения и энтальпии образования REEPO<sub>4</sub> из элементов [2]. Стоит отметить, что в величину свободной энергии Гиббса образования существенный вклад вносит энтальпийный фактор, роль энтропии мала.

1. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. *В.П. Глушко*. М.: ВИНТИ 1965-1982.
2. Ushakov S. V., Helean K. B., Navrotsky A. and Boatner L. A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* 2001. Vol.16. P.2623.



# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИОКСИДА ТИТАНА

*Садовников А.А., Баранчиков А.Е.*

Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана и материалы на его основе широко используются в качестве фотокатализаторов при очистке воды и воздуха от различных загрязнений, а также в составе электрохимических устройств, преобразующих энергию солнца. В ряде недавних работ было показано, что увеличение фотокаталитической активности диоксида титана возможно при синтезе диоксида титана в среде, содержащей фторид-анионы. При этом фторид-анионы могут входить как в подрешетку кислорода, так и сорбироваться на поверхности  $\text{TiO}_2$ . В то же время, вопрос о преимущественной локализации фтора в структуре диоксида титана в зависимости от метода синтеза остается во многом открытым.

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза фторсодержащего диоксида титана с использованием гидротермально-микроволновой обработки, а также исследование фотокаталитической активности получаемых материалов.

В ходе выполнения работы было проведено систематическое исследование влияния условий гидротермально-микроволнового синтеза диоксида титана в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  на его физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность. Показано, что с увеличением температуры (170–200 °С) и продолжительности (30–160 мин) гидротермально-микроволновой обработки происходит заметное увеличение размера частиц (от ~9 до ~20 нм), а также закономерное снижение величины удельной площади поверхности (от ~250 до ~100 м<sup>2</sup>/г)  $\text{TiO}_2$ . Увеличение концентрации фторида аммония (от 0,25 до 1 М) в реакционной смеси приводит к возрастанию удельной площади поверхности (от ~100 до ~250 м<sup>2</sup>/г). На рис. 1 показана зависимость концентрации кристаллического фиолетового от продолжительности облучения раствора в присутствии трех различных образцов нанокристаллического диоксида титана: Evonik Aeroxide ®  $\text{TiO}_2$  P25 промышленного фотокатализатора, образца синтезированного при 200 °С в 1 М растворе  $\text{NH}_4\text{F}$ , и образца синтезированного при 200 °С в дистиллированной воде. Полученные кинетические данные наилучшим образом описываются уравнением нулевого порядка. Из данных рисунка можно

сделать вывод, что фторсодержащий диоксид титана, получаемый гидротермально-микроволновой обработкой ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии 1М NH<sub>4</sub>F, характеризуется фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового, превышающей аналогичную величину для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P 25 в 1,5 – 2 раза.

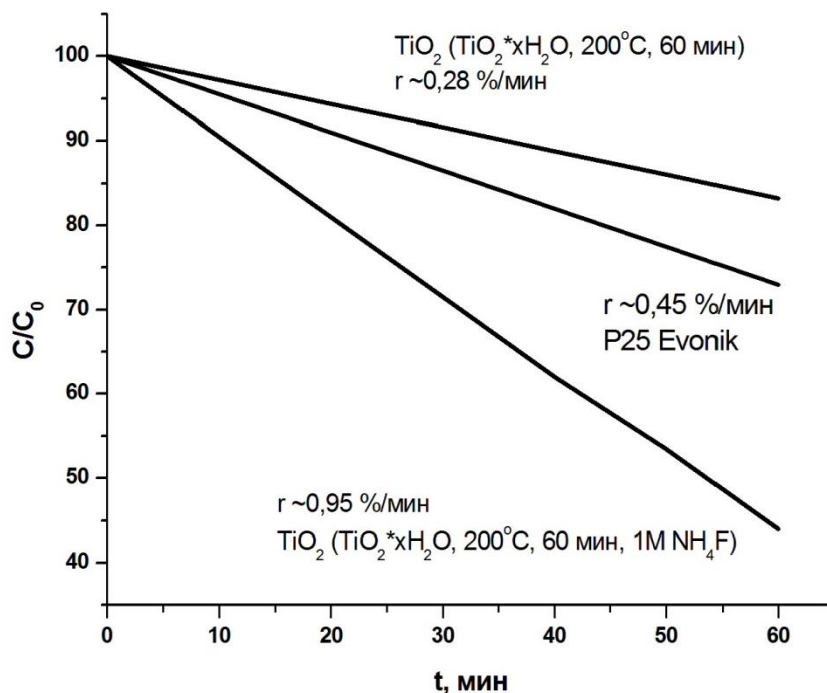


Рис. 1. Зависимость концентрации красителя фиолетового кристаллического от времени.

Изменение pH суспензии показал определенное воздействие на фотокаталитическую активность, как фторсодержащего оксида титана так и коммерческого образца P25, хотя действия бывшего был во всех случаях выше, чем последний. Величина фотокаталитической активности фторсодержащего оксида титана, измеренная при pH 5 и pH 10 оказались 0,29 и 0,68% · мин<sup>-1</sup>, в то время как соответствующие значения для образца P25 были 0,15 и 0,52% · мин<sup>-1</sup>. Влияние pH на скорость фотокаталитической реакции интенсивно изучается и обычно связано с изменением заряда поверхности фотокатализатора.

Также в рамках данной работы установлено, что при гидротермально-микроволновом синтезе диоксида титана в присутствии фторида аммония F-ионы локализуются на поверхности TiO<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №13-03-12415.

# ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$ И ИХ СВОЙСТВА

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

saharoff05@mail.ru

Одной из наиболее актуальных задач в области создания газотурбинных двигателей сегодня является получение термобарьерных покрытий, способных длительно эксплуатироваться в агрессивной атмосфере при рабочей температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  и эффективно защищать материал, не используя внешние системы охлаждения. При этом на протяжении последних 20 лет наблюдается активный рост интереса к тугоплавким оксидам металлов со структурой пирохлора в качестве перспективных компонентов ТБП [1-3]. Это связано с тем, что цирконаты и гафнаты РЗМ в данном контексте по большинству своих теплофизических свойств превосходят классически применяемый оксид циркония, стабилизированный различными РЗМ, а также оксид алюминия, алюминаты и силикаты. Важной задачей при получении ТБП является создание возможности контроля теплофизических свойств покрытия с сохранением его кристаллической структуры и фазовой стабильности, что существенно влияет на эксплуатационные характеристики при изменении материала металлической подложки. Таким образом, целью данного исследования являлся гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$  и установление зависимости их свойств от химического состава.

Синтез высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$  проводился с применением неорганических солей циркония и гафния, а также оксида лантана, которые растворялись в необходимом соотношении в воде в присутствии азотной кислоты. Далее в реакционную систему последовательно добавлялись водный раствор гидрата аммиака с целью образования нитрата аммония, лимонная кислота и этиленгликоль для образования цитратов металлов и предотвращения отдельной кристаллизации компонентов. Полученные растворы упаривались с формированием вязкой массы, а при дальнейшем повышении температуры инициировалась окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся экзотермическим эффектом и образованием вспененных оксидных порошков. Продукты далее в течение 2 часов подвергались термообработке на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  с целью

окисления остаточного углерода. Как показал рентгенофазовый анализ, полученные порошки имеют кубическую кристаллическую решётку типа флюорита. Фазовый переход «флюорит – пироклор» для синтезированных оксидов изучался при их дальнейшей термообработке при повышенных температурах. При этом с помощью РФА установлено влияние химического состава на изменение параметров кристаллической решётки. Укрупнение частиц синтезированных оксидов изучалось с применением сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

1. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Sakharov, N.T. Kuznetsov. *Mendeleev Communications*, 2013, 23, 17-18.
2. V. G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013, 26, 4636–4644.
3. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, D.V. Sevastyanov, N.P. Simonenko, V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, N.T. Kuznetsov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013, 58 (1), 1–8.

# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК $ZrO_2$ И 8% $Y_2O_3$ -92% $ZrO_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

n\_simonenko@mail.ru

В настоящее время всё более актуальной научной проблемой является разработка универсальных технологий, позволяющих синтезировать наноматериалы различного типа с заданными свойствами. В частности, существует важная задача получения тонких плёнок на основе оксида циркония, от решения которой зависит дальнейшее развитие энергетики, электроники, хемосенсорики, катализа, авиа- и ракетостроения. При этом одним из наиболее перспективных подходов к получению высокодисперсных оксидов металлов в виде порошков и тонких плёнок является золь-гель технология с использованием в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений [1-5]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия и получение на их основе тонких плёнок  $ZrO_2$  и 8мол.% $Y_2O_3$ -92% $ZrO_2$ .

Синтез гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров проводился путём частичного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алкоксильные фрагменты при термообработке растворов  $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$  и  $[Y(C_5H_7O_2)_3]$  в изоамиловом спирте. С применением электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии была определена зависимость состава координационной сферы от условий протекания процесса.

Далее методом dip-coating на поверхность полированных монокристаллических кремниевых платин наносились тонкие плёнки полученных растворов. С помощью ИК-спектроскопии была изучена кинетика процесса испарения из объёма плёнок летучих компонентов, а также гидролиза прекурсоров при взаимодействии с влагой воздуха. При последующем нагреве до температур 500-1200°C происходила кристаллизация покрытий состава  $ZrO_2$  и 8мол.% $Y_2O_3$ -92% $ZrO_2$ , изменение кристаллической структуры которых контролировалось с помощью рентгенофазового анализа. С применением сканирующей зондовой и электронной микроскопии изучена микроструктура полученных наноструктурированных оксидных плёнок.

Таким образом, в результате работы был изучен процесс синтеза алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия, показана зависимость их реакционной способности от состава координационной сферы. Растворы прекурсоров апробированы в процессе получения тонких наноструктурированных плёнок  $ZrO_2$  и 8мол.% $Y_2O_3$ -92% $ZrO_2$ . Показана зависимость их кристаллической структуры и морфологии от химического состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол\_а, 14-03-00983 А и гранта Президента Российской Федерации МК-4140.2015.3.

1. *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов*. Патент РФ №2407705, 2010.
2. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. №3. P. 307–312.
3. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. №12. P. 1521–1528.
4. *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко*. Патент РФ №2521643, 2013.
5. *N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov*. Russ. J. Inorg. Chem, 2015, V. 60. №7. in print.

# ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ SiO<sub>2</sub>

Сипягина Н.А.

ФГБУН Институт физиологически активных веществ (ИФАВ РАН), г. Черноголовка

dolmatin\_89@mail.ru

Аэрогели – это класс мезопористых материалов, сочетающих в себе такие характеристики, как крайне высокая удельная площадь поверхности, высокая пористость, очень низкая плотность и низкая теплопроводность [1]. Аэрогели представляют интерес как потенциальные или уже применяющиеся тепло- и звукоизоляторы, гетерогенные катализаторы и основы для катализаторов, сорбенты и др. [2-4].

Аэрогели получают золь-гель методом с последующей сушкой в растворителе при температуре выше критической.

Цель нашей работы – изучение влияния растворителя на стадии сверхкритической сушки на свойства аэрогелей. Влияние растворителя на стадии сверхкритической сушки было изучено для трифторацетатных, лактатных и трифторлактатных производных аэрогелей, содержащих аминопропильную группу. Мы нашли, что удельная площадь поверхности аэрогелей, полученных в спиртах, в 1.5-2 раза выше, чем для образцов, полученных в простых эфирах. На примере трифторацетатных производных аэрогелей, содержащих аминопропильную группу, мы обнаружили, что с помощью применяемого для сверхкритической сушки растворителя можно варьировать степень гидрофобности аэрогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01150.

1. Aerogels Handbook / Eds. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. N. Y., Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 932 p.
2. Reynolds J.G., Coronado P.R., Hrubesh L.W. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up – synthesis and characterization // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 292. P. 127.
3. Li W.-C., Comotti M., Lu A.-H., Schüth F. Nanocast mesoporous MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel monoliths as support for highly active gold CO oxidation catalyst // Chem. Commun. 2006. V. 16. P. 1772.
4. Hüsing N., Schubert U. Aerogels - Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 22.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ d-МЕТАЛЛОВ С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

*Скворцов И.А., Безруков Д.С., Николаев С.А., Степанов Н.Ф.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Лаборатория строения и квантовой механики молекул

sva\_06.90@mail.ru

На сегодняшний день имеется большое количество работ, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям каталитического окисления СО молекулярным кислородом на поверхностях d-металлов и их оксидов. Построение теоретической модели данных систем является весьма сложной, хотя и важной задачей, решить которую на сегодняшний день нельзя. Однако на ряд вопросов можно ответить, исследуя малые системы, окружение которых моделируется рядом приближений.

Нашей задачей стала проверка гипотезы, что моделирование окружения системы MO–CO (M = Cu, Pd) с помощью частичных точечных зарядов вместе с моделированием самой системы MO–CO высокоточными методами квантовой химии адекватно описывает взаимодействие СО с поверхностью оксидов d-металлов. И если это верно, то попытаться применить данную схему в дальнейших работах для определения механизма окисления СО.

Исследовалось основное состояние комплексов MO–CO (M = Cu, Pd). Окружение молекул MO–CO представлено частичными точечными зарядами. Все расчеты проводили с использованием базисного набора cc-pVTZ-PP для атомов M и cc-pVTZ для атомов C и O совместно с методами учета электронной корреляции CCSD(T), MRCI+Q. Для учёта скалярных релятивистских эффектов и спин-орбитального взаимодействия использовали следующие основные потенциалы: для Cu – 10MCDHF(Breit); для Pd – 28MCDHF(Breit).

На первом этапе работы были смоделированы системы MO–CO в вакууме. Получены энергия связывания СО с оксидом металла, равновесная геометрическая конфигурация и частоты колебаний.  $E_b(\text{CuO–CO}) = 11.9$  ккал/моль,  $r_e(\text{Cu–O}) = 1.656$  Å,  $r_e(\text{C–O}) = 1.136$  Å,  $r_e(\text{OCu–OC}) = 1.953$  Å,  $\omega_e(\text{C–O}) = 2101$  см<sup>-1</sup>.

Расчеты, проведенные с использованием частичных точечных зарядов, показали количественное согласие (~10%) с экспериментальными оценками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 13-03-00320.



# ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ И МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

*Скопец В.А.<sup>1,2</sup>, Новикова С.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

<sup>2</sup> МГУ им. Ломоносова, химический факультет, Москва

scopetcv@mail.ru

Феррофосфат лития является перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой удельной емкости, низкой себестоимости, безопасности и практически постоянному рабочему потенциалу (3,5 В). Но  $\text{LiFePO}_4$  имеет и существенные недостатки: низкую электронную и ионную проводимости. Для увеличения электронной составляющей проводимости осуществляют нанесение углеродного покрытия. Увеличения ионной проводимости неорганических твердых электролитов возможно добиться путем гетеровалентного или гетерогенного допирования. В данной работе для модификации  $\text{LiFePO}_4$  использовали гетерогенное допирование мелкодисперсными оксидами кремния и алюминия, приводящее к формированию точечных дефекты на границе раздела фаз.

Исходный  $\text{LiFePO}_4$  получали золь-гель методом. Формирование композитов осуществляли несколькими способами: механической обработкой в планетарной мельнице предварительно синтезированных оксидов и  $\text{LiFePO}_4$  (способ I), или с помощью осаждения оксида из ТЭОС или нитрата алюминия, нанесенного на поверхность частиц  $\text{LiFePO}_4$  (способ II) или на прекурсор  $\text{LiFePO}_4$ , полученный после проведения первой стадии золь-гель синтеза (способ III). Содержание оксида варьировали от 0 до 7 wt.%. Полученные материалы были аттестованы при помощи рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом и импедансной спектроскопии. Показано, что  $\text{LiFePO}_4$  кристаллизуется в орторомбической модификации, однако при формировании композитов способом III на рентгенограммах присутствуют также малоинтенсивные рефлексы примесных фаз фосфатов алюминия или силикатов железа. Полученные оксиды являются рентгеноаморфными, их содержание в композите подтверждалось данными рентгеноспектрального микроанализа.

Согласно данным электронной микроскопии средний размер частиц  $\text{LiFePO}_4$  составляет величину порядка 1 мкм. При этом размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по данным РФА с использованием формулы Шеррера равен 80 нм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что на электронных микрофотографиях представлены

агломерированные частицы, образующиеся в процессе проведения стадии кристаллизации  $\text{LiFePO}_4$  при высокой температуре. Средний размер частиц композитов, полученных способами I и II, также равен  $\sim 1$  мкм. Однако при формировании композитов способом III средний размер частиц полученных материалов составляет  $\sim 200$  нм (Рис. 1,2).

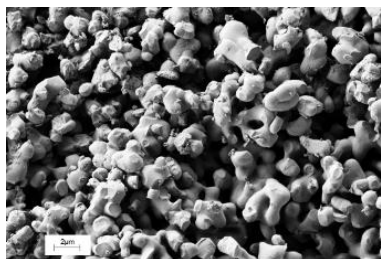


Рис. 1. СЭМ микрофотография  $\text{LiFePO}_4 / 4 \text{ wt.}\% \text{ SiO}_2$  (II).

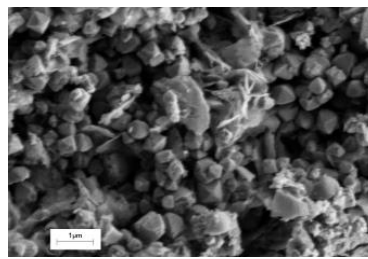


Рис. 2. СЭМ микрофотография  $\text{LiFePO}_4 / 4 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  (III).

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение гетерогенной добавки перед проведением стадии финального отжига  $\text{LiFePO}_4$  предотвращает спекание частиц и приводит к формированию более мелкодисперсного материала. Добавление углерода приводит к формированию еще более дисперсных материалов, так средний размер частиц  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  по данным СЭМ составляет 50 нм., а образца  $\text{LiFePO}_4/4\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  (III)  $\sim 100$  нм.

Методом импедансной спектроскопии была исследована проводимость полученных композиционных материалов. Показано, что создание композитов может приводить к увеличению ионной проводимости материала. Так для образца  $\text{LiFePO}_4/4\text{wt}\% \text{ SiO}_2$ , полученного путем осаждения оксида на  $\text{LiFePO}_4$ , наблюдается увеличение ионной проводимости до  $2 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  по сравнению с  $7 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $\text{LiFePO}_4$ . Наибольшее значение ионной проводимости получено для образца  $\text{LiFePO}_4/4\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  (осаждение) ( $5,8 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) [1]. Наиболее вероятной причиной повышения проводимости композитов, содержащих оксиды и фосфат лития железа, является сорбция ионов лития на поверхности оксида. В результате на границе раздела фаз мелкодисперсных оксидов и  $\text{LiFePO}_4$  возникает тонкий дебаевский слой с высокой ионной подвижностью.

Было проведено электрохимическое тестирование некоторых полученных материалов в качестве катодов в режиме работы ЛИА. Полученные значения емкости несколько уступают емкости исходного материала, что, наиболее вероятно, связано с большим размером частиц полученных композитов, а также с тем, что при осаждении на прекурсор в присутствие сахарозы получают мелкодисперсные материалы, но с примесной фазой. Например, разрядная емкость  $\text{LiFePO}_4/4\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  составляет 122 мАч/г при плотности тока 20 мА/г, в то время как у исходного при тех же условиях 135 мАч/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-31599\_мол\_a).

1. Svitan'ko A, Scopets V, Novikova S, Yaroslavtsev A. Solid State Ionics. 271 (2015) 42–47  
[doi:10.1016/j.ssi.2014.10.022](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.022)

# СИНТЕЗ ПОРОШКОВ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ

Смирнова М.Н.

Цент коллективного пользования ИОНХ РАН

smirnova\_macha1989@mail.ru

Поиск гомогенных магнитных полупроводниковых материалов, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур, является актуальной задачей, решение которой позволит формировать приборные структуры для спинтроники [1].

Ранее было показано [1-2], что наибольший интерес для данных целей представляют материал  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ , характеризующийся  $T_C = 180^\circ\text{C}$ , коэрцитивной силой  $\sim 0,02$  Тл, намагниченностью насыщения  $M_S \sim 28\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . Позднее были получены пленки  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках монокристаллического кремния. Существенным недостатком данных материалов являлась их высокая ( $900 - 950^\circ\text{C}$ ) температура кристаллизации [2], из-за чего в процессе отжига на межфазной границе происходят нежелательные процессы взаимодействий материала пленки и подложки. В связи с этим цель работы - разработка методов синтеза  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  с температурой кристаллизации менее  $900^\circ\text{C}$ , а также обоснование выбора барьерных слоев, которые позволят избежать взаимодействий на межфазной границе в процессе кристаллизации пленки.

Для реализации поставленных целей методом сжигания гелей, в основе которого лежит окислительно-восстановительная реакция между нитратами соответствующих металлов и органическими соединениями, содержащими альдегидные (- СОН), карбоксильные (- СООН), амино ( $\text{NH}_2$  -) – группы, было получено пять серий образцов  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ . При этом в качестве восстановителей использовались лимонная кислота или глицин, а также глицин с добавлением крахмала, уротропина, мочевины. Расчет необходимого соотношения смеси нитратов и органического соединения осуществлялся методом кислородного баланса. Катионный состав порошков контролировался методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Полученные порошки исследовались с помощью рентгенофазового, термического, микроструктурного анализа. Было показано, что наиболее оптимальным является глицин-нитратный метод синтеза. Температура кристаллизации порошка полученного этим методом составила  $700^\circ\text{C}$ , что на  $250^\circ\text{C}$  ниже по сравнению с аналогичным порошком, полученного

цитрат-нитратным методом. Кроме того глицин обеспечивает оптимальные температурно-временные параметры процесса синтеза, не требует введения в исходный раствор дополнительных окислителей и позволяет получить гомогенный мелкодисперсный порошок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  заданного фазового состава без углеродсодержащих примесей.

Для обоснования выбора барьерного слоя порошок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ , полученный глицин-нитратным методом был смешан с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Эти порошкообразные смеси отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 и 60 минут и исследовались с помощью рентгенофазового анализа.

Данные РФА порошков  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  после отжига свидетельствуют о том, что, между компонентами взаимодействий не наблюдается.

В смеси  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$  по данным РФА выявляются следующие фазы:  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . Обнаруженные пики  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  свидетельствует о возможности протекания взаимодействий между компонентами системы.

Таким образом, данные РФА дают основания полагать, что наиболее оптимальным барьерным слоем для создания гетероструктур  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Si}$  является  $\text{SiO}_2$ . Он менее реакционноспособен по сравнению с  $\text{TiO}_2$  и вероятно за счет этого будет препятствовать возникновению взаимодействий между компонентами гетероструктуры. Стоит отметить, что эти результаты также подтверждаются данными термодинамического анализа реакций взаимодействия феррита магния с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ ., которые представлены в докладе.

1. *Нунан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А.* Успехи химии. 2012. № 5. С.458–475.
2. *А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов* Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 490-496.

# ТЕРМОДИНАМИКА ПАРОБРАЗОВАНИЯ ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Сморчков К.Г.

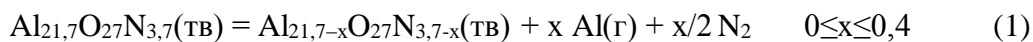
Лаборатория физических методов исследования строения  
и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН, Москва

Strelok1304@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных ударостойких прозрачных материалов является керамика на основе одного из соединений в системе оксид алюминия – нитрид алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$  ( $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ ). В литературе данное соединение получило название  $\gamma$ -алюминиевый оксинитрид или «Алон». В настоящее время известно более десятка методов синтеза оксинитрида алюминия  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$  однако, многие из них противоречивы и, по всей видимости, не соответствуют действительности. Чаще всего Алон получают спеканием смеси порошков оксида алюминия и нитрида алюминия в атмосфере азота при температурах  $\sim 2000^\circ\text{C}$ , однако простое высокотемпературное спекание компонентов приводит к получению Алона в виде белого, однофазного, керамического материала. Причиной этого являются поры – главные центры рассеяния света в Алоне. Производство прозрачного Алона крайне сложно и является коммерческой тайной фирмы Surmet Corporation (USA), которая является монополистом в производстве прозрачных алоновых бронебойных стекол и изделий большого размера. Цель данной работы исследовать влияния условий высокотемпературного синтеза, главным образом, температуры, давления и времени на состав получаемого продукта. В качестве реагентов использовали наноразмерный оксид алюминия марки осч, с удельной площадью  $25 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезированный в ИМЕТ РАН и нитрид алюминия фирмы «Aldrich» с содержанием основного компонента  $\geq 98\%$  и размером зерен  $\sim 10 \text{ мкм}$ .

Синтез «Алона» осуществляли спеканием смеси оксида и нитрида алюминия состава 35,7 моль.% AlN в углеродном тигле в индукционной печи «Кристалл 3М» в интервале температур  $1800\text{-}2050^\circ\text{C}$  при различных давлениях азота. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что в зависимости от времени и давления азота образуются двухфазные или однофазные образцы состава [Алон + AlN], [Алон], [Алон +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]. При температуре синтеза  $1820^\circ\text{C}$  согласно диаграмме состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$  фазам могут быть приписаны следующие формулы  $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4\text{AlN} + \text{AlN}]$ ,  $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{AlN}]$ ,  $[9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3]$ .

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы был исследован процесс парообразования «Алона» начального состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,7\text{AlN}(\text{Al}_{21,7}\text{O}_{27}\text{N}_{3,7})$  в интервале температур 1900-1970 К, процесс парообразования которого может быть представлен следующими двумя реакциями



Полученные экспериментальные данные позволили по уравнению Герца-Кнудсена рассчитать абсолютные величины парциальных давлений молекул азота, атомов алюминия, по 3-закону термодинамики найти энтальпию реакции (2)  $\Delta H^\circ_{\text{T}} = 2113,5 \pm 21,0$  кДж/моль и стандартную энергию Гиббса, стандартную энтальпию образования  $\text{Al}_{21,3}\text{O}_{27}\text{N}_{3,3}$  из оксида и нитрида алюминия  $\Delta_f G^\circ_{\text{T}} = -9,9$  кДж/моль,  $\Delta_f H^\circ_{298} = 61,7$  кДж/моль.

Найденные термодинамические характеристики позволили сформулировать необходимое условие синтеза и синтезировать полупрозрачные образцы «Алона».

# ИЗУЧЕНИЕ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ OLED

*Соколова Е.Ю.<sup>1</sup>, Калякина А.С.<sup>1</sup>, Уточникова В.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> ФНМ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup> ФИАН им. П.Н.Лебедева РАН, Москва

elena8033@gmail.com

Координационные соединения лантанидов – перспективные материалы для применения в оптоэлектронике во многом благодаря своему механизму люминесценции. Особое внимание следует уделять ароматическим карбоксилатам лантанидов, которые обладают химической, термической и УФ стабильностью, высоким квантовым выходом люминесценции (до 100%) [1], что важно для эффективной работы органических светоизлучающих диодов (OLED – organic light emitting diode). Однако из-за полимерного строения ароматических карбоксилатов нанесение пленок возможно только химическими методами, например, методом образования разложения разнолигандных комплексов (MLCFD - mixed-ligand complexes formation decomposition) [2]. Идея метода заключается в растворении карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК) с нейтральными лигандами L, нанесении РЛК в виде тонкой пленки на подложку и его термическом разложении с образованием пленки исходного ароматического карбоксилата. (Рис. 1)

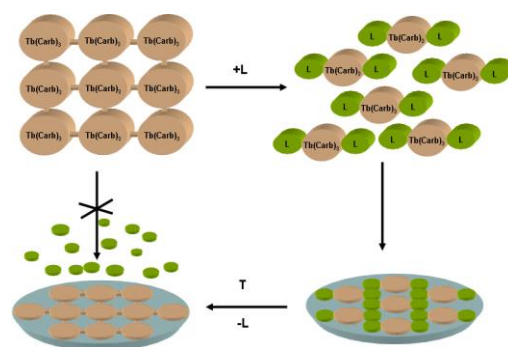


Рис. 1 Схема метода MLCFD получения тонких пленок нерасворимых соединений

Целью данной работы является апробация этого метода для нанесения пленок о-феноксibenзоата тербия ( $Tb(Pobz)_3$ ) и нафтоноата европия ( $Eu(Naph)_3$ ) с использованием моноглима (MG) и ацетилацетона (Насас) соответственно, в качестве нейтральных лигандов L. В работе были впервые синтезированы и охарактеризованы разнолигандные комплексы  $Tb(Pobz)_3(MG)(H_2O)_2$  (1) и  $Eu(Naph)_3(Насас)_2(H_2O)_2$  (2), которые удовлетворяют условиям реализации данного метода

Оптимизация условий нанесения тонких пленок методом spin-coating проводилась на примере комплексов (1) и (2) как прекурсоров  $Tb(pobz)_3$  и  $Eu(Naph)_3$  (растворитель – хлороформ и ацетилацетон соответственно). При этом для каждого случая были подобраны оптимальные условия нанесения тонких пленок разнолигандных комплексов. Кроме того, было показано, что термическая обработка РЛК приводит к образованию исходных карбоксилатов  $Tb(Pobz)_3$  и  $Eu(Naph)_3$ , соответственно, среднеквадратичная шероховатость полученных тонких пленок составила ~ 4 нм, что достаточно для их использования в OLED.

Полученные тонкие пленки были протестированы в качестве эмиссионных слоев гетероструктур OLED, при этом варьировали содержание проводящей матрицы и дыркопроводящего слоя. Самыми лучшими характеристиками обладали прототипы со структурами стекло/ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(Pobz)_3$ :TPD(1:1)/TAZ/AL и стекло/ITO/PEDOT:PSS/ $Eu(Naph)_3$ :TPD(4:1)/TAZ/AL, напряжение включения которых составили 3,4 и 4,1 В соответственно, а спектры электролюминесценции полученных светодиодов на основе  $Tb(Pobz)_3$  и  $Eu(Naph)_3$  содержали сигналы, соответствующие переходам Tb (III) и Eu (III), соответственно.

1. *Eliseeva S., Bünzli G.* Chemical Society Reviews 2010, I. 39, P. 189–227
2. *Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N.* Inorganic Chemistry Communications 2011, I. 19 P. 4-7.



# ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

*Соловьева А.Ю., Иони Ю.В.*

ИОНХ РАН, Москва

solov5565@rambler.ru

Графен, новый углеродный материал, толщиной в один атом, привлекает внимание исследователей из-за многих уникальных физических, химических и механических свойств [1]: механической прочности, значительной теплопроводности, большой подвижности электронов и высокой удельной площади поверхности. В связи с этим, композиционные материалы на основе графена могут найти применение как, например, носители катализаторов, конденсаторы, в электронных устройствах, и даже в биотехнологии. В последнее время один из наиболее популярных способов получения графена – это химическое восстановление оксида графита, слоистый соединение, которое может быть легко расщеплено в виде отдельных листов в подходящем растворителе. [2]

С другой стороны, магнитные наночастицы привлекают все больший интерес в последние годы. Недавние исследования систем на основе магнитных наночастиц были посвящены их применению в магнитных запоминающих устройствах, биомедицинской инженерии, магниторазделению, доставке лекарств и других [3]

В настоящее время хорошо известно, что наночастицы металлов могут быть нанесены на графеновые листы, что приводит к получению новых функциональных композиционных материалов, сочетающих как свойства графена, так и наночастиц [4]. Данная работа посвящена получению магнитных наночастиц ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ni, Co) на поверхности графена с помощью нового, легкого и одностадийного метода.

Наночастицы на поверхность оксида графена наносили по следующей методике: оксид графена диспергировали в изопропанол при помощи УЗ, затем в полученную дисперсию добавляли соответствующую соль ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Полученную систему помещали в кварцевую пробирку в стальной автоклав и выдерживали при  $280^\circ\text{C}$  18 часов. Переход в сверхкритическое состояние проводился одновременно при повышении температуры и рабочего давления в автоклаве ( $\sim 54$  атм). Полученный осадок черного цвета промывали смесью изопропанола и ацетона, центрифугировали (6000 об/мин, 10 мин) и сушили на

воздухе. Полученный материал реагировал на прикладываемое внешнее магнитное поле. Все образцы были исследованы при помощи просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и метода индуктивно связанной плазмы; также проводили исследования магнитных свойств. Согласно полученным данным, под действием сверхкритического изопропанола происходит образование наночастиц магнетита, кобальта или никеля на поверхности графена, при этом средний размер полученных наночастиц составляет ~20нм.

Таким образом, был разработан оригинальный одностадийный метод нанесения наночастиц, обладающих магнитными свойствами, на поверхность листов графена.

### Литература

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature Mater. 2007. V. 6. p. 183-191.
2. Poh H.L., Sanek F., Ambrosi A., etc. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties // Nanoscale. 2012. V.4. p. 3515-3522.
3. Lu A.-H., Salabas E.L., Schut F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 1222 – 1244.
4. Иони Ю.В., Любимов С.Е., Даванков В.А., Губин С.П. Использование наночастиц палладия на оксиде графена в реакции Мизороки–Хека // Журн. Неорг. Хим. 2013. Т.58. № 4. С. 451.

# ПРИДАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫМ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ

*Соловьянчик Л.В.<sup>1</sup>, Кондрашов С.В.<sup>1</sup>, Юрков Г.Ю.<sup>1,2</sup>, Иванов В.К.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория полимерных материалов со специальными свойствами ФГУП «ВИАМ»

<sup>2</sup> Лаборатория новой технологии и керамики ИМЕТ РАН

<sup>3</sup> Лаборатория синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

В настоящее время общепризнанным является тот факт, что одним из главных направлений использования углеродных наноразмерных наполнителей является разработка композиционных материалов, в том числе полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения, обладающих рядом функциональных свойств [1].

Для придания стеклопластикам гидрофобных и электропроводящих свойств в состав эпоксидного связующего вводились углеродные нанотрубки, функционализированные ОН-группами (УНТ ФГФ) и теломер тетрафторэтилена «ЧЕРФЛОН». Пропиточный состав наносился на стеклоткань методом накапывания, после чего необходимое количество слоев укладывалось в пакет и прессовалось при температуре 180 °С.

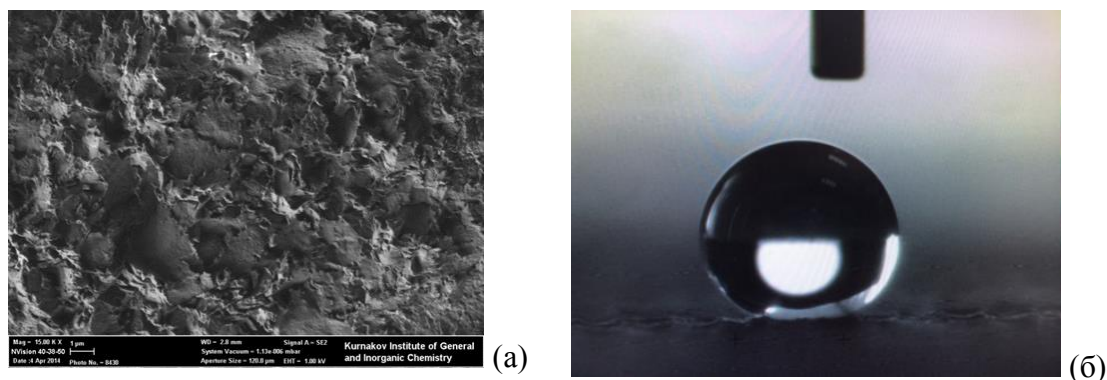
Изготовив ряд образцов с различными концентрациями наполнителя, был сделан вывод, что угол смачивания определяется соотношением компонентов, которые входят в пропиточный состав. С увеличением количества «Черфлона» в пропиточном составе от 0 до 7 масс.ч. при неизменном количестве УНТ ФГФ угол смачивания увеличивается от 78 до 98° (таблица 1).

**Таблица 1.** Зависимость угла смачивания ПКМ от соотношения компонентов входящих в пропиточный состав.

Пропиточный состав			Угол смачивания
УНТ ФГФ, масс. ч.	«Черфлон», масс. ч.	Эпоксидное связующее, масс. ч.	
0	0	0	76,0
7	3,5	100	87,0
7	7,0	100	97,0
7	15,0	100	96,0
1	1	1	103,4

Дальнейшее увеличение угла смачивания может быть достигнуто путем создания гидрофобного рельефа на поверхность ПКМ. Для чего, перед прессованием на пропитанную поверхность накладывался чистый (не пропитанный) слой стеклоткани, который после прессования удалялся с поверхности пластика. Если величина краевого угла смачивания для поверхности образца ПКМ, спрессованного традиционным способом составлял  $94^\circ$ , то после удаления «жертвенного» слоя его величина увеличилась до  $136^\circ$ .

На рисунке 1 приведены СЭМ фотография поверхности ПКМ (а) и фотография капли на поверхности ПКМ (б)



**Рисунок 1.** Фотографии поверхности гидрофобного ПКМ.

Как видно из рисунка 1 (а) в объеме ПКМ находятся электропроводящие глобулы неправильной формы. Величина поверхностного сопротивления образца составляет 500-700 Ом/кв, сопротивление образца толщиной 0,42 мм в плоскости перпендикулярной плоскости укладки наполнителя не более 15 Ом – это позволяет предположить, что глобулы образуют непрерывный 3-D каркас, который пронизывает весь объем образца.

Термомеханические исследования показывают, что величина динамического модуля упругости образца составляет 12000 МПа, а температура стеклования составляет  $180^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-03-00922-а.

1. *Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н.* Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям: Rusnanotech, 2008.

# ЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕТРАФТОРБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ И ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Солодухин Н.Н.*<sup>1</sup>, *Асландуков А.Н.*<sup>1</sup>, *Калякина А.С.*<sup>1</sup>, *Зайцев К.В.*<sup>1</sup>, *Уточникова В.В.*<sup>1,2</sup>  
*Лермонтова Э.Х.*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup>ФИАН им. П.Н.Лебедева РАН, Москва,

<sup>3</sup>ИОНХ РАН, Москва.

Nikolay.Solodukhin@gmail.com

Использование координационных соединений (КС) лантанидов с органическими лигандами в качестве биометок привлекает все больший интерес, так как они обладают большим временем жизни возбужденного состояния и большим стоксовским сдвигом. Однако для адресной доставки к изучаемым тканям биометки – КС РЗЭ - должны быть связаны с таргетирующими антителами, что требует целенаправленного модифицирования органических лигандов, входящих в состав КС. Целями данной работы были: синтез модифицированных тетрафторбензойных кислот, получение КС Gd(III), Eu(III), Tb(III) с этими кислотами, а также изучение люминесцентных характеристик данных комплексов. При этом основная идея модификации – введение в ароматическое кольцо пентафторбензойной кислоты функциональной группы, способной обеспечить связывание люминесцирующего комплекса с антителами. В качестве таких групп были выбраны amino- и азидогруппа и гидроксиметильная группа. Синтез и модификацию фторзамещенных бензойных кислот проводили по схеме:

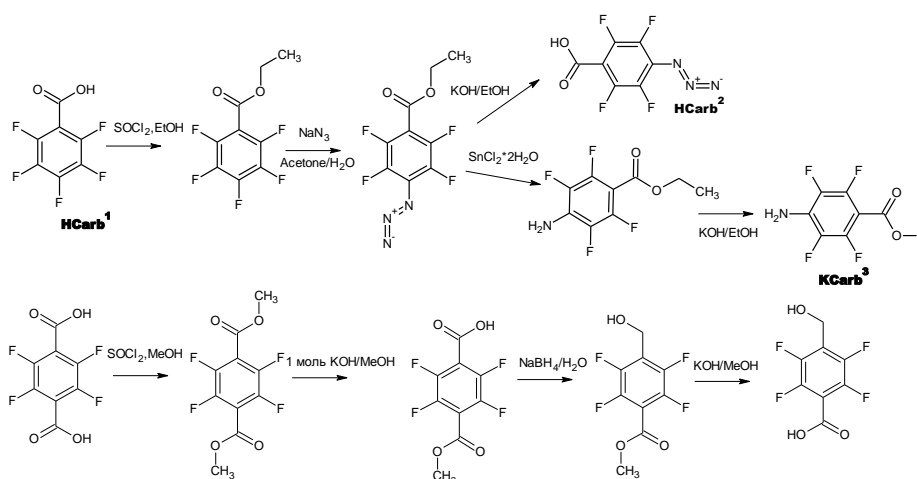
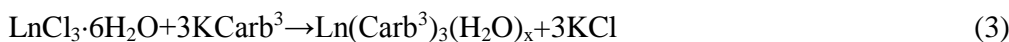
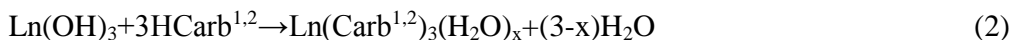


Схема. 1. Модификация периферийной части пентафторбензойной кислоты

Промежуточные продукты на каждой стадии синтеза очищали перекристаллизацией, их состав и состав конечных продуктов определяли методами <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F ЯМР спектроскопии и

элементного анализа. Методом рентгеноструктурного анализа установлены структуры этил 2,3,5,6-тетрафтор-4-(1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензоата и этил (4-аминотетрафтор) бензоата.

Изучение комплексообразования модифицированных лигандов с ионами РЗЭ проводили на примере КС Eu(III), Gd(III), Tb(III). Синтез проводили по реакциям (1-3).



Состав полученных продуктов устанавливали на основании данных элементного и термического анализов, масс-спектрологии MALDI и  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии. По данным рентгеноструктурного анализа установлено биядерное строение комплексов  $\text{Eu}_2(\text{Carb}^1)_6(\text{H}_2\text{O})_9$  и  $\text{Eu}_2(\text{Carb}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ .

Изучение люминесцентных характеристик  $\text{Eu}(\text{Carb}^{2,3})_3(\text{H}_2\text{O})_x$  (**Eu2**, **Eu3**) проводили в сравнении с  $\text{Eu}(\text{Carb}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_9$  (**Eu1**). При этом оказалось, что в отличие от **Eu1**, проявляющего высокую интенсивность люминесценции, **Eu2** и **Eu3** практически не люминесцируют как при комнатной температуре, так и при  $T=77\text{K}$ . Мы предположили, что это может быть связано с понижением энергии триплетного уровня лигандов  $\text{Carb}^2$  и  $\text{Carb}^3$  по сравнению с  $\text{Carb}^1$ , что препятствует переносу энергии на резонансный уровень европия.

В то же время **Tb3** обладает интенсивной люминесценцией, что как было нами показано, связано с тем, что второй триплетный уровень  $\text{Carb}^3$  совпадает с первым триплетным уровнем  $\text{Carb}^1$  ( $20400\text{ см}^{-1}$ ), и в точности совпадает с резонансным уровнем тербия. Таким образом, в комплексе **Tb3** после возбуждения происходит процесс передачи энергии  $T_2(\text{Carb}^3) \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  успешно конкурирует с релаксацией  $T_2(\text{Carb}^3) \rightarrow T_1(\text{Carb}^3)$  с последующим гашением.

В случае комплексов **Tb2** и **Eu2** наше предположение о понижении триплетного уровня препятствующего переносу энергии на резонансный уровень и европия и тербия подтвердилось.

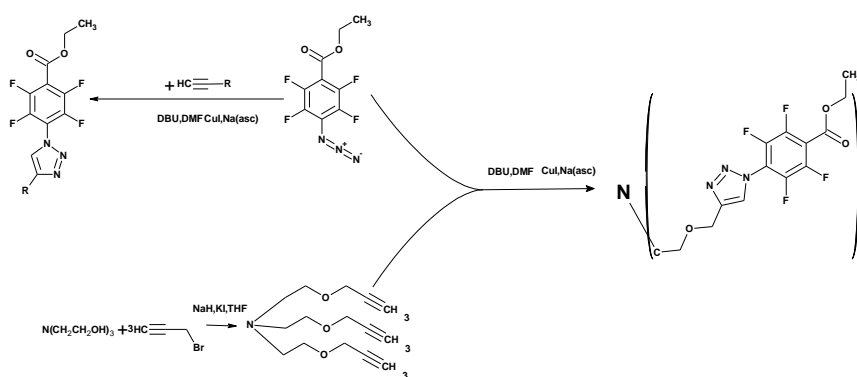


Схема. 2. Синтез парапроизводных этил(2,3,5,6 тетрафтор)бензоата

В настоящее время ведется работа по синтезу продуктов реакции [3+2]-циклоприсоединения (реакция Хьюсгена) с  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  (Схема. 2) и изучение люминесцентных свойств комплексов лантанидов с производными этих лигандов.

# ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКОЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Солонина И.А.

Лаборатория Металлокомплексного катализа ИОНХ РАН

solonina@igic.as.su

Растворители с пространственной сеткой водородных связей имеют ряд особенностей, а именно – большие переохлаждения, легкость стеклообразования, высокие вязкости и большие её температурные зависимости, малые коэффициенты сжимаемости и термические коэффициенты объемного расширения [1].

Для исследования особенностей растворителей с пространственной сеткой водородных связей при низких температурах: переохлаждения и стеклования, кристаллизации и твердофазных переходов были выбраны вицинальные диолы – этиленгликоль (ЭГ), 1,3-пропандиол (1,3-ПД), 1,4-бутандиол (1,4-БД) и аминоспирты – моноэтаноламин (МЭА), 3-амино-1-пропанол (ЗАП) и 4-амино-1-бутанол (4АБ).

Системы на основе диолов и аминоспиртов находят широкое применение в криобиологии, как среда для защиты живых клеток при воздействии отрицательных температур [2]. Растворы диолов и аминоспиртов играют большую роль как в химической технологии (например, как охладители, поглотители газов, в экстракционных процессах с применением ПАВ и т.д.), так и в научных исследованиях «мягких» материалов (гелей, жидких кристаллов, растворов полимеров и т.д.), биологических процессов, химии координационных соединений.

Термическое поведение выбранных растворителей при медленном охлаждении и медленном нагреве со скоростью 1-5°C/мин. регистрировали на установке ITERTECH DSC Q100 в сканирующем режиме, в токе аргона высокой чистоты.

Измерение образцов при быстром охлаждении и медленном нагреве со скоростью 3°C/мин. проводились на установке Mettler DSC 30.

При анализе полученных термограмм были выявлены следующие тепловые эффекты:

**1. Экзотермические пики, которые определяют кристаллизацию диолов и аминоспиртов при медленном охлаждении.** Смещением температуры кристаллизации при охлаждении образцов в область низких температур на 20-30°C от температур плавления

исследуемых растворителей обуславливает возможность их сильного переохлаждения. Переохлаждение растворителей с пространственной сеткой водородных связей почти на порядок больше, чем у растворителей, не обладающих такой сеткой [3].

**2. Падение базовой линии термограммы относится к расстеклованию систем при нагревании быстро охлажденных образцов.** Для всех исследованных образцов диолов и аминспиртов характерно наличие эффекта стеклования/расстеклования, начинающегося при  $-130 - -100^{\circ}\text{C}$ .

**3. Экзотермические пики, регистрируемые при нагревании диолов и аминспиртов, характеризуют твердофазные переходы в этих растворителях.** При нагревании исследуемых образцов зарегистрированы экзотермические эффекты твердофазных переходов для 1,3-ПД ( $-71^{\circ}\text{C}$ ); ЗАП ( $-68^{\circ}\text{C}$  и  $-47^{\circ}\text{C}$ ) и 4АБ ( $-23^{\circ}\text{C}$ ).

**4. Эндотермические пики, определяют процесс плавления при нагревании исследуемых образцов.** Температуры плавления исследованных растворителей совпадают с табличными величинами с погрешностью, не превышающей ошибки экспериментальных установок.

Для чистых растворителей обладающих пространственной сеткой водородных связей возможность сильного переохлаждения и стремление систем к стеклованию определяется устойчивостью сетки водородных связей.

Устойчивость сетки водородных связей в жидкостях и растворах противостоит внешнему воздействию и зависит как от силы водородных связей и топологии сетки, так и от числа и природы ее дефектов.

Таким образом, особенности при низких температурах в диолах и аминспиртах объясняются наличием пространственной сетки водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 14-03-32012 мол.

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 1993. Т.67. №2. С.275.
2. Baudot A., Casela C., Duarte M.-L., Faustoc R. // Cryobiology 2002. V.44. P.150.
3. Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В. // Журн. физ. химии. 2015. V.89. №.5. С.882



# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Страумал Е.А.

Лаборатория новых синтетических методов ИФАВ РАН

lenochka.chg@gmail.com

Аэрогели – класс мезопористых твердых материалов, характеризующихся уникальными свойствами, такими как высокая пористость и удельная площадь поверхности, низкая плотность, а также хорошие звуко- и теплоизолирующие параметры. Сочетание таких свойств делает аэрогели привлекательными для многих отраслей науки.

Синтез аэрогелей, как правило, включает в себя несколько последовательных операций. На первом этапе готовится коллоидный раствор прекурсоров, называемый золев. Далее следует стадия гидролиза и конденсации (процесс перехода золя в гель). Полученный гель далее подвергается старению и промывке. В результате мы получаем гель, который называют лиогелем. Для превращения лиогеля в аэрогель необходимо удалить растворитель из пор, не повредив тонкую структуру геля. Как правило, для этого используется так называемая суперкритическая сушка (СКС). Ранее в наших работах мы показали, что природа растворителя, использованного для СКС (природа суперкритического флюида), влияет на параметры получаемых образцов.

Кроме того, очевидно, что растворитель, в котором был приготовлен исходный золь, влияет на протекание процессов гидролиза и конденсации, происходящие в растворе. Таким образом, логично предположить, что этот растворитель должен также оказывать влияние на структуру и свойства получаемых аэрогелей.

Таким образом, целью этой работы стало исследование влияния растворителей (как суперкритического флюида, так и растворителя, использованного для приготовления золя) на структуру и свойства получаемых аэрогелей.

В качестве объектов исследования были выбраны аэрогели на основе  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$ , а также аэрогели на основе смешанных оксидов  $Al_2O_3$ - $ZnO$  с различными соотношениями компонентов.

# СИНТЕЗ НОВЫХ КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

*Суслов Д.С., Пахомова М.В., Быков М.В., Ткач В.С.*

Иркутский государственный университет

suslov@chem.isu.ru

Каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля с  $\alpha$ -дииминовыми лигандами, так называемые катализаторы Брукхарта [1,2], хорошо известны в практике современного лабораторного и промышленного гомогенного катализа олиго- и полимеризации низших олефинов. Преимуществом данных каталитических систем является их относительная устойчивость по отношению к полярным функциональным группам в мономере, а также возможность получения «суперразветвленных» полиолефинов. Значительная часть представленных в патентной и научной литературе комплексов палладия с  $\alpha$ -дииминовыми лигандами — это нейтральные галогенидные или алкильные комплексы палладия, как правило, требующие активации алюминийорганическими соединениями для получения активных центров катионного типа. Общей характеристикой методов синтеза известных катионных комплексов палладия как непосредственно катализаторов или компонентов каталитических систем является многостадийность процесса их получения, а также применение дорогостоящих исходных реагентов (солей серебра, таллия) или магний- и оловоорганических соединений [3]. При этом в литературе отсутствуют примеры получения катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с  $\alpha$ -дииминовыми лигандами.

Нами в работах [4-6] впервые представлен ряд одностадийных методов синтеза катионных комплексов палладия состава  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{BF}_4$  (где acac – ацетилацетонат; L – вторичные амины,  $\text{P}^{\wedge}\text{P}$  – бидентатные фосфорорганические лиганды). При тестировании каталитические системы на основе этих комплексов в сочетании с  $\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  проявили высокую активность и селективность (более 99%) в процессах димеризации стирола [7], аддитивной полимеризации норборнена и теломеризации бутадиена и изопрена с диэтиламино.

В данной работе представлены результаты по синтезу новой серии катионных комплексов палладия состава  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{N}^{\wedge}\text{N})]\text{BF}_4$ , где  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  –  $\alpha$ -дииминовые лиганды, по уравнению на рис. 1. Предлагаемый вариант принципиально расширяет возможности синтеза

новых катионных комплексов палладия с  $\alpha$ -дииминовыми лигандами. В сочетании с  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  данные комплексы проявили высокую активность в аддитивной полимеризации норборнена до  $10^2$ – $10^4$  кгГПНБ/(моль $_{\text{Pd}} \cdot \text{ч}$ ).

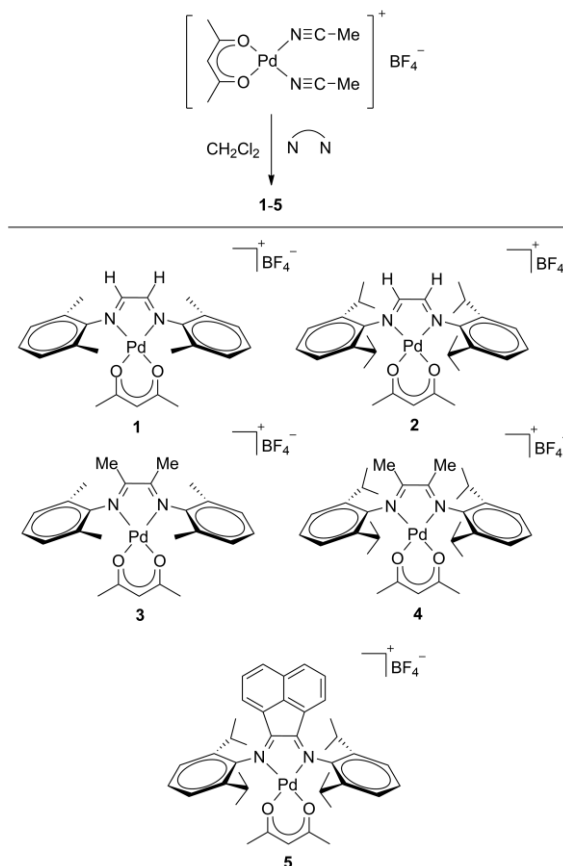


Рис. 1. Схема синтеза ацетилацетонатных дииминовых комплексов палладия

Работа выполнена в рамках задания №2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта: 627).

1. Guan Z., Popeney C.S. // *Top. Organomet. Chem.* 2009. P. 179–220.
2. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100, № 4. P. 1169–1204.
3. Mecking S. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 203. P. 325 – 351.
4. Ткач В. С., Суслов Д. С., Рохин А. В., Шмидт Ф. К.. // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 4. С.694.
5. Tkach V.S., Suslov D.S., Myagmarsuren G., Ratovskii G.V., Rokhin A.V., Tuczec F., Shmidt F.K. // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 2069.
6. Suslov D.S., Bykov M.V., Belova M.V., Abramov P.A., Tkach V.S.// *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 752. P. 37–43.
7. Suslov D.S., Bykov M.V., Belova M.V., Tkach V.S.// *Pet. Chem.* 2011. V. 51, № 3. P. 157–163.

# СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИМАНТРЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

*Телегина Л.Н., Волова Ю.В., Келбышева Е.С., Езерницкая М.Г., Стрелкова Т.В., Лойм Н.М.*

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва

porova-ln@mail.ru

Фотохромные соединения являются активно изучаемым классом веществ, которые потенциально могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей, элементов памяти и химических сенсоров. В основном для этих целей используют органические и металлокомплексные соединения [1]. Однако на сегодняшний день описано мало примеров фотохромных соединений на основе металлоорганических соединений типа производных пентадиенилмарганецтрикарбонила с *n*- и  $\pi$ -донорными группами [2-4]. Например, было показано, что производных цимантрена, содержащих пиридиновый заместитель в боковой цепи, образуют меж- и внутримолекулярные фотохромные пары [3,4]. В настоящей работе впервые было изучено возможность использования цимантренильных производных триазола и его соответствующих солей триазолия для создания фотохромных систем.

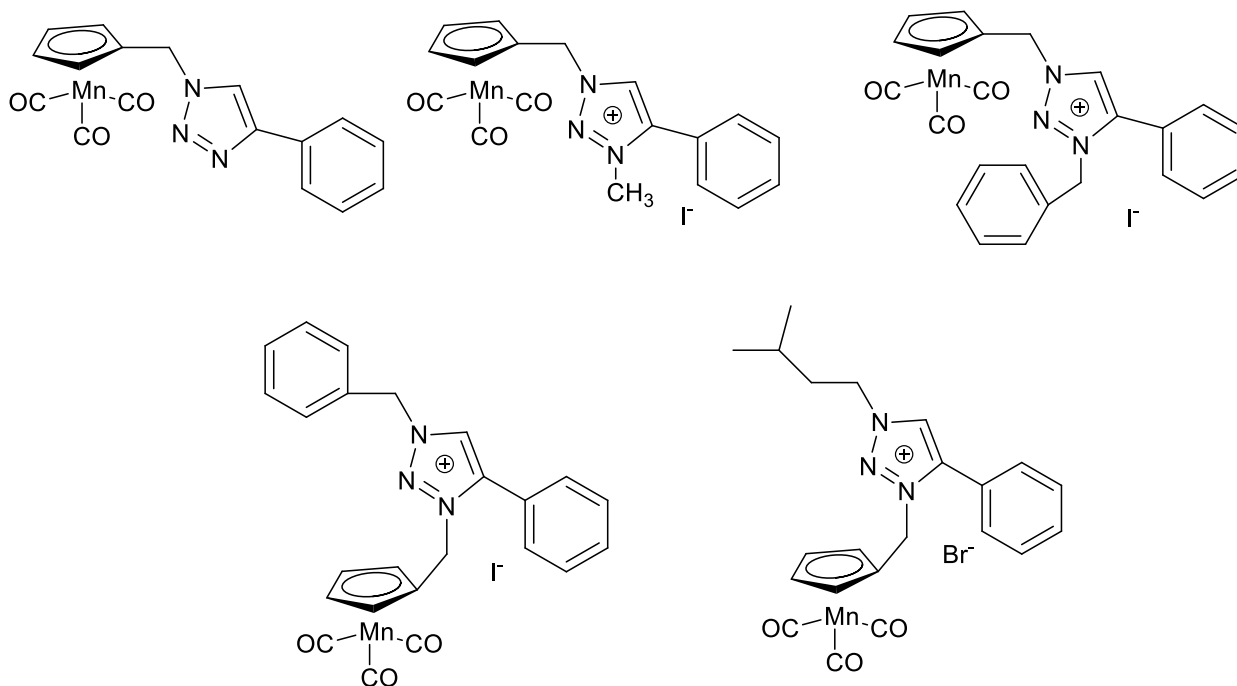


Рис. 1. 1,2,3-триазолы, содержащие цимантренильную группу в положении 1N и 3N.

Целью изучения фотохимических свойств цимантренилтриазолов были получены 1,2,3-триазолы, содержащих цимантренильную группу в положении 1N. При использовании в этом случае в качестве алкилирующего агента бромидов реакция протекает с крайне низкими выходами солей триазолия. Однако переход к иодидам приводит к получению требуемых солей с удовлетворительными выхода. Следует отметить, что в некоторых случаях наблюдается реакция переалкилирования в положении 1N. Также в ходе работы был осуществлен синтез солей 1,2,3-триазолов, содержащих цимантренильный остаток в положении 3N. Примеры полученных нами 1,2,3-триазолов и их солей приведены на рис. 1.

Были изучены фотохимические свойства полученные цимантренильных соединений. С помощью ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что в результате фотолиза трикарбонильные комплексы марганца, содержащие триазольную группу, образуются стабильные дикарбонильные хелатные соединения за счет координации атома азота триазольного кольца на атоме марганца. При этом стоит отметить, что дикарбонильные хелаты солей оказываются более термодинамически стабильными, чем их нейтральные аналоги. В УФ-спектрах наблюдается bathochromic сдвиг длинноволнового максимума поглощения от 330 до 400-450 нм.

1. Akita M.. Photochromic Organometallics, A Stimuli-Responsive System: An Approach to Smart Chemical Systems// Organometallics. 2011. V. 30. P. 43.
2. Келбышева Е.С., Телегина Л.Н., Годовиков И.А., Стрелкова Т.В., Езерницкая М.Г., Локишин Б.В., Лойм Л.Н.. Фотохромные превращения в ряду цимантрениламинов// Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2013, № 9, С. 2083.
3. Kelbysheva E. S., Ezernitskaya M. G., Strelkova T. V., Borisov Y. A., Starikova Z. A., Lokshin B.V., Loim N. M. Photochemistry of  $\pi$ - and n-donor bifunctional monosubstituted derivatives of cyclopentadienyltricarbonyl manganese and photo- and thermoisomerization (or photochromism) of their dicarbonyl chelates// Organometallics. 2011, V. 30, P. 4342.
4. To T. T., Duke III C. B., Junker Ch. S., O'Brien C. M., Ross II Ch. R., Barnes C. E., Webster Ch. E., Burkey Th. J. Linkage Isomerization as a Mechanism for Photochromic Materials: Cyclopentadienylmanganese Tricarbonyl Derivatives with Chelatable Functional Groups// Organometallics. 2008, V. 27, P. 289.

# АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ И ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРА

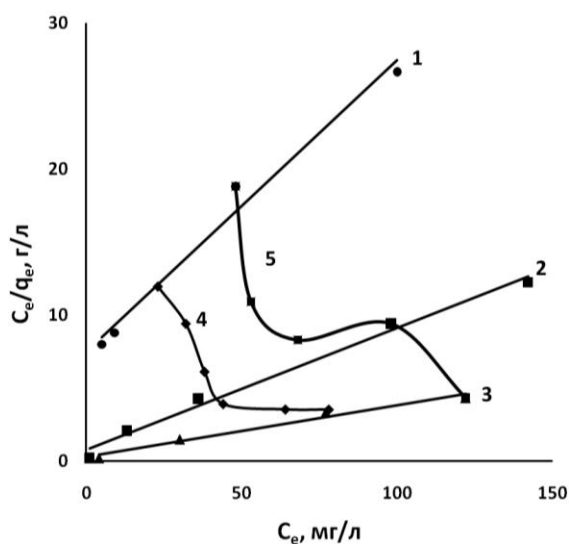
*Тихонов А.Ю., Мясников С.К., Кулов Н.Н.*

ИОНХ РАН, Москва

msk@igic.ras.ru

В настоящей работе в рамках предложенного нами гибридного адсорбционно-осадительного процесса очистки воды проведено исследование адсорбции ионов меди на природных каолиновых и бентонитовых глинах и реагентного осаждения карбоната и сульфата кальция с целью определения возможности корреляции скоростей кристаллизации и нуклеации [1, 2].

Установлено, что две разные методики проведения экспериментов при изучении адсорбции, первая - с изменением начальной концентрации меди  $C_0$  в растворе и постоянной массой  $m$  сорбента и вторая - с постоянной величиной  $C_0$  и варьируемой  $m$ , дают абсолютно разные изотермы адсорбции, причем вторая не описывается существующими моделями.



Зависимость  $C_e/q_e$  от конечной (равновесной) концентрации ионов меди  $C_e$  в растворе:  
1 –  $m = 12$  г, 2 – 1.5, 3 –  $m = 0.3$  г; 4 –  $C_0 = 100$  мг/л,  $m = \text{var} = 0.3 \div 12$  г, 5 –  $C_0 = 150$  мг/л,  $m = \text{var} = 0.3 \div 12$  г.

Для линий 1, 2 и 3, построенных по модели Ленгмюра, определены максимальные адсорбционные емкости  $q_m$ , равные 28, 12 и 5 мг/г, а по модели Дубинина-Радускевича посчитаны энергии активации  $E$ , равные 22.9, 16.6 и 9.1 кДж/моль, соответственно.

Изотермы 4 и 5, полученные в экспериментах с изменяемой массой сорбента, имеют более сложный, малоинформативный вид. Важную роль в этом случае играет, так называемый, «эффект массы сорбента» [3], связанный с изменениями свойств раствора (таких как pH) в результате его взаимодействия с сорбентом и действия ряда других факторов.

В процессе реагентного осаждения солей жесткости изучили кинетику зарождения (нуклеации) и роста кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ .

Исследования проводили в лабораторном реакторе (кристаллизаторе) объемом 0.4 л в диапазоне пересыщений  $S$  от 10 до 25 для  $\text{CaCO}_3$  и от 1 до 2.5 для  $\text{CaSO}_4$ . С использованием ионометрического и визуального методов определяли индукционный период нуклеации  $t_{\text{ind}}$ . Полученные зависимости  $t_{\text{ind}} = f(S)$  описываются степенным уравнением, как для карбоната, так и для сульфата кальция со значением степени  $n$  равным 5.0 и 3.5, соответственно. Скорость кристаллизации  $v$  измеряли с помощью двухканального автотитратора в непрерывных гомогенном и гетерогенном процессах. Зависимости  $v = f(S)$  также описываются степенным уравнением со значением степени  $n$ , равным 1.75 для  $\text{CaSO}_4$  и 2.1 для  $\text{CaCO}_3$ . Полученные значения  $n$  близки к 2, что характерно для спирального механизма роста кристаллов. Сопоставление кинетики стадий нуклеации и роста кристаллов показывает, что при одинаковых пересыщениях нуклеация проходит быстрее, а отношение значений  $n$  в степенных законах для этих стадий находится в диапазоне 2.0–2.4, что указывает на существование определенной корреляции между ними. Полученные кинетические характеристики могут быть использованы при расчете процесса реагентного осаждения солей жесткости.

### **Литература:**

1. Тихонов А.Ю., Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Тезисы ежегодной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов», 2014, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, С. 73-75.
2. С.К. Мясников, А.П. Чипрякова, Н.Н. Кулов // Теоретические основы химической технологии. – 2013, Т. 47, № 5, С. 483-502.
3. G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa // Applied Geochemistry, 2007, V. 22, P. 249–275.

# ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПИВАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ

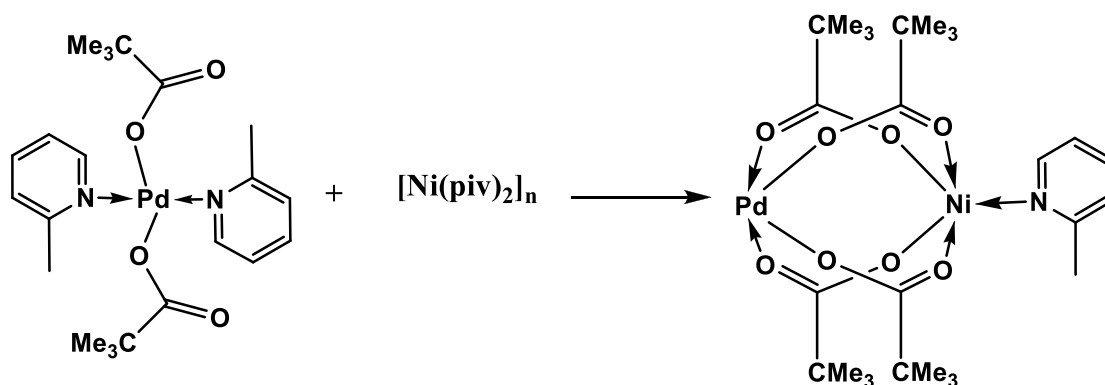
*Тихонова О.Г., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.*

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

[olga\\_tikhonova12@mail.ru](mailto:olga_tikhonova12@mail.ru)

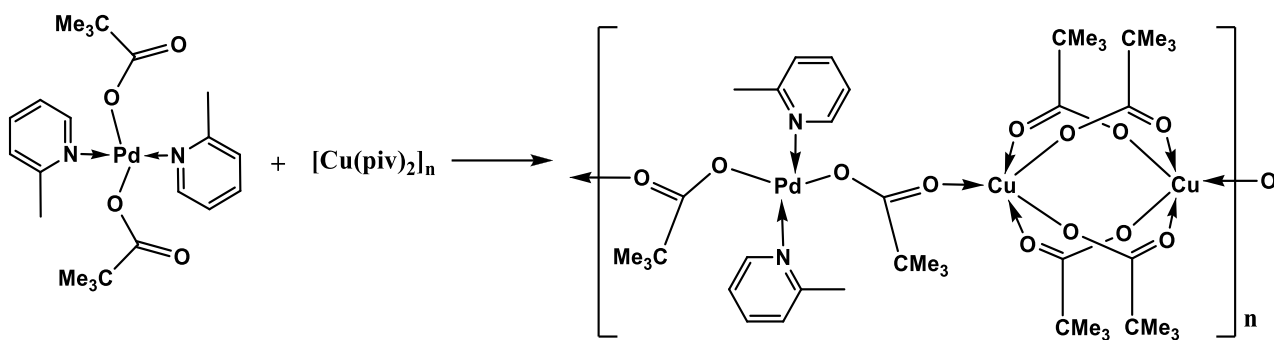
Гетерометаллические комплексы палладия важны в качестве гомогенных катализаторов сочетания и гидросилилирования олефинов и алкинов [1], и предшественников гетерогенных катализаторов и наноматериалов [1, 2, 3]. Ранее получены карбоксилатные комплексы палладия с переходными металлами  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Nd^{III}$ ,  $Eu^{III}$ ,  $Ce^{IV}$  [4]. Нами получены новые гетерометаллические комплексы палладия с медью и никелем на основе триметилуксусной кислоты.

Комплекс  $(pic)_2Pd(piv)_2$  ( $pic$  – 2-метилпиридин,  $piv$  – триметилацетат) по-разному реагирует с пивалатами никеля (II) и меди (II). Так, с пивалатом никеля получается биядерный комплекс никеля и палладия со структурой «китайского фонарика», содержащий четыре мостиковых карбоксилатных лиганда и дополнительно координированную молекулу пикалина к атому никеля.



В реакции с пивалатом меди с комплексом  $(pic)_2Pd(piv)_2$  образуется координационный полимер, в котором два атома меди соединены четырьмя пивалатными мостиками по типу китайского фонарика, а фрагмент  $(pic)_2Pd(piv)_2$  выступает в качестве аксиального лиганда, используя атом кислорода карбоксилатной группы для координации к пивалату к атому меди.





1. P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein – Chem. Rev., 2015, in press. DOI: 10.1021/cr500208k
2. N. Yu. Kozitsyna, S. E. Nefedov, Zh. V. Dobrokhotova, et al. – Ros. Nanotekhnol., **3** (3–4), 100 (2008).
3. O. P. Tkachenko, A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, et al. – Catal. Lett., **112**, 155 (2006).
4. N. Yu. Kozitsyna, S. E. Nefedov, F. M. Dolgushin, et al. – Inorganica Chimica Acta, **359**, 2072–2086, (2006)

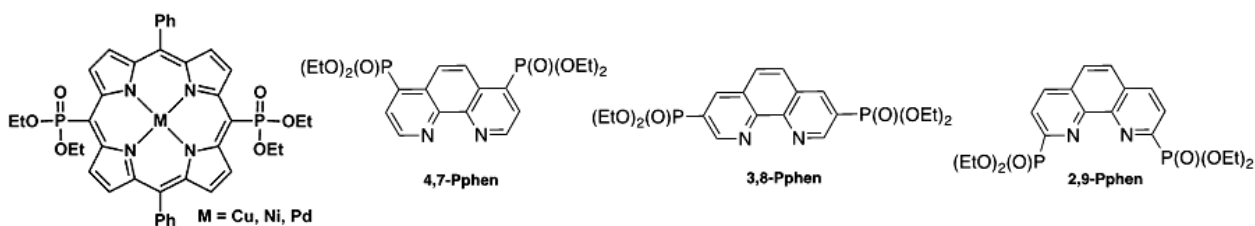
# ФОРМИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ(II) С ФОСФОРИЛ- СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

*Уварова М.А.*

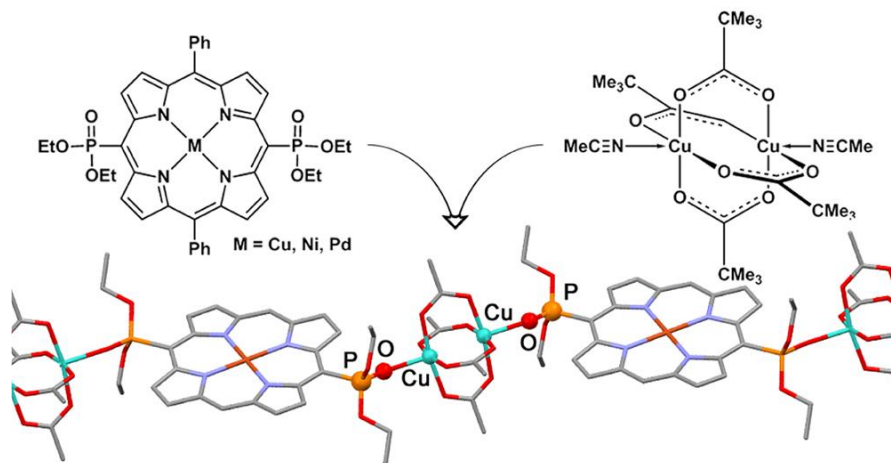
Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

[yak\\_marin@mail.ru](mailto:yak_marin@mail.ru)

Биядерные комплексы меди(II), имеющие геометрию китайского фонарика и содержащие в аксиальных позициях лабильные молекулы, такие как ацетонитрил или ТГФ, являются удобными исходным для получения металлоорганических полимеров [1, 2]. В качестве связывающего лиганда перспективными оказались лиганды, содержащие фосфорильные заместители:



Показано, что взаимодействие биядерного пивалата меди, содержащего молекулы ацетонитрила в аксиальной позиции, с 5,15-бис(диэтоксифосфорил)-10,20-дифенилпорфиринами меди(II), никеля или палладия, ( $[O=P(OEt)_2]_2Por(Ph)_2M$ ,  $M=Cu, Ni, Pd$ ) [3,4], содержащих два фосфорильных фрагмента в хлороформе при комнатной температуре образуются 1-D полимеры  $\{Cu_2(\mu-OOCBu^t)_4[\mu-[O=P(OEt)_2]_2Por(Ph)_2M]\}_n$  [5]:



Фосфорилзамещенные 1,10-фенантролины, в зависимости от положения фосфорильных групп (2,9-, 3,8-, 4,7-PPhen), также могут формировать полиядерные комплексы при взаимодействии с карбоксилатами меди, имеющими структуру китайского фонарика. Состав и строение образующихся соединений определяются положением фосфорильного заместителя в лиганде, природой заместителя в карбоксилат-анионе (-Me, -Bu<sup>t</sup>, -CpMn(CO)<sub>3</sub>) и условиями реакции.

Таким образом, биядерные комплексы меди(II) являются достаточно удобными исходными для получения полимерных материалов, в которых в качестве O-донорного лиганда могут выступать сложные металлсодержащие бидентатные молекулы, содержащие дифосфорильные группы

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

1. Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 759–771.
2. Denisova, T. O.; Amel'chenkova, E. V.; Pruss, I. V.; Dobrokhotova, Z. V.; Fialkovskii, O. P.; Nefedov, S. E. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006, 51, 1020–1064.
3. Enakieva, Y. Y.; Bessmertnykh, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Stern, C.; Rousselin, Y.; Tsivadze, A. Y.; Guillard, R. *Org. Lett.* 2009, 11, 3842–3845.
4. Sinelshchikova, A. A.; Nefedov, S. E.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Kadish, K. M.; Chen, P.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Stern, C.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 999–1008.
5. Uvarova, Marina; Sinelshchikova, Anna; Golubnichaya, Margarita; Nefedov, Sergey; Enakieva, Yulia; Gorbunova, Yulia; Tsivadze, Aslan; Stern, Christine; Bessmertnykh Lemeune, Alla; Guillard, // *Crystal Growth & Design*, 2014, 14 (11), pp 5976–5984

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ РЬ (II) И НЕЛАКУНАРНЫХ АНИОНОВ ТИПА КЕГГИНА

*Удалова Л.И.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Комплексы полиоксометаллатов (ПОМ) привлекают внимание исследователей благодаря разнообразию типов структур, модификация которых может приводить к различным химическим и физическим свойствам этих соединений: каталитическая активность, магнетизм, люминесценция и др. Общую формулу ПОМ можно представить как  $[X_xM_mO_y]^{q-}$ , где X – гетероатом, а в качестве M чаще всего выступают Mo и W. Одной из хорошо изученных структур ПОМ является структура Кеггина с формулой  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ . Структура представлена пятью изомерами, а также лакунарными полианионами – в этих ПОМ отсутствует один или несколько фрагментов структуры [1].

Одним из общих свойств ПОМ является способность координироваться в качестве лигандов к p-, d-, f-элементам. Согласно литературным данным, комплексы нелакунарных ПОМ с РЬ исследованы крайне мало. Данная работа посвящена получению новых комплексов ПОМ с РЬ(II) и их характеристике.

Взаимодействием  $PbI_2$  с  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 15H_2O$  в DMF был получен комплекс  $[Pb(DMF)_4(HSiW_{12}O_{40})_2]$  (1). Структура полученного комплекса определена методом РСА. Позднее было обнаружено, что при определении структуры кристалла при иной температуре (298К вместо 150К) его параметры изменяются (п.гр. P(-1) меняется на C2/c). Это связано с изменением молекулярной структуры (см. рис.1 и 2). Изучение образца методом РФА показало, что данные структурные изменения происходят в массе вещества количественно, что свидетельствует о наличии фазового перехода. Термодинамические параметры данного явления, а также изменение физических свойств данных комплексов при изменении температуры, в настоящее время находятся в стадии изучения.

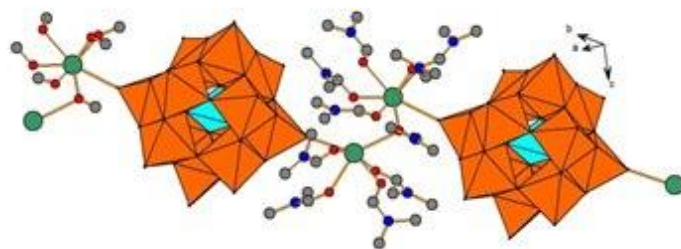


Рис. 1. Структура комплекса при 150К

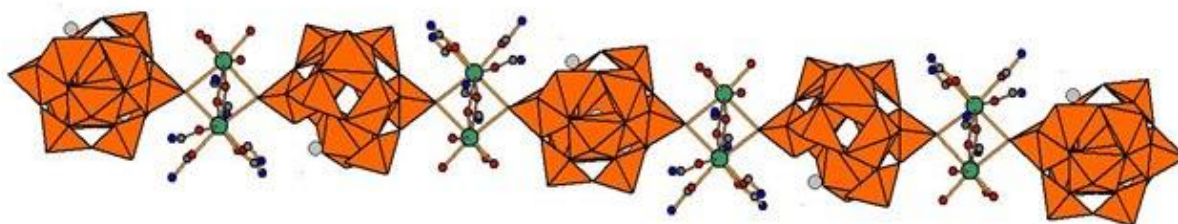


Рис. 2. Структура комплекса при 298К.

1. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ, / М. С. Поп. Под редакцией Э. Н. Юрченко. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 232 с., ISBN 5-02-028711-3.

# СЭНДВИЧЕВЫЕ ДИМЕРЫ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

*Филлипова А.А., Вашурин А.С.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

anna.filippova96@gmail.ru

В настоящее время вырос интерес к изучению структурных аналогов металлопорфиринов – металлофталоцианинов. Данные соединения нашли свое применение в промышленности как эффективные красители, в медицине как фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии. Основной же областью применения металлофталоцианинов, а именно их водорастворимых производных, стал катализ. Данный процесс в гомогенной среде сопровождается процессом самоассоциацией фталоцианинов, при котором образуются димеры, что отрицательно сказывается на каталитической способности данных соединений. Возможность управления ассоциативными процессами дает возможность создавать жидкофазные системы с заданными параметрами.

В данной работе изучены процессы молекулярного комплексообразования водорастворимых сульфопроизводных фталоцианинов кобальта с бидентатным лигандом 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном (DABCO).

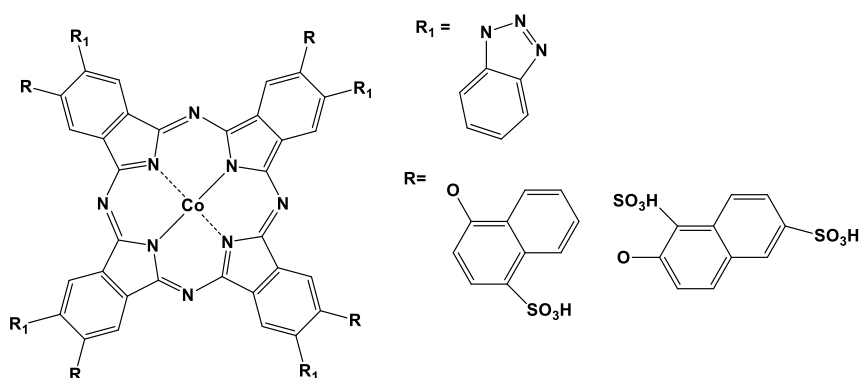


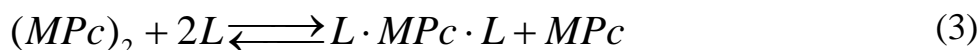
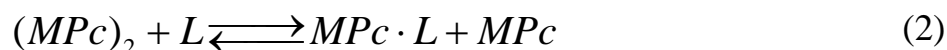
Рис. 1. Объекты исследования.

Для исследования процессов экстраординации (образования молекулярных комплексов и контроля количества присоединившихся лигандов) использовалась электронная абсорбционная спектроскопия.

В растворах металлофталоцианинов наблюдается равновесие ассоциат – мономер.



Как правило при самоассоциации формируются димеры за счет перекрывания  $\pi$ -электронных систем макроциклов. При добавлении лигандов в растворы фталоцианинов наблюдается смещение ассоциативного равновесия в сторону мономерных форм, что обусловлено координационным взаимодействием лиганд – металл. Лиганд, занимая пятое и шестое координационное положение металла, способствует перераспределению  $\pi$ -электронной плотности в макроцикле. Кроме этого, диссоциации димера способствует геометрический фактор, т.к. происходит удаление двух макроциклов друг от друга за счет наличия равновесия мономер-аксиальный комплекс (2).



При накоплении в системе мономерных форм металлофталоцианина происходит координация аксиального комплекса с формированием димеров сэндвичевого типа. На основе такого взаимодействия может быть проведен направленный синтез супрамолекулярной системы с замыканием цепи.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2776.2015.3)

# КЛАСТЕРНЫЙ АНИОН $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

*Фирсова Е.О.*<sup>1</sup>, *Вологжанина А.В.*<sup>2</sup>, *Гоева Л.В.*<sup>1</sup>, *Авдеева В.В.*<sup>1</sup>, *Малинина Е.А.*<sup>1</sup>, *Кузнецов Н.Т.*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

В работе изучена реакционная способность аниона  $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$  в реакциях комплексообразования серебра в присутствии нейтрального органического лиганда  $Ph_3P$ . Исследовано влияние условий проведения реакций (растворитель, наличие  $CF_3COOH$  в реакционном растворе, соотношение реагентов) на состав и строение образующихся комплексов. Для определения строения соединений в работе использовались следующие методы физико-химического анализа: ИК-,  $^{11}B$  ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ.

Выбор металлов комплексообразователей при изучении координационной способности  $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$  обусловлен тем, что ранее было обнаружено получение комплексов меди и серебра с внутрисферным *клозо*-декаборатным анионом, который является прародителем изучаемого в данной работе аниона. Кроме того, для *клозо*-декаборатного аниона обнаружено влияние трифторуксусной кислоты на строение образующихся комплексов. Координационная способность  $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$  изучена в аналогичных условиях.

При взаимодействии  $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$  с нитратом серебра и трифенилфосфином в ацетонитриле или ДМФА был получен комплекс  $[Ag_2(Ph_3P)_6[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ , в котором каждый атом серебра координирует 3 молекулы трифенилфосфина и апикальную В-Н группу димерного дианиона. Длительное изотермическое упаривание раствора полученного комплекса в ДМФА привело к образованию изомерной формы  $[iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$  и выделению соответствующего изомерного комплекса серебра  $[Ag_2(Ph_3P)_6[iso\text{-}B_{20}H_{18}]]$ . Проведение реакции комплексообразования в избытке трифенилфосфина привело к получению комплекса серебра  $[Ag(Ph_3P)_4][trans\text{-}B_{20}H_{18}]$ , в котором анион  $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$  находится во внешней сфере. Проведение реакции в ацетонитриле в присутствии трифторуксусной кислоты привело к получению комплекса  $[Ag_2(Ph_3P)_4[trans\text{-}B_{20}H_{18}]]$ , в котором, как и для *клозо*-декаборатного аниона наблюдается координация атома серебра экваториальным ребром борного кластера.

Таким образом, варьирование условий синтеза привело к получению четырех комплексов серебра(I) с димерным дианионом  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  и трифенилфосфином, строение которых установлено методом РСА. Дентатность димерного аниона в полученных соединениях равна 0, 2 и 4.



# ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ И ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ $\text{WO}_3$

*Хворостинин Е.Ю.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

zhe003@mail.ru

Высокодисперсный оксид вольфрама(VI) является перспективным для создания ряда функциональных материалов, в том числе фотокатализаторов, газовых сенсоров, активных элементов электрохромных устройств и др [1]. В ряде случаев наиболее удобным является использование оксида вольфрама в виде золь, например, для получения покрытий, а также композиционных материалов. Методы получения  $\text{WO}_3$  можно разделить на газофазные, жидкофазные и твердофазные (методы термического разложения). Последняя группа методов синтеза наиболее привлекательна с точки зрения получения высокочистого и хорошо закристаллизованного оксида вольфрама.

Целью настоящей работы явилась разработка метода получения водных золь  $\text{WO}_3$ , основанного на диспергировании агрегатов частиц  $\text{WO}_3$ , полученных термическим разложением В-паравольфрамата аммония  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ процесса термического разложения В-паравольфрамата аммония показал, что оно протекает в несколько стадий, при этом до  $200^\circ\text{C}$  происходит выделение  $\text{H}_2\text{O}$ , а при больших температурах одновременно выделяется вода и аммиак. Получаемый термическим разложением В-паравольфрамата аммония оксид вольфрама(VI) имеет структуру  $\gamma\text{-WO}_3$ , при этом размер частиц  $\text{WO}_3$  по данным рентгеновской дифракции варьирует в диапазоне от 50 до 60 нм, по данным растровой электронной микроскопии – от 70 до 100 нм. Показано, что форма агрегатов частиц  $\text{WO}_3$  полностью наследует морфологию кристаллов исходного соединения. Агрегаты частиц  $\text{WO}_3$  могут быть разрушены путем ультразвукового диспергирования, в результате которого удельная площадь поверхности порошков значительно возрастает (от 5 до  $17 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Продолжительная (~1 ч) ультразвуковая обработка суспензий  $\text{WO}_3$  позволила получить достаточно устойчивые водные золи триоксида вольфрама, в которых размер частиц  $\text{WO}_3$ , по данным динамического светорассеяния, составляет ~100 нм.

## Литература

1. Н. Zheng , J. Z. Ou , Prof. A. Mitchell , Prof. K. Kalantar-zadeh, «Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications», Adv. Funct. Mater., v.21, p. 2175–2196, 2011.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ МЕТОДОМ APCVD

*Хусаинов Р.Р.<sup>1,2</sup>, Попов В.С.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров, ИОНХ РАН

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева

khusainov.ramil.ru@gmail.com

Прозрачные проводящие электроды (Transparent Conductive Electrodes, TCE) – материалы, прозрачные преимущественно в видимой области, и, в то же время, проводящие электрический ток, используемые, главным образом в дисплеях и энергетике (солнечные батареи, энергосберегающие оконные стекла) [1].

На сегодняшний день наиболее широко используемым TCE является оксид олова, допированный индием (ITO). Однако, ввиду рассеянности индия в земной коре, его добыча ограничена, и, поэтому, исследователями ведутся поиски альтернативы ITO. Потенциальными кандидатами замены ITO являются:

- 1) Углеродные материалы: сети углеродных нанотрубок (CNT network), графеновые пленки;
- 2) Прозрачные проводящие оксиды (Transparent Conductive Oxides, TCO): SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO.
- 3) Сети металлических наностержней (Ag наностержни);
- 4) Композиты (TCO/metal/TCO, CNT/TCO).

Требования к потенциальным кандидатам замены ITO, как правило, исходят из самих характеристик ITO: светопропускание >80%, поверхностное сопротивление <10 Ом/□. Но, эти требования, скорее, носят рекомендательный характер, так как для различных применений TCE необходимы свои значения сопротивления и светопропускания. К примеру, для дисплеев диапазон требуемых сопротивлений изменяется от 30 до 1500 Ом/□, а диапазон требуемого светопропускания – от 86 до 92 % [2].

Прозрачные проводящие оксиды (TCO) – полупроводники с большой шириной запрещенной зоны, допированные различными элементами для увеличения проводимости. TCO характеризуются большой температурной устойчивостью, дешевой стоимостью материала, хорошей светопропускаемостью. Для диоксида олова допантантами являются F, Cl, Sb.

Предложенные ИОНХ РАН в качестве прекурсоров диоксида олова летучие координационно-насыщенные соединения  $[\text{Sn}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4](15\text{K}5)$ ,  $[\text{Sn}(18\text{K}6)\text{Cl}_4]$ ,  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4](18\text{K}6)$  позволяют получать покрытия диоксида олова допированного хлором [3, 4].

Целью работы являлся синтез покрытий методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении (APCVD) в реакторе с резистивным нагревом при различных температурах разложения и объемных расходах газа-носителя.

В результате получены покрытия со значениями сопротивлений от 380 Ом/□ и светопропускания от 34,3% до 137,8% (при длине волны 550 нм).

Исследованы зависимости поверхностного сопротивления покрытия от соотношения Cl:Sn, сопротивления и светопропускания от размера кристаллитов, методом рентгенофазного анализа (РФА) определены направления преимущественного роста кристаллов. Установлены условия нанесения, позволяющие создавать покрытия, обладающие просветляющим эффектом. Прозрачность полученных покрытий в ближнем ИК-диапазоне, дает возможность использовать их в электронных приборах, работающих в этой области.

1. *Ellmer, K.* Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. - *Nature Photonics*. 2012. V.6. Dec. Pages 808-816.
2. *Hecht D. S., Hu L., Irvin G.* Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. - *Advanced Materials*. 2011. V. 23. P. 1482-1513.
3. *Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Севастьянов В.Г., Попов В.С. и др.* 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  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4 \cdot (18\text{K}6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . *Журн. Неорг. Химии*, 2011, Т. 56, №4, с. 570-578.
4. *Попов В.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Получение наноструктурированных покрытий  $\text{SnO}_2$  через новые летучие прекурсоры методом APCVD с индукционным нагревом. – *Композиты и наноструктуры*. 2012. №1. Стр. 33-43

# СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ ХРОМА КАК ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Чеплакова А.М. <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup> ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

cheplakova.anastasya@gmail.com

Металл-органическими каркасами (МОК) называются соединения, в которых катионы металлов или небольшие кластеры координированы мостиковыми органическими лигандами с образованием цепочек, слоёв или каркасов. Пористые МОК представляют особый интерес с точки зрения хранения и разделения веществ, катализа, изготовления сенсорных устройств и, в частности, получения материалов с высокой протонной проводимостью.

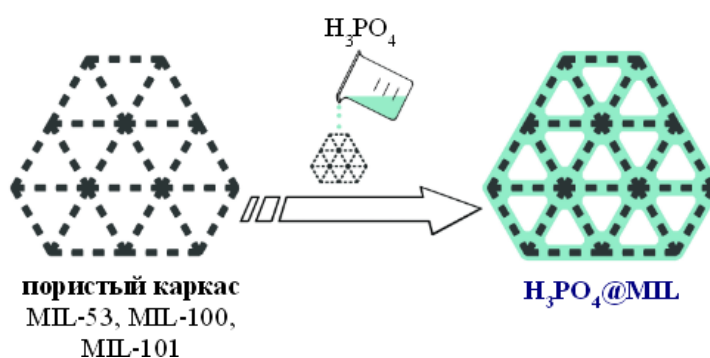
В лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН был предложен подход для создания высокоэффективных протон-проводящих материалов на основе пористых МОК, заключающийся в пропитке каркасов водными растворами сильных кислот [1, 2]. Протонная проводимость материала определяется количеством и подвижностью протонов в материале. Таким образом, включение в полости пористого материала сильных, малолетучих кислот должно привести к материалам с высокой протонной проводимостью. С другой стороны, использование сильных кислот существенно ограничивает выбор пористых МОК. Одними из наиболее гидролитически стабильных МОК являются карбоксилаты хрома(III): микропористый Cr(OH)(bdc) (MIL-53) и мезопористые Cr<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F(btc)<sub>2</sub> (MIL-100) и Cr<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F(bdc)<sub>3</sub> (MIL-101), где H<sub>2</sub>bdc и H<sub>3</sub>btc – терефталевая и тримезиновая кислоты, соответственно.

Данная работа посвящена исследованию зависимости протон-проводящих свойств пористых МОК, пропитанных фосфорной кислотой, от структуры каркаса и количества внедрённой кислоты.

Полученные вещества охарактеризованы набором необходимых физико-химических методов и демонстрируют высокую протонную проводимость, значения которой достигают

$\sigma \sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при невысоких температурах ( $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и умеренной влажности 2 мол. % для  $\text{H}_3\text{PO}_4@\text{Cr-MIL-100}$ . Доказана стабильность соединений включения при хранении и нагревании.

При уменьшении содержания фосфорной кислоты (от 3,6 до 0,4 молекул на формульную единицу), включённой в полости MIL-101 происходит существенное уменьшение величины протонной проводимости (от  $1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  и влажности 3,5 мол. %). Значительное влияние на протон-проводящие свойства оказывает и структура МОК: существенные изменения претерпевает вид зависимости проводимости от температуры.



1. V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova, V.P. Fedin Imparting High Proton Conductivity to a Metal-Organic Framework by Controlled Acid Impregnation // J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 15640–15643.
2. D.N. Dybtsev, V.G. Ponomareva, S.B. Aliev, A.P. Chupakhin, M.R. Gallyamov, N.K. Moroz, B.A. Kolesov, K.A. Kovalenko, E.S. Shutova, V.P. Fedin High Proton Conductivity and Spectroscopic Investigation of Metal-Organic Framework Materials Impregnated by Strong Acids // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 5161-5167.

# ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

*Чижигов А.П., Бажин П.М., Столин А.М.*

Лаборатория пластического деформирования ИСМАН, Черноголовка

chij@ism.ac.ru

Перспективным технологическим направлением в СВС представляется получение плотных изделий из композитной керамики с наноразмерными элементами структуры в результате сочетания СВС с высокотемпературным пластическим деформированием синтезированных продуктов горения. Этот механизм реализуется в условиях СВС-экструзии, что вносит ряд совершенно новых особенностей в процесс структурообразования материалов. В ходе экструзии под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации и, как следствие, образование более плотного керамического композита и наноразмерных элементов структуры. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера частиц.

Как технологическая операция СВС-экструзия имеет вполне однозначное и четкое назначение – уплотнить и придать синтезированным продуктам горения определенную форму путем экструдирования их через формующую матрицу. Характерный температурный диапазон формования материала в процессе СВС-экструзии весьма широк: от температуры горения (2000-3500°C) до температуры кристаллизации материала. При этом условия проведения процесса необычны: высокие температуры и чрезвычайно большие скорости нагрева (до  $2 \cdot 10^4$  град/с), кратковременность процесса формования изделия (1-10 с). Вследствие потерь тепла в окружающую среду образец быстро остывает до температуры окружающей среды, обычно, за время порядка 10-100 с (чем больше образец и меньше теплопотери, тем дольше происходит остывание). Все это обуславливает принципиальные различия в механизмах и кинетики структурообразования.

С целью нахождения эффективных способов управления методом СВС-экструзии для получения изделий из керамических материалов с наноразмерной структурой исследовалось влияние различных параметров, от которых зависят реальные условия протекания процесса.

Можно выделить следующие две основные группы: технологические и конструктивные параметры процесса СВС-экструзии. К числу технологических параметров следует отнести: давление  $P$  на плунжере пресса, скорость  $U_{пл}$  плунжера пресса, время задержки  $t_z$  (время от начала инициирования химической реакции до начала подачи давления). Ряд осложнений, возникающих при экструзии, удается устранить, меняя конструктивные параметры прессоснастки. Среди этих характеристик выделим следующие: геометрические размеры прессформы (высота и толщина стенок, внутренний диаметр пуансона); геометрические размеры матрицы (угол конической части матрицы, диаметр ее отверстия, толщина стенок, длина формирующего пояска).

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияния технологических и конструктивных параметров процесса СВС-экструзии на качество получаемых длинномерных стержней, содержащих износостойкую составляющую ( $TiC$ ,  $TiB_2$ ) и оксидную эвтектику ( $Al_2O_3-ZrO_2$ ) и воспроизводимость самого процесса. Обсуждаются результаты исследования микроструктуры и физико-механических свойств, полученных изделий. Показано, что, варьируя технологическими параметрами СВС-экструзии, можно заранее предсказать и получить заданную структуру синтезированного материала. Установлено, что полученные композиционные керамические материалы имеют наноразмерную структуру, равномерное распределением фаз по объему образца, низкую пористость (не более 5%) и высокую микротвердость (до 2100 кг/мм<sup>2</sup>).

Работа выполнена по проекту РФФИ №15-08-09137.

# КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ТОПЛИВ В ПРИСУТСТВИИ Pt-Sn СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Чистяков А.В.*<sup>1,2</sup>, *Жарова П.А.*<sup>1</sup>, *Шаповалов С.С.*<sup>3</sup>, *Пасынский А.А.*<sup>3</sup>, *Цодиков М.В.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

<sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

chistyakov@ips.ac.ru

В настоящее время примерно половина всей добываемой нефти используется для производства моторных топлив. При этом динамика роста энергопотребления транспортном является самой быстрой в энергетическом секторе. В этой связи активно развиваются подходы по переработке биомассы в различные виды топлив. Несомненными плюсами использования возобновляемого сырья являются уменьшение выбросов CO<sub>2</sub>, оксидов серы и азота, а также диверсификация источников энергии, повышение энергетической безопасности районов, лишенных источников ископаемых энергоносителей либо удаленных от их инфраструктуры и стимулирование развития экономики сельского хозяйства.

В работе изучены закономерности превращения этанола и растительного масла в углеводородные компоненты топлив и субстраты нефтехимии в присутствии Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным соотношением нанесенных компонентов. Обнаружено, что полученный из гетерометаллического комплекса-предшественника со связями платина-олово 1Pt-5Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, при 400 °С позволяет получать фракцию алифатических углеводородов C<sub>3+</sub> с выходом превышающим 99 мас.% в расчете на пропущенный углерод, при этом выход узких алкан-олефиновых фракций C<sub>3</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> и C<sub>20</sub> (продуктов гидрогенолиза) составляет 90, 5 мас.%. Полученный результат позволяет минимизировать потери глицеринового фрагмента триглицеридов жирных кислот растительного масла в такие тупиковые продукты как оксиды углерода и метан. Показано, что этанол в присутствии 1Pt-5Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора превращается в алкан-олефиновую фракцию углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> и небольшое количество ароматических соединений.

С использованием широкого ряда методов структурного анализа изучен генезис Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов и выявлены корреляции между их структурными особенностями и селективностью в изучаемых реакциях.



# ВЛИЯНИЕ $\text{LaNi}_5$ И Pt НА ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА BASOLITE C300 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Чувиков С.В.*<sup>1</sup>, *Полковников М.В.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Химический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

Sergey.chuvikov@gmail.com

Новым подходом в области хранения водорода является разработка гибридных систем, сочетающих сжатие до высоких давлений с физической адсорбцией. Одним из наиболее интересных классов материалов, которые рассматриваются на роль адсорбента, являются металл-органические координационные полимеры (МОКП). Среди методов пост-синтетической обработки пористых адсорбентов, способных повысить их сорбционную емкость, наиболее эффективным является добавка катализатора диссоциативной хемосорбции водорода и связующего, обеспечивающего формирование углеродных мостиков между частицами катализатора и МОКП [1]. Ранее нами было установлено на примере системы  $\text{MIL-101}(\text{Cr})+\text{Pt}/\text{C}$ , что такая модификация кардинальным образом меняет водородсорбционное поведение материала в области высоких давлений [2].

В настоящей работе объектом исследования был выбран материал Basolite C300, который является аналогом соединения  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC – 1,3,5 трикарбоксолат) (HKUST-1). В качестве катализатора диссоциативной хемосорбции водорода для обработки C300 по методике [1] был выбран E-Тек (далее Pt/C), который содержит 20 масс. % Pt на углеродной саже, и гидрид-образующее интерметаллическое соединение  $\text{LaNi}_5$ . Смесь исходного C300, Pt/C и глюкозы активировали в шаровой мельнице и нагревали до 180°C для расплавления и карбонизации глюкозы. Бинарную композицию C300 и  $\text{LaNi}_5$  (2 масс. %) подвергали аналогичной механохимической активации без последующей термообработки. Полученные композиты C300+Pt/C и C300+ $\text{LaNi}_5$  характеризуются повышенной концентрацией дефектов кристаллической структуры и существенным снижением удельной поверхности по сравнению с исходным МОКП. Частичное разрушение каркасной структуры с образованием частиц металлической меди в результате восстановления атомарным водородом  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдалось у материала C300+Pt/C при первом цикле гидрирования. Последующие циклы адсорбции/десорбции водорода протекали обратимо и воспроизводимо.

У исходного С300 на изотерме поглощения водорода (рисунок 1) отмечается максимум избыточной адсорбции при давлении около 400 бар. У полученных материалов, величина избыточной емкости возрастает во всем исследованном диапазоне давлений. Такое поведение приводит к тому, что при давлении в 750 бар достигается выигрыш в количестве адсорбированного водорода в 1,5 раза (С300+LaNi<sub>5</sub>) и 1,4 раза (С300+Pt/С) по сравнению с неактивированным С300.

Как следует из полученных результатов, несмотря на частичное разрушение пористой структуры композитных материалов в процессе пост-синтетической обработки, введение катализаторов диссоциативной хемосорбции водорода положительно сказывается на сорбционных характеристиках МОКП при высоких давлениях. Это создает перспективы в использовании координационных полимеров в качестве адсорбентов в гибридных системах хранения водорода.

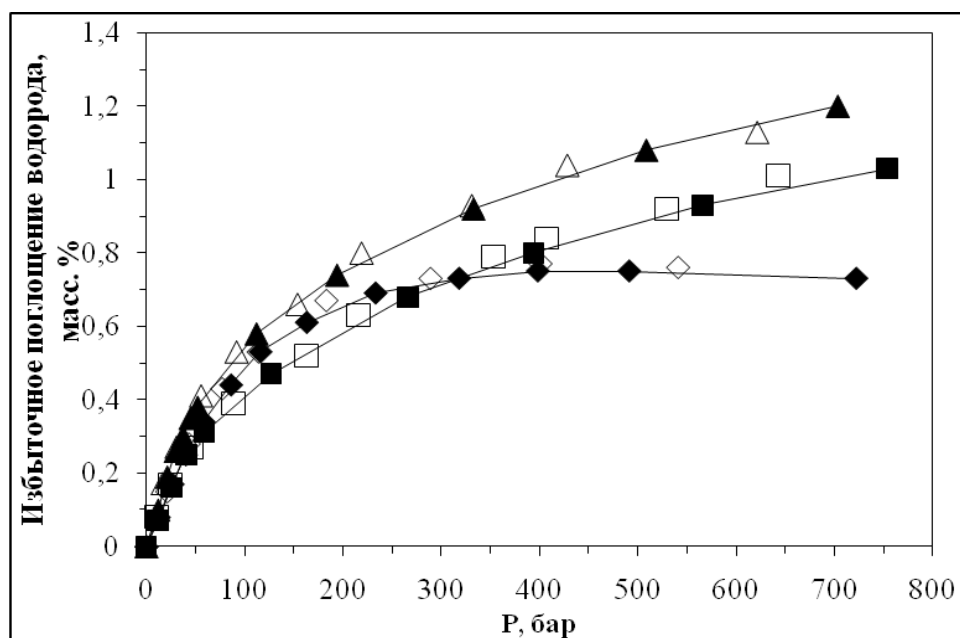


Рисунок 1. Изотермы избыточной адсорбция водорода на материалах С300(■), С300+Pt/С(◆), С300+LaNi<sub>5</sub>(▲) при температуре 293К. Закрашенные маркеры соответствуют адсорбции, пустые десорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00520.

#### Литература

1. Li Y., Yang R.T. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 8136-8137.
2. Klyamkin S.N., Chuvikov S.V., Maletskaya N.V. et al. High-pressure hydrogen storage on modified MIL-101 metal-organic framework // Int. J. of Energy research 2014. V. 38. N. 12. P. 1562-1570.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ – ХРОМА И ЛИТИЯ - СКАНДИЯ

Чумакова В.Т.

Кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, МГУ им. М.В. Ломоносова

valentina.chum@yandex.ru

В настоящее время в качестве материалов для аккумуляторных и сенсорных применений интерес представляют твердые электролиты на основе двойных фосфатов двух близких структурных типов: NASICON и  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В их структурах катионы  $\text{M}^+$  перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса  $(\text{M}^{n+}_2(\text{EO}_4^{m-})_3)^{2n-3m}_\infty$  ( $n = 2-5$ ,  $m = 2-4$ ), образованного октаэдрами  $\text{M}'\text{O}_6$  и тетраэдрами  $\text{EO}_4$ . Один из подходов к улучшению функциональных свойств исследуемых фаз заключается в частичном изо- или гетеровалентном замещении в катионной и/или анионной подрешётках.

Целью работы служило получение твёрдых растворов замещения составов  $\text{Li}_y\text{M}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Sc}$ ,  $n = 2-3$ ,  $y = 3 + x*(3-n)$ ), а также исследование их физических и функциональных свойств.

Объекты исследования синтезировали методом “self – combustion”. Реактивы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3*9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2*4\text{H}_2\text{O}$  растворили в избытке концентрированной  $\text{HNO}_3$ , затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Cr (Sc). К полученному раствору прибавляли раствор  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси и образования промежуточного продукта в виде порошка, который затем отжигали в печи.

По результатам рентгенофазового анализа образцы состава  $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0,2$ ), полученные при температуре отжига  $600^\circ\text{C}$ , были однофазными и полностью соответствовали целевой фазе со структурой типа  $\beta$ - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Их рентгенограммы аналогичны рентгенограмме двойного фосфата лития – хрома. Образцы  $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0,3$ ) (отжиг при  $600 - 700^\circ\text{C}$ ), были неоднородными, но в них присутствовала целевая фаза, установленная сравнением дифрактограмм образцов и двойного фосфата лития –

хрома. Образцы состава  $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0,4$ ) после отжига при 600 - 700°C не закристаллизовались и содержали примеси. При температуре отжига 800°C наряду с примесями в них присутствовала целевая фаза. Образцы  $\text{Li}_y\text{Sc}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0,2$ ) после отжига при 600 - 700°C были неоднородными, но в них присутствовала целевая фаза. При температуре отжига 800°C они становились однофазными и соответствовали целевой фазе.

Для большинства образцов, содержащих целевую фазу, были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Рентгенограммы образцов составов  $\text{Li}_y\text{M}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Sc}; x = 0,2$ ) проиндексировали в предположении моноклинной сингонии. Практически во всех случаях параметры ячеек образцов коррелируют с соотношениями радиусов замещающих катионов.

Однофазными и пригодными для измерения функциональных свойств были образцы  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ . На их основе получили керамику методом холодного прессования с использованием поливинилового спирта в качестве органического связующего. Температуры отжига - 600°C и 1000°C в случае  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  и 800°C в случае  $\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ . Плотность полученной керамики составила 92 – 95% от рентгенографической. Электрофизические свойства исследовали методом спектроскопии импеданса. Удельная проводимость (См/см) после спекания при 600°C составила  $1 \cdot 10^{-7}$ ,  $2 \cdot 10^{-7}$  и  $3,2 \cdot 10^{-8}$  при комнатной температуре для  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  соответственно. Полученные величины на несколько порядков превышают значения удельной проводимости незамещённых фаз. С повышением температуры отжига до 1000°C в случае керамики  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  проводимость при комнатной температуре повышается до  $6,5 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  См/см соответственно. В случае  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  (температура спекания 1000°C) по мере повышения температуры измерений исчезает вклад проводимости по границам кристаллитов. Для всех образцов была выявлена аррениусовская зависимость удельной проводимости. На температурной зависимости проводимости у  $\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  вблизи 100°C наблюдается излом, связанный с переходом в высокотемпературную модификацию. У  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  (температура спекания 600°C) энергия активации составила 0,78 эВ, что меньше, чем у незамещённой фазы. У  $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  (температура спекания 1000°C) энергия активации составила 1,14 эВ. У  $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  энергия активации составила 0,71 эВ и 0,62 эВ при температурах спекания 600°C и 1000°C соответственно. У  $\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$  энергия активации составила 1,44 эВ. Полученное значение больше, чем у незамещённой фазы. Это можно объяснить влиянием микроструктуры частиц на энергию активации.

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ d10-ЭЛЕМЕНТОВ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кискин М.А.*

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

shmelevma@yandex.ru

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы переходных металлов являются интересными объектами для исследования по причине возможности проявления необычных магнитных и фотолюминесцентных свойств, а также перспективности использования в качестве устойчивых структурных блоков для дальнейших синтезов [1-2]. Карбоксилатные комплексы кадмия, в отличие от соединений цинка, изучены значительно хуже. Однако сравнение химии комплексов d10-элементов путем направленного варьирования лигандов (хелатирующих или мостиковых) позволяет выявить закономерности синтеза соединений с заданным строением и проследить изменение их свойств.

При попытке получить гетерометаллический комплекс Zn-Eu при взаимодействии калиевой соли 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты (Hbenz) и  $Zn(NO)_2$  с 4,4'-бипиридилем (4,4'-bpy) и  $Eu(NO)_3 \cdot 6H_2O$  в смеси EtOH-MeCN-THF кристаллизовался гомометаллический полимер цинка  $[Zn(benz)_2(4,4'-bpy)] \cdot EtOH \cdot H_2O$  (**1**). Атомы цинка связаны между собой мостиковыми молекулами 4,4'-bpy в полимерную цепь. Металлоцентры достраивают свое окружение до тетраэдрического путем координации атомов O монодентатно- и хелатно связанного карбоксилат-аниона.

При замене N-донорного лиганда на 2,2'-бипиридил (2,2'-bpy) и использовании в качестве исходного соединения  $Cd(NO_3)_2$  был выделен трехядерный гетерометаллический комплекс  $[Cd_2Eu(benz)_7(2,2'-bpy)_2(H_2O)] \cdot CH_3CN \cdot 2THF \cdot 3H_2O$  (**2**) (рис 1, a). Центральный атом кадмия попарно связан с двумя концевыми атомами европия тремя мостиковыми анионами 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты. Атом лантанида также координирует два атома O хелатно связанного аниона 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты. Кадмий достраивает свое окружение до искаженного октаэдрического путем координации двух атомов N хелатно связанного 2,2'-bpy. Структура является несимметричной и один из металлоцентров кадмия дополнительно координирует молекулу воды.

Введение мостикового N-донорного лиганда пиразина (pz) в реакцию взаимодействия с пивалатом цинка  $\{Zn piv_2\}$  в присутствии  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в смеси MeCN- $C_6H_6$  приводит к кристаллизации пентаядерного гетерометаллического соединения  $\{[ZnEu(NO_3)_3(piv)_3(pz)]_2[Zn(MeCN)_4]\} \cdot 2C_6H_6$  (**3**) (Рис. 1, б). В состав линейного металлоостова **3** входят два биядерных фрагмента, где атомы цинка и европия связаны между собой тремя мостиковыми анионами piv. Металлоцентры европия хелатно связывают три нитрат-аниона. Атом Zn(1) достраивает свое окружение до тетраэдрического за счет координации атома N мостиковой молекулы пиразина, связывающей два биядерных фрагмента с центральным атомом Zn(2). До октаэдрического окружение Zn(2) достраивается координацией четырех молекул ацетонитрила.

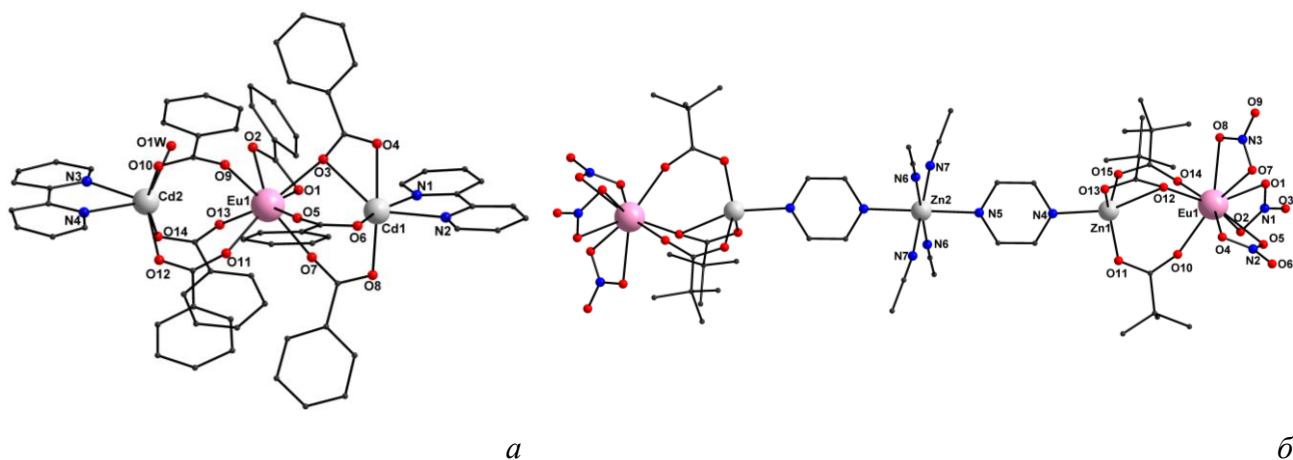


Рис. 1. Строение комплекса  $[Cd_2Eu(benz)_7(2,2'-bpy)_2(H_2O)] \cdot MeCN \cdot 2THF \cdot 3H_2O$  (**2**) (а),  $\{[ZnEu(NO_3)_3(piv)_3(pz)]_2[Zn(MeCN)_4]\} \cdot 2C_6H_6$  (**3**) (б)

Выделенные соединения охарактеризованы по данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.

1. Bin Wu, Weimin Lu, Xiaoming Zheng//J.Chem.Cryst. 2003. №33. С.203
2. T.K.Prasad, M.V.Rajasekharan//Cryst.Growth Des. 2008. №8 С. 1346

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ НА СИНЕРГЕТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

*Эзжеле́нко Д.И., Николаев С.А., Чумакова Н.А., Кротова И.Н., Мажуга А.Г.,  
Голубина Е.В., Шилина М.И.*

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

ezzgelenko\_darya@mail.ru

Эффект синергизма каталитического действия проявляется в росте каталитической активности биметаллической композиции М1–М2 в сравнении с суммой активностей М1 и М2. Известны примеры, когда активность синергетических композитов в 1000-100000 раз превышает активность традиционных катализаторов [1], что делает синергетические композиты привлекательными для разработки новых каталитических технологий. Известно, что эффективность синергетических катализаторов во многом определяется электронной организацией их активных фаз [2].

С помощью методов ионного обмена и пропитки [1] получены различные биметаллические композиты Pd+Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их монометаллические аналоги - Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии весовая концентрация палладия и меди в композитах составила 0.6 и 0.3 %, соответственно. Активность композитов измерена в окислении монооксида углерода молекулярным кислородом в температурном интервале от 25 до 500 °С. Установлено, что окисление СО на биметаллических композитах носит синергетический характер: температура начала реакции (Т<sub>0</sub>) в присутствии биметаллических систем существенно меньше температуры начала реакции в присутствии их монометаллических аналогов (Таблица 1). Установлено, что масштаб синергетического эффекта зависит от порядка осаждения на носитель кластеров Pd и Cu и увеличивается при переходе от Pd+Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к Pd/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена электронная организация активных центров на поверхности моно- и биметаллических катализаторов (Таблица 1). Установлено, что наиболее активные синергетические катализаторы содержат на своей поверхности высокую плотность оксидов Cu<sub>2</sub>O и PdO<sub>2</sub>.

Таблица 1. Температура начала реакции окисления CO молекулярным кислородом [T<sub>0</sub>]=[°C] и поверхностная концентрация металлов активной фазы в композитах [M]=[ат. %]

Композит	T <sub>0</sub>	[Cu <sup>0</sup> ]	[Cu <sup>+</sup> ]	[Cu <sup>2+</sup> ]	[Pd <sup>0</sup> ]	[Pd <sup>2+</sup> ]	[Pd <sup>4+</sup> ]
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204	11.3	10.7	77.9	-	-	-
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165	-	-	-	68.8	16.0	15.2
Pd+Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103	12.9	31.4	55.7	61.2	14.9	23.9
Pd/Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	19.1	42.4	38.5	55.1	12.4	32.4
Cu/Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	18.8	49.8	31.4	41.9	13.5	44.6

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00320)

### Литература

1. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V. // Applied Catalysis B: Environmental, 2015, V.168, P.P.303–312
2. Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V. // Journal of Catalysis, 2013, V.297, P.P. 296-305



# ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.

*Юрова П.А.<sup>1,2</sup>, Караванова Ю.А.<sup>2</sup>*

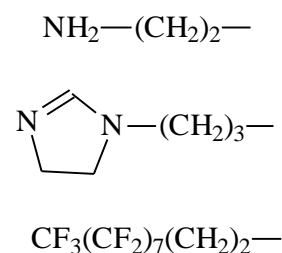
<sup>1</sup> ВХК РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup> Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

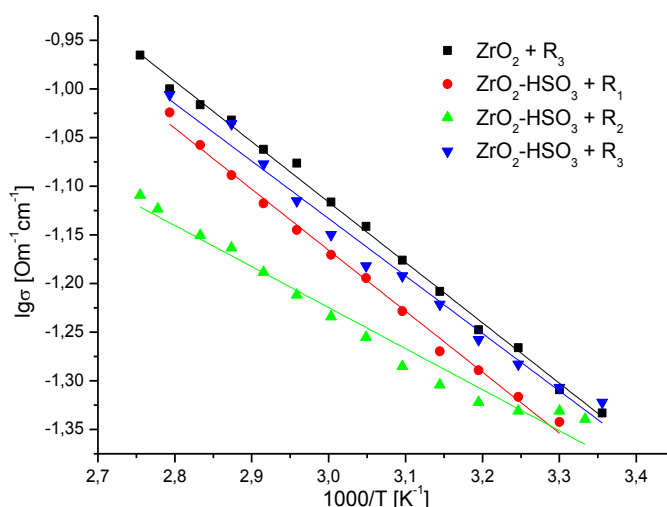
polina31415@mail.ru

Ионообменные мембраны широко используются в современных технологиях и относятся к разряду самых современных и технологичных типов материалов. Кроме получения новых ионообменных материалов, весьма интересной задачей является модификация промышленных.

В ходе представленной работы были получены мембраны на основе МК-40 с поверхностным слоем МФ-4СК, объёмно модифицированным оксидом циркония с функционализированной поверхностью. Модификация происходила следующим образом. Мономеры МФ-4СК смешивались с хлоридом циркония из расчёта, что образовавшийся в ходе гидролиза оксид циркония будет составлять 3% по массе от модифицирующего слоя. Образцы с сульфированным оксидом кремния (с содержаниями его 1%) получали добавлением готового сульфированного оксида к мономерам МФ-4СК. Получение проводили с добавлением 5% (по количеству моль относительно оксида или сульфированного оксида циркония)  $R_1Si(OCH_3)_3$  или  $R_{2,3}Si(OEt)_3$  (рисунок 1). Далее модифицирующие растворы наносили на мембрану МК-40, толщина слоя составляла порядка 10 мкм.



**Рисунок 1. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> соответственно**



**Рисунок 2. Зависимость проводимости образцов от температуры**

Для всех полученных мембран была изучена ионная проводимость (рис. 2). Можно отметить, что наилучшими показателями обладают образцы с гидрофобной присадкой (R<sub>3</sub>). При этом их проводимость практически не отличается от проводимости образцов мембран с тем же содержанием оксида кремния, но без функционализации поверхности.

Для образцов с сульфированным оксидом циркония были проведены исследования диффузионной проницаемости и взаимной диффузии. Результаты представлены в таблице 1. Случай, когда модифицированная сторона мембраны повернута к диффундирующему раствору обозначен сторона 1, от него –сторона 2.

Допирование мембраны снижает диффузионную проницаемость в кислой среде почти на два порядка (которая для МФ-4СК на МК-40 составляет  $2,4 \cdot 10^{-6}$  и  $1,3 \cdot 10^{-6}$  для модифицированной и немодифицированной сторон соответственно), а в среде соли на порядок (МФ-4СК на МК-40:  $1,1 \cdot 10^{-6}$  и  $1,0 \cdot 10^{-6}$ ). Для взаимной диффузии результаты ухудшаются на порядок по сравнению с чистой МФ-4СК, нанесённой на МК-40.

Таблица 1 Диффузионная проницаемость и коэффициенты взаимной диффузии в полученных образцах мембран.

	0,1M HCl		0,1M HCl/0,1M NaCl		0,1M NaCl	
	сторона 1	сторона 2	сторона 1	сторона 2	сторона 1	сторона 2
ZrO <sub>2</sub> -HSO <sub>3</sub> +(1)	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
ZrO <sub>2</sub> -HSO <sub>3</sub> +(2)	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
ZrO <sub>2</sub> -HSO <sub>3</sub> +(3)	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Лимитирующей стадией диффузионной проницаемости является перенос аниона. Это связано с тем, что скорость переноса катиона в катионообменных мембранах выше, чем скорость переноса аниона. Перенос ионов в мембранах происходит в системе наноразмерных пор и каналов, образованных гидрофильными сульфогруппами и молекулами воды. Перенос катиона может осуществляться как по функциональным группам, так и по внутрипоровому раствору, а перенос анионов – лишь по раствору. В случае же взаимной диффузии, поскольку объёмы и концентрации соли и кислоты по обе стороны от мембраны одинаковы, процесс обмена катионами между растворами лимитируется переносом менее подвижного катиона натрия. Таким образом, можно утверждать, что скорость переноса катионов несколько снижается, в то время как скорость переноса аниона снижается значительно сильнее. То есть, полученные результаты свидетельствуют об увеличении селективности представленных образцов мембран к катионному переносу.

# СИНТЕЗ И АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Япрынцев А.Д.<sup>1,2</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

уaprynsev@yandex.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионных глин и во многом аналогичны слоистым двойным гидроксидам (СДГ). Общий состав СГ РЗЭ может быть описан химической формулой  $M_2(OH)_5X \cdot nH_2O$ , где М – ион редкоземельного элемента, Х – анион. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные анионы, которые могут быть достаточно легко заменены на ионы различных органических и неорганических кислот.

Известные методы синтеза СГ РЗЭ можно разделить на две основные группы. Первая включает в себя осаждение гидроксосоединений редкоземельных элементов из растворов соответствующих солей (нитратов или хлоридов) в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) при температуре 90–100°C. Вторая группа методов основана на осаждении СГ РЗЭ в присутствии щелочей или триэтиламина с последующей гидротермальной обработкой. Основным недостатком существующих методов получения данных соединений является большая продолжительность синтеза.

Целью данной работы является разработка нового эффективного метода получения слоистых гидроксосоединений РЗЭ (Y, Gd, Eu) и их твердых растворов, основанного на гидролизе солей иттрия в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки в присутствии гексаметилентетрамина.

Синтез слоистых гидроксосоединений РЗЭ (СГ РЗЭ) проводили следующим образом. К 0.1 М водному раствору нитрата РЗЭ прибавляли водный раствор  $NaNO_3$  и заданное количество ГМТА. Полученную смесь подвергали ГТМВ обработке при температурах 140–220 °С и в течение 1–120 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что большинство полученных образцов представляют собой хорошо закристаллизованные слоистые гидроксонитраты РЗЭ,

при этом даже в образцах, полученном в результате ГТМВ обработки в течение 1 мин, отсутствовали заметные количества рентгеноаморфных фаз. Однако увеличение температуры, давления или длительности гидротермально-микроволновой обработки приводит к разупорядочению слоистой структуры СГ РЗЭ.

По результатам РЭМ показано, что в зависимости от заданных условий ГТМВ обработки СГ РЗЭ образуются в виде структур, представляющих собой пластинчатые кристаллы с латеральным размером от 1 до 10 мкм и толщиной 10–200 нм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером ~5-20 мкм.

Показано, что полученные нами СГ РЗЭ обладают анионообменными свойствами. В частности в их структуру были успешно интеркалированы сульфат-анионы  $\text{RSO}_3^-$  ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ) и додецилсульфат ион ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ ). При этом на рентгенограммах продуктов интеркалирования происходило закономерное изменение положений линий семейства  $\{001\}$  в сторону меньших углов с увеличением длины углеводородной цепи аниона.

Использование предложенного нами подхода позволяет осуществить синтез слоистых гидроксосоединений иттрия с высоким выходом (>80%) за время порядка нескольких минут. Указанный метод не имеет аналогов и может быть распространен на синтез слоистых гидроксосоединений других редкоземельных элементов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований  
(№14-03-00907).

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авдеева В.В.	3, 216	Воинова В.В.	26
Агафонов А.В.	12, 41, 126, 170	Волкова Н.М.	105
Адонин С.А.	5, 173	Волова Ю.В.	204
Александров Г.Г.	67	Вологжанина А.В.	3, 216
Анохин Е.О.	7	Волыхов А.А.	28
Антина Е.В.	150	Воробей А.М.	30
Анюшин А.В.	9	Воронина А.А.	32
Арапова О.В.	10	Воронов В.А.	34
Асландуков А.Н.	197	Воропаева Д.Ю.	36
Афанасьев Д.А.	12, 41	Гавилов Б.А.	124
Бажин П.М.	13, 14, 222	Гавриков А.В.	38
Баранчиков А.Е.	177, 235	Гагарин П.Г.	40
Безруков Д.С.	97, 163, 184	Герасимова Т.В.	12, 41
Белова А.С.	15	Гербер Е.А.	28
Белоусова Е.Е.	161	Гоголева Н.В.	43, 229
Берсенева А.А.	16	Гоева Л.В.	3, 216
Богачев Н.А.	169	Голиков С.Д.	124
Бойцова О.В.	140	Голованов И.С.	45
Бокач Н.А.	18, 55	Голубенко Д.В.	47
Болотин Д.С.	18	Голубина Е.В.	231
Борисова Н.Е.	109	Голубчиков О.А.	22
Брук Л.Г.	167	Горбачев Е.А.	49
Брылев О.А.	130	Горбунов А.О.	51
Бурковская Н.П.	67	Горобцов Ф.Ю.	53
Бучаченко А.А.	97	Гречин О.В.	117
Быков М.В.	202	Гришина Е.П.	126
Валеев Д.В.	20	Гришко А.Ю.	113
Васильев А.А.	142	Губин С.П.	34, 87, 194
Васильев А.В.	7, 49	Дайнес Е.А.	55
Вашурин А.С.	22, 32, 120, 214	Дао Тхе Нам	57, 63
Веселова В.О.	24	Демакова М.Я.	18

Дербенёв А.В.	<b>59</b>	Ишанов К.П.	<b>87</b>
Дзиова А.Э.	<b>61</b> , 111	Казакова Г.К.	<b>89</b>
Доброхотова Ж.В.	38, 71, 93	Калмыков С.Н.	109
Доманина Е.Н.	<b>63</b>	Калякина А.С.	191, 197
Дударев В.А.	<b>65</b>	Караваев А.А.	124
Дудина Н.А.	150	Караванова Ю.А.	47, 136, 233
Евстифеев И.С.	<b>67</b>	Кацман Е.А.	167
Егорышева А.В.	16	Квашнин С.Я.	134
Езерницкая М.Г.	204	Келбышева Е.С.	204
Ерастов А.А.	<b>69</b>	Кираев С.Р.	<b>91</b>
Еременко И.Л.	67, 91	Кирдянкин Д.И.	<b>93</b>
Ермилова М.М.	83	Кискин М.А.	43, 67, 91, <b>95</b> , 229
Ефимов Н.Н.	38, 53, 67, <b>71</b> , 93	Клещина Н.Н.	<b>97</b>
Жарова П.А.	<b>73</b> , 224	Клименко А.А.	<b>99</b>
Жданов А.П.	26, 55, <b>74</b> , 101	Клюкин И.Н.	<b>101</b>
Жижин К.Ю.	55, 74, 101	Коваленко А.Д.	<b>103</b>
Загайнов И.В.	<b>75</b>	Коваленко К.А.	173
Зайцев Д.Д.	49	Козлова В.А.	<b>105</b>
Зайцев К.В.	197	Колесник И.В.	154
Заходяева Ю.А.	81	Колчина Л.М.	158
Земцов Л.М.	79	Кондратьева О.Н.	<b>107</b>
Зыкин М.А.	7	Кондрашов С.В.	195
Иванов А.В.	109	Константинов Г.И.	10
Иванов В.К.	195	Коротеев П.С.	71, 93
Иванов И.В.	<b>77</b>	Коротков А.И.	105
Иванцов М.И.	<b>79</b>	Коротков Л.А.	<b>109</b>
Изюмова К.В.	<b>81</b>	Костанян А.Е.	69
Ильин А.Б.	<b>83</b>	Кочнева И.К.	<b>111</b>
Ильин В.А.	<b>85</b>	Кошелев Д.С.	<b>113</b>
Илюхин А.Б.	38, 71	Краев А.С.	170
Иони Ю.В.	193, 194	Краевский С.В.	<b>115</b>
Иоффе С.Л.	45	Критский И.Л.	<b>117</b>
Исаева Е.А.	124	Кротова И.Н.	231
Истомин С.Я.	158	Кубасов А.С.	<b>119</b>

Кудрякова Н.	126	Морозова Е.А.	<b>144</b>
Кузнецов Н.Т.	3, 53, 59, 61, 111, 142, 148, 160, 179, 181, 216, 218	Мухин Е.А.	<b>146</b>
Кузнецова Р.Т.	150, 153	Мясников С.К.	206, 207
Кузьмин И.А.	<b>120</b>	Напольский К.В.	154
Кукушкин В.Ю.	18	Напольский К.С.	130
Кулов Н.Н.	77, 134, 206, 207	Николаев В.А.	<b>148</b>
Куцев С.В.	75	Николаев С.А.	73, 184, 231
Лачинов А.А.	<b>122</b>	Николаевский С.А.	91
Левченко Д.А.	<b>124</b>	Никонова А.Ю.	<b>150</b>
Левшанов А.А.	<b>126</b>	Новиков А.С.	18
Лелет М.И.	<b>128</b>	Новикова С.А.	36, 185
Леонтьев А.П.	<b>130</b>	Новоторцев В.М.	30, 71
Лермонтова Э.Х.	197	Нураниева Е.Н.	150, <b>152</b>
Либерман Е.Ю.	75	Озеров Г.К.	163
Лисовенко А.С.	<b>132</b>	Окатынко В.Д.	<b>154</b>
Лойм Н.М.	204	Орехова Н.В.	83
Лотхов В.А.	77	Осипов А.К.	<b>156</b>
Лунин В.В.	30	Паренаго О.О.	30
Лупачев Е.В.	<b>134</b>	Пасынский А.А.	208, 224
Лысков Н.В.	158	Пахомова М.В.	202
Мажуга А.Г.	231	Передерий М.А.	10
Мазо Г.Н.	158	Пестриков П.П.	<b>158</b>
Макулова С.А.	<b>136</b>	Пиянзина К.И.	<b>160</b>
Малинина Е.А.	3, 61, 111, 216	Пойманова Е.Ю.	<b>161</b>
Маркелова М.Н.	103	Покровский О.И.	30
Маркус Д.В.	120	Поленова А.	109
Махонина Е.В.	138	Полковников М.В.	225
Медведева А.Е.	<b>138</b>	Полякова И.Н.	3, 61, 111
Медведь А.О.	161	Попов В.С.	142, 160, 218
Мельникова П.А.	<b>140</b>	Похилько П.А.	<b>163</b>
Миндич А.Л.	55	Прихно И.А.	<b>165</b>
Минин В.В.	67, 71	Путин А.Ю.	<b>167</b>
Мокрушин А.С.	<b>142</b>	Путляев В.И.	89, 146
		Пуховская С.Г.	57, 63

Разживин А.В.	<b>169</b>	Солонина И.А.	<b>199</b>
Разумов М.И.	57	Степанов Н.Ф.	184
Редозубов А.А.	<b>170</b>	Столин А.М.	13, 14, 222
Решетова М.Д.	109	Страумал Е.А.	<b>201</b>
Розанцев Г.М.	161	Стрелкова Т.В.	204
Ромадина Е.И.	<b>171</b>	Сулейманов Е.В.	128
Рубан Н.В.	<b>173</b>	Сумянова Ц.Б.	109
Румянцев А.Ю.	138	Суслов Д.С.	<b>202</b>
Рюмин М.А.	15, <b>175</b>	Сухоруков А.Ю.	45
Савилов С.В.	30	Тарасов В.П.	85
Садовников А.А.	<b>177</b>	Телегина Л.Н.	<b>204</b>
Сафонов А.В.	85	Темкин О.Н.	167
Сафонова Ю.А.	<b>81</b>	Тимошкин А.Ю.	132
Сафронова Е.Ю.	156, 165	Тихонов А.Ю.	<b>206</b>
Сафронова Т.В.	89, 146	Тихонова О.Г.	<b>208</b>
Сахаров К.А.	<b>179</b>	Ткач В.С.	202
Севастьянов В.Г.	53, 59, 142, 148, 160, 179, 181, 218	Трусов Л.А.	7, 49
Семенова В.В.	128	Тюрин А.В.	40
Сидоров А.А.	91	Уварова М.А.	<b>210</b>
Симоненко Е.П.	53, 59, 142, 148, 179, 181	Удалова Л.И.	<b>212</b>
Симоненко Н.П.	53, 59, 142, 148, 179, <b>181</b>	Устинович К.Б.	30
Сипягина Н.А.	<b>183</b>	Уточникова В.В.	103, 113, 191, 197
Скабицкий И.В.	171, 208	Филиппова А.А.	<b>214</b>
Скворцов И.А.	<b>184</b>	Фирсова Е.О.	<b>216</b>
Скопец В.А.	<b>185</b>	Хворостинин Е.Ю.	<b>217</b>
Скрипкин М.Ю.	51, 169	Хусаинов Р.Р.	<b>218</b>
Смирнов П.Р.	117	Цодиков М.В.	10, 73, 224
Смирнова М.Н.	<b>187</b>	Цуканова Д.Ю.	28
Сморчков К.Г.	<b>189</b>	Чарыкова М.В.	128
Соколова Е.Ю.	<b>191</b>	Чеплакова А.М.	<b>220</b>
Соловьева А.Ю.	<b>193</b>	Чернавский П.А.	79
Соловьянчик Л.В.	<b>195</b>	Чижиков А.П.	<b>222</b>
Солодухин Н.Н.	<b>197</b>	Чистяков А.В.	10, 73, <b>224</b>
		Чувииков С.В.	<b>225</b>



Чумакова В.Т.	<b>227</b>	Юрков Г.Ю.	195
Чумакова Н.А.	231	Юрова П.А.	<b>233</b>
Шапвалов С.С.	208, 224	Яковенко О.С	128
Шилина М.И.	231	Япрынцев А.Д.	<b>235</b>
Шмелев М.А.	43, <b>229</b>	Ярославцев А.Б.	83
Эзжеленко Д.И.	<b>231</b>		