

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



ИОНХ РАН
9–12 АПРЕЛЯ 2019 ГОДА

IX КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2019 г.

Приглашаем!

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

Цели конференции

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

Направления конференции

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

Организационный комитет:

чл.-корр. РАН В.К. Иванов
(*председатель*)
чл.-корр. РАН К.Ю. Жижин
(*зам. председателя*)
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. А.П. Жданов (<i>председатель</i>)	асп. И.А. Жидкова
к.х.н. М.А. Рюмин (<i>зам. председателя</i>)	к.х.н. Ю.А. Караванова
к.х.н. М.Н. Смирнова (<i>секретарь</i>)	асп. А.С. Мокрушин
к.х.н. О.В. Бойцова	асп. А.Ю. Тихонов
асп. П.Н. Васильев	асп. Т.О. Шекунова
	к.х.н. С.С. Шаповалов
	асп. А.Д. Япрынцеv

Порядок работы: Конференция проводится с 9 по 12 апреля 2019 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 9 апреля с 10:00 до 10:45. Открытие конференции будет проходить в 217 аудитории (2 этаж). Заседания будут проходить в конференц-зале (1 этаж), в 217 аудитории (2 этаж) и в малой учебной аудитории (МУА, этаж А) в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 10 и 11 апреля в холле 1 этажа ИОНХ РАН.

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

Формат докладов: Предусматривается продолжительность пленарных докладов — 20 мин., устных секционных докладов — 10 мин, кратких презентаций — 3 мин. Иллюстративные материалы устных докладов должны быть представлены в виде Power Point Presentation (формат *.ppt). В день выступления необходимо скопировать презентации докладов на ноутбук организаторов (минимум за 15 минут до начала заседания). Стенды формата А1 могут быть размещены во время обеденного перерыва в день доклада.

ЛЕКЦИИ И ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ: ОТ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ – К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ

Адонин С.А.^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

adonin@niic.nsc.ru

Галогенная связь (Halogen bonding, ГС) представляет собой особый тип супрамолекулярных взаимодействий. Несмотря на то, что первые соединения, в структуре которых присутствует ГС, были получены более 200 лет назад, данный феномен не был детально описан вплоть до конца XX в., а его изучение стало возможным только с появлением в арсенале химиков современных физико-химических методов. На данный момент исследования в данной области составляют одну из «горячих областей» химии.

Доклад состоит из трех частей:

- 1) Феномен галогенной связи, развитие представление о ней и современное определение ГС,
- 2) ГС в координационной химии – наиболее интересные и привлекательные с точки зрения материаловедения примеры влияния ГС на физико-химические свойства,
- 3) ГС в галогенометаллатах и гибридных полигалогенид-галогенометаллатах постпереходных элементов: от структурного разнообразия – к новым материалам для фотовольтаики.

Последняя часть доклада опирается на материалы, полученные в ИНХ СО РАН и в сотрудничестве со Сколковским институтом науки и технологий (Сколтех) с 2016 г. по настоящее время.

ИОННЫЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЕ ПАВ В ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Елохов А.М.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
Естественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, Пермь, Россия

elhalex@yandex.ru

Водорастворимые полимеры и поверхностно-активные вещества являются приемлемой альтернативой органическим растворителям в жидкостной экстракции, обладая рядом достоинств, таких как низкая токсичность и летучесть, высокая степень биоразлагаемости существенная гидрофильность формирующегося экстракта и возможность варьирования экстракционной способности за счет изменения строения поверхностно-активного вещества. Наибольшее распространение в практике экстракции получили оксиэтилированные неионные ПАВ, например оксиэтилированные октилфенолы (Triton series), оксиэтилированные нонилфенолы и моноалкилполиэтиленгликоли. Введение в структуру неионных ПАВ функциональных групп позволяет изменить их комплексообразующую способность, сохранив при этом общие закономерности высаливания действием неорганических солей.

В докладе рассмотрены основные направления использования двух технических оксиэтилированных ПАВ анионного оксифоса Б (бис(алкилполиокисэтилен)фосфата калия) и псевдокатионного ethomeen C/15 (оксиэтилированные третичные амины) в экстракции ионов металлов.

Первым рассмотренным направлением является экстракция в присутствии высаливателя – неорганической соли или кислоты. Установлено, что ethomeen C/15 не образует расслаивающихся смесей с неорганическими кислотами, вероятно вследствие протонирования аминогруппы, в то время как оксифос Б уже при комнатной температуре высаливается серной, хлородородной, хлорной и азотной кислотами. Закономерности высаливания оксиэтилированных ионных ПАВ неорганическими солями рассмотрены на примере ряда солей непереходных металлов (сульфатов, нитратов, галогенидов) и установлено, что лучшими высаливателями при комнатной температуре являются карбонаты и сульфаты, а при более высоких температурах – хлориды щелочных металлов и аммония.

Исследование экстракции показало, что оксифос Б в нейтральных и слабокислых способен концентрировать многозарядные ионы металлов по катионообменному механизму с образованием малорастворимых координационных соединений с анионом ПАВ, а в сильнокислых – в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов по анионообменному механизму с участием оксиэтиленовых фрагментов ПАВ. Вследствие того, что введение кислот приводит к гомогенизации расслаивающихся смесей на основе ethomeen C/15 возможно концентрирование ионов металлов только в виде комплексов с органическими реагентами.

Второе направление – использование смесей противоположно заряженных ионных ПАВ, расслаивание в которых является следствием образования ионного ассоциата. Увеличение размеров полярных групп молекул ПАВ за счет введения оксиэтиленовых фрагментов препятствует фазовому разделению, что позволяет получить стабильное расслаивание в широком температурно-концентрационном интервале. Визуально-политермическим методом изучена растворимость в системах оксифос Б – катамин АБ (хлорид алкилбензилдиметиламмония) – вода, оксифос Б – хлорид ethomeen C/15 – вода и методом изотермического титрования ethomeen C/15 – алкилбензолсульфокислота – вода.

В системе ethomeen C/15 – алкилбензолсульфокислота – вода не удалось изучить экстракция ионов металлов вследствие того, что образующийся ионный ассоциат склонен к осаждению. Исследование распределения ионов металлов в остальных системах показало, что определяющую роль в экстракционной способности смесей ПАВ играет бифункциональный реагент – оксифос Б, лишь для ряда ионов металлов наблюдается синергизм в экстракции галогенидных ацидокомплексов.

Таким образом, ионные оксиэтилированные ПАВ являются эффективными экстрагентами для ионов металлов в присутствии неорганических солей в качестве высаливателей или смесей с противоположно заряженными ПАВ.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Ефимов Н.Н., Новоторцев В.М.

Лаборатория Магнитных Материалов ИОНХ РАН

nnefimov@narod.ru

В настоящее время, исследование комплексов лантанидов вызывает интерес с точки зрения поиска новых эффективных молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs). Для таких соединений характерна способность сохранять в течение некоторого времени остаточную намагниченность при отключении внешнего магнитного поля, т.е. так называемая медленная магнитная релаксация [1]. Интерес к поиску и исследованию новых эффективных SMMs обусловлен потенциальной возможностью их использования в качестве альтернативы классическим магнитным материалам – например, как основы элементов магнитной памяти, записи и хранения информации, а также – логических элементов квантовых компьютеров [2].

К числу важнейших характеристик индивидуального молекулярного магнетика относятся величины энергетического барьера перемагничивания ($\Delta_{\text{eff/kB}}$) и времени наискорейшей релаксации (τ_0), характеризующие, соответственно, термодинамический и кинетические аспекты процесса релаксации намагниченности. Тем не менее, большинство современных исследований преимущественно ориентированы на увеличение высоты $\Delta_{\text{eff/kB}}$. Проведенные как теоретические [3], так и экспериментальные [4] исследования свидетельствуют об определяющем влиянии на SMM свойства конкретного комплекса геометрии координационного окружения центрального атома и, в большей степени, симметрии поля лигандов. В свою очередь, последняя определяется природой и взаимным расположением лигандов. Достаточно важной характеристикой конкретного SMM является также его устойчивость (в первую очередь, химическая и термическая), т.к. именно она определяет возможность дальнейшего практического использования этого соединения. Например, самые эффективные молекулярные магнетики [5-7], известные в настоящее время, хоть и демонстрируют впечатляющие характеристики SMM, являются химически неустойчивыми соединениями.

Таким образом, дальнейшее развитие подходов к направленному варьированию качественного и количественного состава координационного окружения для каждого

семейства координационных соединений – а также получение стабильных соединений – представляют несомненный интерес с точки зрения модификации их SMM свойств.

В докладе обсуждаются причины проявления координационными соединениями лантанидов свойств SMM. Приведен сравнительный обзор современного состояния исследований в области молекулярного магнетизма комплексов Ln. Обсуждается влияние на свойства SMM важнейших факторов, а именно природы Ln³⁺ и важнейших структурных особенностей (строение металлоостова, конфигурации координационного окружения).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 18-33-20155.*

- [1] *Sessoli R., Powell A.* Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 2328.
- [2] *Bartolomé J., Luis F., Fernández J. (Eds.)* Molecular Magnets Physics and Applications. — Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [3] *Rinehart J.D., Long J.R.* Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets // *Chem. Sci.* 2011. V. 2. P. 2078.
- [4] *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Ilyukhin A.B., Zh.V. Dobrokhotova, Novotortsev V.M.* Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 6199.
- [5] *Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C., Tong M.-L., Mansikkamäki A., Layfield R.A.* A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 11445.
- [6] *Goodwin C.A.P., Ortu F., Reta D., Chilton N.F., David P. Mills* Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium // *Nature.* 2017. V. 548. P. 439.
- [7] *Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C., Tong M.-L., Mansikkamäki A., Layfield R.A.* Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // *Science.* 2018. doi: 10.1126/science.aav0652.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

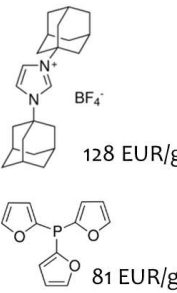
Кинжалов М. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

m.kinzhalov@spbu.ru

В последние десятилетия комплексы платиновых металлов с диаминокарбеновыми лигандами (NHC – N-гетероциклические карбены, ADC – ациклические диаминокарбены) занимают особое место в современной химии ввиду их повсеместного применения в катализе, дизайне светоизлучающих материалов и медицинской химии [1–3]. Широчайшее применение диаминокарбеновых комплексов, в первую очередь, связано с сильной донорной способностью диаминокарбенов и высокой стабильностью их комплексов. В сравнении с NHCs комплексами, ADC более высоко вариабельны и характеризуются более широким интервалом стерических и донорных свойств; кроме того они обладают высокой ротационной подвижностью, что позволяет им, в частности, адаптироваться к различным стадиям каталитического цикла [2, 3].

Ациклические диаминокарбеновые комплексы в катализе

<p>Современные коммерчески доступные лиганды по стоимости сопоставимы с платиновыми металлами</p>	<p>Успех металлокатализируемой трансформации органических молекул определяется не только выбранным металлом, но и способностью лиганда придать нужные свойства атому металла.</p>	<p>Снижение стоимости катализаторов может быть достигнуто их направленным дизайном с использованием рациональных синтетических путей.</p>
<p>Соли металлов PdCl₂: 60 EUR/g IrCl₃: 120 EUR/g</p>	<p><i>Принципиальная особенность</i> этого метода заключается в том, что для генерации диаминокарбенового лиганда используется атомно-эффективный подход, основанный на реакции металлопромотируемого сочетания координированных изоцианидов с NH-нуклеофилами.</p>	
<p>Лиганды</p>  <p>128 EUR/g 81 EUR/g</p>	<p style="text-align: center;">Nucleophile</p> $[M]-C \equiv N-R \xrightarrow{\text{e.g. } R^1R^2NH} [M]-C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N-R \\ \diagup \\ \diagdown NR^1R^2 \end{matrix}$	
<p>Металлоцентр, электрофильно активирующий изоцианид, как правило, поздний переходный металл в высокой степени окисления (Pt^{II}, Pd^{II}, Au^{III})</p>	<p>Сильный нуклеофил. Хорошо изучено только для простых NH-нуклеофилов (аминов). Реакции с полинуклеофилами приводят к более сложным структурам.</p>	<p>Тонкая настройка электронных и стерических свойств M-ADCs комплексов, используя соответствующую пару изоцианид / нуклеофил.</p>

В докладе будут детально проанализированы особенности структуры диаминокарбенов и их комплексов с платиновыми металлами, выделены общие черты и различия между циклическими и ациклическими аналогами. Будут обсуждены пути синтеза и способы управления структурой диаминокарбеновых комплексов за счет нековалентных взаимодействий [4–6]. Будет приведены примеры эффективных каталитических систем для реакции кросс-сочетания и гидросилилирования на основе комплексов платиновых металлов с диаминокарбеновыми лигандами и проанализировано влияние структуры, геометрической изомерии, лигандного окружения на каталитическую активность [7–9].

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (18-33-20073 мол_а_вед) и Совета по грантам Президента РФ (МК-4457.2018.3) и проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

- [1] Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F. // Nature. 2014. V. 510. P. 485–496.
- [2] Slaughter L.M. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1802–1816.
- [3] Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2029–2056.
- [4] Mikherdov A. S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14129–14137.
- [5] Kinzhalov M. A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785–12789
- [6] Mikherdov A. S. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 6722–6733.
- [7] Kinzhalov M. A. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 5212–5223.
- [8] Valishina E. A. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014, V. 395. P. 162–171
- [9] Timofeeva S. A. et al. // J. Catal. 2015. V. 329. P. 449–456.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Коморников В.А., Гребенев В.В., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б., Макарова И.П.,
Селезнева Е.В.*

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Перспективными для разработки топливных элементов на водороде (водородная энергетика) материалами являются соединения семейства с общей формулой $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M=K, Rb, Cs, NH_4$; $XO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4$). Одним из уникальных свойств кристаллов этого семейства, названного суперпротониками, является аномально высокая протонная проводимость при относительно невысокой температуре, проявляющаяся в следствие фазового перехода. Причем суперпротонная проводимость в них связана только со структурными особенностями данных соединений и не зависит от влажности, дефектов реальной структуры или влияния легирующих добавок.

Технологически важным является вопрос о получении и исследовании новых кристаллов, структурной обусловленности их уникальных свойств, возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонной фазы.

Для получения новых соединений семейства $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ были изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной водно-солевой системе $CsOH - H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O$. В этой системе разграничены области кристаллизации различных сульфатов и фосфатов цезия; определены условия воспроизводимого получения сложных гидросульфатфосфатов цезия составов $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ и $Cs_6(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$.

Для дальнейшей модификации свойств полученных кристаллов-суперпротоников методом катионного замещения были изучены фазовые равновесия в еще одной четырехкомпонентной водно-солевой системе $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$. В этом случае, помимо областей кристаллизации исходных компонентов были выявлены и впервые получены соединения $NH_4Cs_3(HSO_4)_3(H_2PO_4)$, $NH_4Cs(HSO_4)(H_2PO_4)$ и твердые растворы на основе этих фаз.

Еще одной нетривиальной технической задачей является применение кристаллов-суперпротоников в виде тонкой мембраны водородно-воздушного топливного элемента. Решение этой задачи было достигнуто применением специальной методики препаративного синтеза композитных материалов.

Были получены композиционные материалы $x\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)-(1-x)\text{AlPO}_4$; $x\text{Cs}_6(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4-(1-x)\text{AlPO}_4$ в широком интервале составов. Особенностью применяемого при синтезе подхода является образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки *в одном объеме*. Применение данной методики на макроуровне позволяет получать упомянутые материалы в виде сравнительно тонких прозрачных пленок с заданной геометрией и регулируемыми механическими свойствами (прочность, эластичность, прозрачность и т.д.).

При этом на микроуровне применение такого подхода приводит к получению материалов с большей плотностью и большей площадью межфазной границы (в сравнении с протонпроводящими композиционными материалами на оксидных добавках типа $x\text{M}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2} - (1-x)\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{XO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4$)). Эта особенность реализована за счет заполнения пространства между образующимися в первую очередь кристаллитами проводящей фазы в значительной степени аморфной фазой полиалюмофосфата (условно - AlPO_4).

Сравнительный анализ температурной зависимости проводимости для исследуемых материалов выявил повышенные в сравнении с однофазным кристаллом-суперпротоником показатели, при этом за счет собственной проводимости полиалюмофосфатной добавки происходит снижение энергии активации проводимости.

Для проведения испытаний функциональных возможностей синтезированных композитных материалов была спроектирована и создана оригинальная водородно-воздушная топливная ячейка. Проведенные испытания выявили принципиальную применимость как самих композиционных материалов так и методики их получения для водородной энергетики.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № [18-32-20050](#). В работе использовано оборудование ЦКП ИК РАН
(Минобрнауки, проект RFMEFI62114X0005).*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛАНАРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Т.Л.¹, Мокрушин А.С.¹, Горобцов Ф.Ю.¹,
Иванова В.М.^{1,2}, Нагорнов И.А.^{1,3}, Фисенко Н.А.^{1,3}, Власов И.С.⁴, Волков И.А.⁴,
Ким В.П.⁵, Ткачёв С.В.⁵, Губин С.П.^{5,6}, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹*

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

²МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ), Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия

⁵ООО «АкКо Лаб»

⁶Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

Как известно, тонкоплёночные оксидные структуры применяются в очень широком спектре областей науки и техники – электроника, оптика, сенсорика, энергетика, медицина и др. При этом эффективность устройств, в состав которых входят данные функциональные планарные материалы, принципиальным образом зависит от технологии их формирования. Так, одним из наиболее динамично развивающихся подходов получения тонкоплёночных наноструктур сложной геометрии являются аддитивные технологии и, в частности, печатные технологии высокого разрешения (трафаретная, плоттерная, микроплоттерная, струйная, аэрозольная печать и т.п.), позволяющие формировать указанные материалы с воспроизводимой структурой и, соответственно, функциональными характеристиками на поверхностях большой площади. Тем не менее, наряду с преимуществами данных методов перед учёными и инженерами всего мира при попытке получить тонкоплёночный материал сложного химического состава или сложной геометрии постоянно возникают сложности, связанные с отсутствием соответствующих «чернил». В связи с этим, в своём докладе мы расскажем о современных тенденциях в области получения планарных функциональных наноструктур с помощью печатных технологий с использованием чернил различного типа – паст, дисперсий наночастиц и растворов разнообразных прекурсоров, в частности гидролитически активных гетеролигандных комплексов класса алкоксо-β-дикетонатов

металлов [1, 2], синтез и применение которых активно развивается в лаборатории химии лёгких элементов ИОНХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-20248 - в части получения тонкоплёночных структур на основе MnO_2 и SnO_2 ; проект №18-03-00992 - в части формирования планарных материалов в системе TiO_2 - ZrO_2).

[1] *Simonenko N.P.* Production of 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.

[2] *Simonenko E.P.* Ink-jet printing of a TiO_2 -10% ZrO_2 thin film for oxygen detection using a solution of metal alkoxyacetylacetonates // Thin Solid Films. 2019. V. 670. PP. 46-53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНЦЕПЦИИ ИЗОЛОБАЛЬНОСТИ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Шаповалов С.С.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

schss@yandex.ru

Понятие изолобальной аналогии, введенное Р. Хоффманом, позволяет предсказать строение и свойства металлоорганических соединений, используя фрагменты органических и неорганических молекул.

Для создания биядерных гетерометаллических комплексов можно использовать изолобальные металлофрагменты $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{dppe})$, $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_2$ и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NHC})$ (dppe – бис(дифенилфосфин)этан, NHC – диметилимидазолий-2-илиден) в сочетании с группами SnCl_3 или ML_nXR ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, $\text{ML}_n = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2, \text{W}(\text{CO})_5, \text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ и др.)

Биядерные комплексы, содержащие три тиолатых, галогенидных или карбоксилатных мостика (X) могут быть получены на основе двух стратегий:

- 1) сочетание димерных комплексов $(\text{ML}_n\text{X}_2)_2$ и нейтрального $\text{M}'\text{L}_n\text{X}$ с двумя легкоудаляемыми лигандами
- 2) сочетание анионных $[\text{ML}_n\text{X}_3]^-$ и катионных $[\text{ML}_n]^+$ комплексов.

Данные подходы позволяют получать широкий ряд гетерометаллических соединений-предшественников гетерогенных катализаторов.

[1] Hoffmann R. Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry// Angew. Chem. Int. Ed. 1982. Т. 21. №. 10. С. 711.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

СОСТАВА $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{BO}_3$ (А - Ca^{2+} и Sr^{2+} , В - Ni^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+}).

Адршина Е.А.¹, Стрельниковой С.С.¹, Анохин А.С.¹.

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова (ИМЕТ РАН),

Москва, Россия

elena-adrshina@mail.ru

Функциональными называют керамические материалы, характеризующиеся ярко выраженным свойством и предназначенные для создания специализированных изделий и устройств. Как правило, это материалы с особыми физическими свойствами: электрическими, магнитными, тепловыми, оптическими, пьезоэлектрическими и другими свойствами. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы фотоэлектрические, пьезоэлектрические и другие.

Вышеперечисленными свойствами, обладают материалы на основе перовскитоподобных оксидов LaMO_3 (где М – Ni, Fe, Co).

Последние двадцать лет научный интерес к функциональным керамическим материалам, имеющим структуру перовскита ABO_3 постоянно возрастает. Перспективность керамики обусловлена исключительным многообразием ее свойств по сравнению с другими типами материалов: доступностью сырья, низкой энергоемкостью технологий, долговечностью керамических конструкций в агрессивных средах. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия.

В данной работе получали активные к спеканию порошки со структурой перовскита различного состава $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{BO}_3$ (А - Ca^{2+} и Sr^{2+} , В - Ni^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+}). Перовскитоподобные материалы синтезировали, используя один из вариантов золь-гель метода. В качестве полимера – гелеобразователя использовали поливинилпирролидон (ПВП). В качестве исходных веществ использовали оксиды соответствующих металлов, азотную кислоту, а также кристаллогидраты нитратов металлов, которые растворяли в дистиллированной воде с учетом потерь при прокаливании. Полученный раствор нагревали до 80°C и, перемешивая,

добавляли гелеобразователь ПВП. Сушка гелей проводили в СВЧ-установке и получали ксерогель, который затем обжигали при температуре 850°C с выдержкой 1 час при конечной температуре. Прессование образцов производили при давлении 250 МПа, используя в качестве временной технологической связки гелеобразователь – поливинилпирролидон (ПВП) 2,5 масс. %. Полученные образцы размером 10×3 мм диски обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1300°C, 1400°C, 1500°C с выдержкой при максимальной температуре 3 ч. Охлаждение образцов проводили по мере остывания печи до комнатной температуры. В работе были получены порошки состава: $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LCF), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ (LCC), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ (LCN) и $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ (LSN), LaFeO_3 (LFO), LaCoO_3 (LCO), LaNiO_3 (LNO).

Керамические свойства для образцов размером 10×3 мм, обожжённых при температуре 1300°C, 1400°C, 1500°C, представлены в табл.1.

Таблица 1. Керамические свойства материалов

Состав	Открытая пористость P ₀ , %			Кажущаяся плотность ρ, г/см ³			Водопоглощение W, %		
	1300°C	1400°C	1500°C	1300°C	1400°C	1500°C	1300°C	1400°C	1500°C
LSC	17,01	7,53	5,81	5,63	6,09	4,81	2,26	0,93	1,54
LCN	17,49	5,60	3,46	5,31	5,96	5,54	2,46	0,70	0,47
LCF	3,56	1,44	48,12	3,92	4,21	2,60	0,69	0,26	13,86
LCC	10,59	7,05	30,41	5,86	6,17	7,98	1,35	0,86	2,97
LNO	31,54	14,69	0,86	4,82	5,88	6,75	4,92	1,87	0,09
LSN	18,59	6,52	0,72	5,44	6,09	6,47	2,26	0,80	0,08
LCO	17,52	6,06	3,66	5,73	5,89	5,22	2,94	0,76	0,52
LSF	31,21	0,83	7,96	4,32	5,83	4,14	5,42	0,11	1,44
LFO	23,32	10,33	28,57	4,98	5,81	4,66	3,51	1,33	4,61

В ходе эксперимента установлено, что независимо от состава при повышении температуры спекания порошков с 1300°C до 1400°C наблюдается улучшение свойств керамики на их основе. Так для всех составов плотность увеличивается, а открытая пористость и водопоглощение уменьшается.

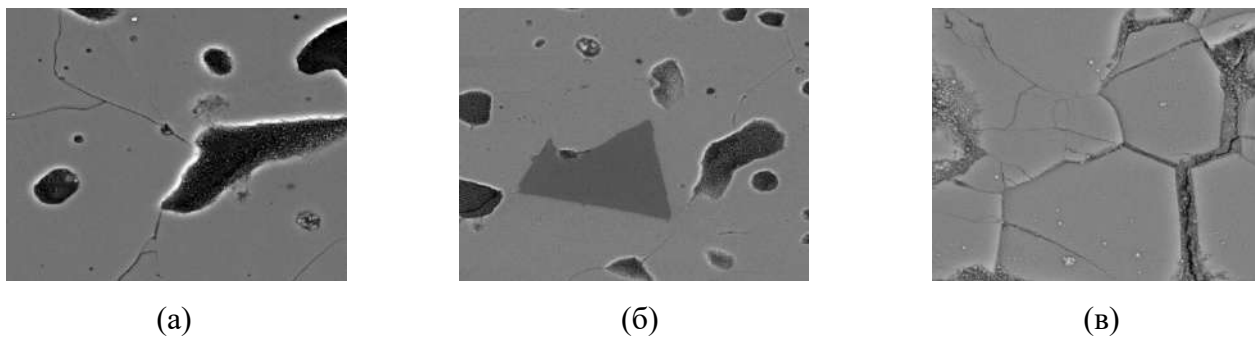


Рис. 1. Микроструктура керамики состава LaNiO_3 (а), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ (б), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_3$ (в)

Дальнейшее повышение температуры обжига с 1400°C до 1500°C существенно влияет на свойства керамики. Кроме того, наблюдается и влияние состава порошков. Только для керамики на основе порошков никелата лантана в том числе и легированного а А – позиции кальцием и стронцием, наблюдается ранее описанное изменение свойств. Для других составов объяснение изменения свойств требует дополнительных исследований.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ФТОРИДОВ ИЗ РАСПЛАВА NaNO_3

Александров А.А.¹, Маякова М.Н.², Фёдоров П.П.^{1,2}

¹РТУ – МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва,
Россия

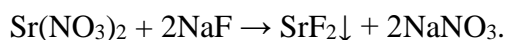
²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

alexandrov1996@yandex.ru

Фториды – объект огромного интереса, благодаря проявляемым ими свойствам они находят применение в различных областях науки и техники. Существует несколько вариантов получения микро- и наноразмерных порошков фторидов. Методика синтеза из расплава нитрата натрия является перспективной для получения порошков фторидов микронных и нано- размеров. Область устойчивости расплава NaNO_3 позволяет проводить синтезы в безводной среде, исключаящей пиролиз в температурном интервале 300 – 500 °С.

Одно из первых исследований по изучению взаимодействия нитратов редкоземельных элементов в расплаве нитрата натрия с фторидом натрия было проведено группой Л.Р. Бачановой [1]. В работе [2] приведены результаты по получению NaRF_4 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Y}$) и порошков индивидуальных CaF_2 , SrF_2 .

Целью настоящей работы было изучение фазообразования в системах $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2$, $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$, $\text{NaF} - \text{LaF}_3$. В качестве исходных веществ использовали нитраты ЩЗЭ и РЗЭ, а NaF в качестве фторирующего агента. Типичное уравнение реакции:



Фазовый состав и морфологию образцов исследовали методами РФА (Bruker D8 Advanced с $\text{CuK}\alpha$ излучением) и СЭМ (Carl Zeiss NVision 40) с приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа (Oxford Instruments X-MAX).

В ходе работы был синтезирован ряд образцов бинарной смеси фторидов кальция и стронция в расчётном соотношении компонентов 1:1. Температурный диапазон проведения процесса 300 – 500 °С. Время выдержки варьировалось от часа до суток. Результаты настоящей работы не подтверждают распад твёрдого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ [3], а свидетельствуют об образовании промежуточных фаз. На микрофотографиях, сделанных на СЭМ, частицы фазы на основе SrF_2 имеют огранку, в отличие от фазы на основе CaF_2 .

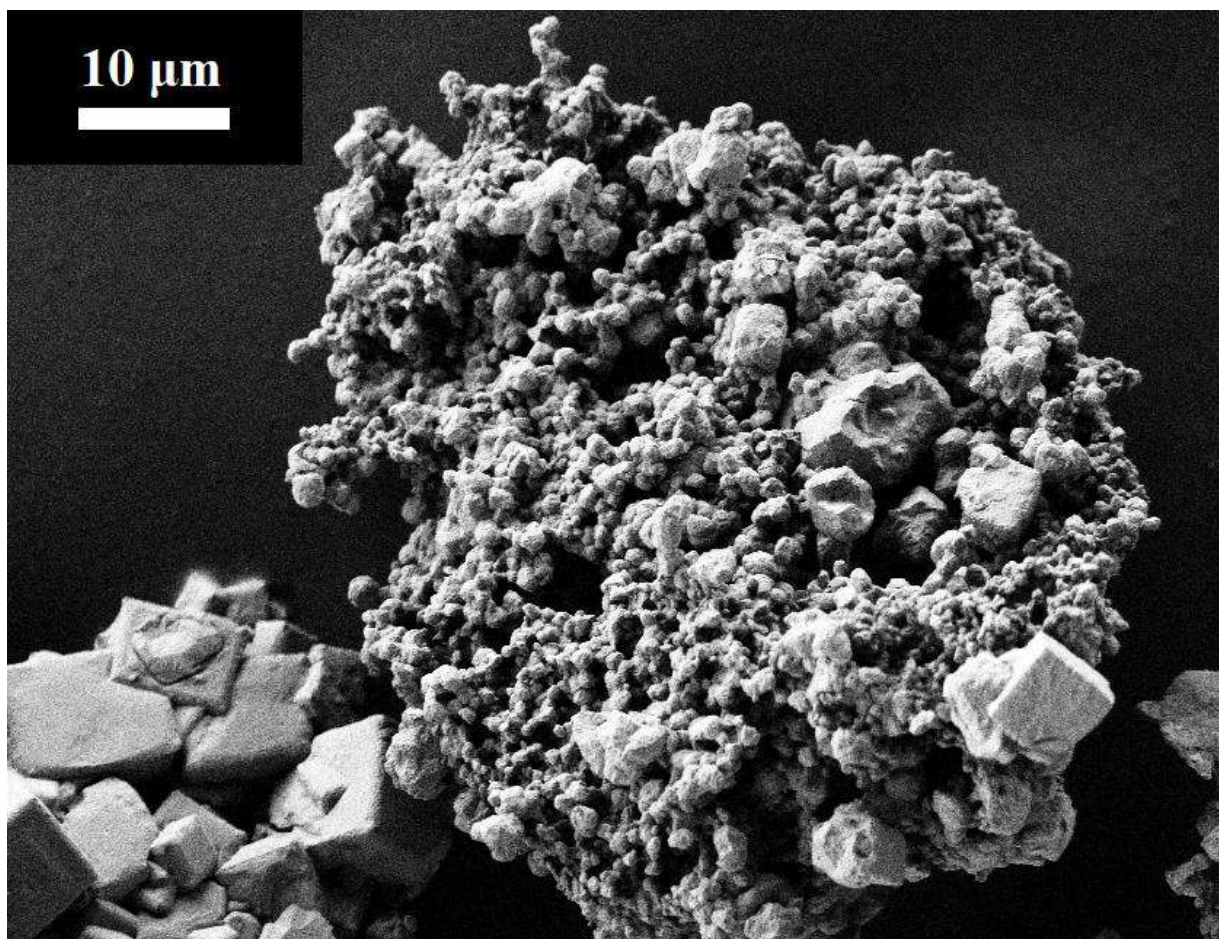


Рис 1. Микрофотография образца $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$.

В системе $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$ при $300\text{ }^\circ\text{C}$ ширина области твёрдого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ менее 10 мол. % ($x < 0.1$). При более высокой температуре появляется фаза NaLaF_4 .

Для уточнения условий существования фазы NaLaF_4 , в системе $\text{NaF} - \text{LaF}_3$ была выявлена температура распада фазы NaLaF_4 в расплаве NaNO_3 .

[1] Бацанова Л.Р., Куприянова А.К., Дорошенко В.И., Неорганические материалы, 1971, том 7, №10, с. 1876-1877.

[2] Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., et al. The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides. Inorganics, 2018, 6, 38.

[3] Федоров П.П. Фазовые равновесия в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$. 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора», Москва, 22-26 октября 2012, Тезисы Р-56.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГАЛЛУАЗИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Аликина Ю.А., Калашиникова Т.А., Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

morozowa_u_a@mail.ru

В настоящее время неуклонно растет интерес к соединениям с нанотубулярной и слоистой морфологиями. Особенности строения обуславливают наличие у таких структур различных свойств – электронных, сорбционных, механических, что позволяет успешно применять их в катализе, электронике, адресной доставке лекарств, а также в качестве нанореакторов [1-3].

Галлуазит - глинистый слоистый природный минерал из группы каолина, каолиновой подгрупп. После открытия природного галлуазита ученые заинтересовались данным алюмосиликатом. В первую очередь, благодаря его чрезвычайному сходству с каолинитом. При их изучении были выявлены различия данных минералов, что не только дало продвижение в научном плане, но и открыло множество отраслей использования галлуазита. Например, важным этапом было открытие различной его морфологии. В особенности, трубчатой формы, которую ученые предложили использовать как нанореактор, снабжая его абсолютно различными веществами, начиная с адсорбции и заканчивая лечением опухолей. Наибольшее применение нашел трубчатый галлуазит из-за своих уникальных свойств, а именно бивалентной способности. Однако данный однофазный минерал до сих пор не получен синтетическим путем. В то же время другие морфологии галлуазита вообще не нашли своего применения, и также не были синтезированы в лабораторных условиях.

Целью представляемого исследования является разработка методики синтеза соединений со структурой галлуазита различной морфологии (трубчатой, сферической), изучение их свойств и проведение сравнительной характеристики.

В ходе выполнения данной работы была изучена кинетика кристаллизации и превращения наночастиц галлуазита с различной морфологией в гидротермальных условиях состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$. Установлено, что алюмосиликаты со структурой галлуазита могут быть получены в ходе гидротермальной обработки алюмосиликатных гелей при

температурах от 200 до 420°C. При этом в диапазоне температур от 200 до 250°C – кристаллизуется галлуазит со сферической морфологией и с размерами частиц 200-300 нм.

Образцы такой морфологии характеризуются значениями удельной поверхности в диапазоне от 350 до 470 м²/г и равновесной сорбционной емкостью по отношению к красителю метиленовому голубому в диапазоне 90-100 мг/г. При этом полученные значения в ряде случаев превышают значения сорбционной емкости для активированного угля (90 мг/г), полученных в тех условиях обработки, а также значения сорбционной емкости природного нанотрубчатого галлуазита (40 мг/г). Повышение температуры гидротермальной обработки способствует появлению галлуазита с нанотрубчатой морфологией за счет постепенного скручивания слоев сферических частиц. Повышение температуры до 350°C приводит к полному переходу сферической формы галлуазита в трубчатую. Полученный результат открывает широкие возможности для направленного синтеза галлуазита с заданной морфологией и характеристиками.

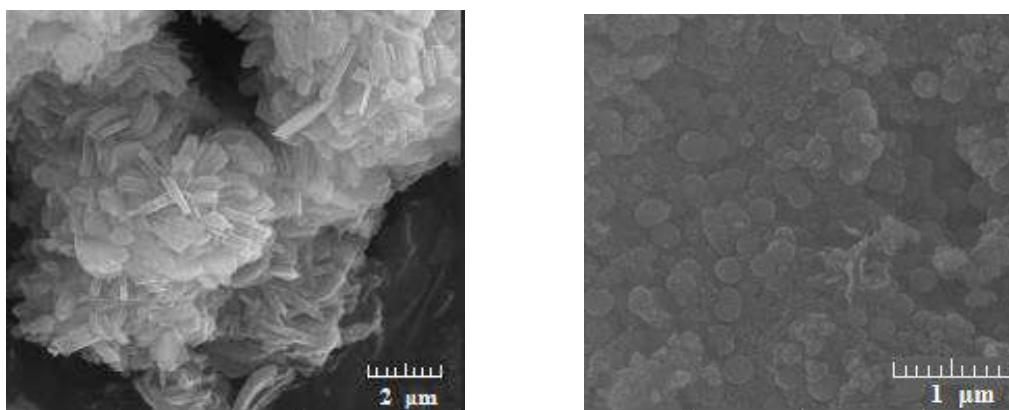


Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии: слева - нанотрубчатый галлуазит, справа - сферический галлуазит

- [1] F.Ohashi, S. Tomura. Characterization of synthetic imogolite nanotubes as gas storage// Journal of Materials Science.2004.V.39.P.1799-1801.
- [2] Yu. Lvov et al. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds//Advanced materials.2016.V.28.P.1227.
- [3] Э. В. Рожина, А.А. Данилушкина, Е.А. Науменко, Ю.М. Львов, Р. Ф. Фахруллин. Нанотрубки галлуазита – перспективный биосовместимый материал для «умных» композитов с инкапсуляцией биологически активных веществ//Гены и клетки.2014.Т.9.№3. С.25-28.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-03-00156

СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ ИТРИЯ В СИСТЕМЕ МОНО-2--ЭТИЛГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (P507) – ISOPAR-L

Амбул Е.В., Дорожко В.А., Афонин М.А.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

dorozhko.ti@gmail.com

В работе [1] представлена термодинамическая модель экстракции иттрия экстрагентом на основе P507 (H_2A_2). В основу модели легло предположение о преимущественном образовании в органической фазе комплекса иттрия с экстрагентом состава $[Y(HA_2)_3]$. Однако, при экстракции из концентрированных растворов (> 1 моль/дм³) хлорида иттрия, наблюдается существование комплексов другого состава.

Насыщенный иттрием экстрагент получали интенсивным перемешиванием в течение 30 минут, раствора хлорида иттрия концентрацией 2,35 моль/дм³ с 0,362 моль/дм³ раствором P507 в изопаре-л. Образцы для измерений физико-химических свойств приготовлены разбавлением экстрагента, насыщенного иттрием, определенным количеством экстрагента в натриевой форме.

При помощи автоматического моста-измерителя импеданса и передачи ВЧ “TESLA BM-538” измерили импеданс ячейки, заполненной экстрагентом с переменной концентрацией иттрия в диапазоне 0,5 – 110 МГц. Результаты вычисления диэлектрической проницаемости (ДП) и измерения сопротивления раствора, полученные при частоте 10 МГц, представлены на рисунке 1.

Значение ДП чистого разбавителя (isopar-l) – 1,78. Первая точка соответствует натриевой форме экстрагента. Введение полярных молекул соли $NaHA_2$ в разбавитель приводит к

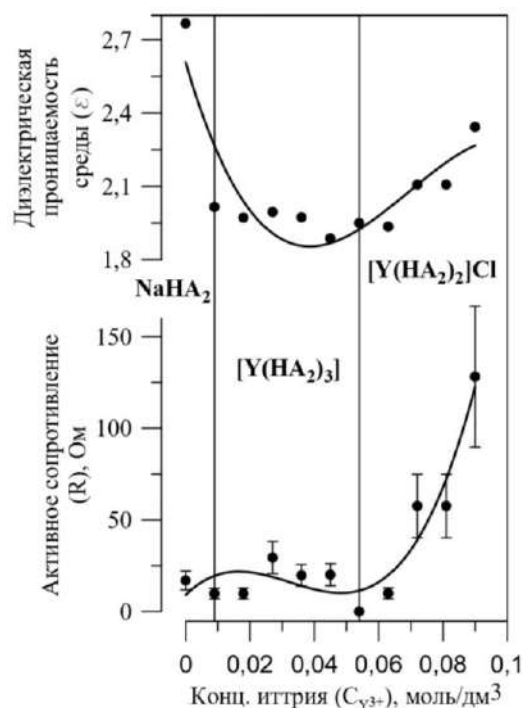


Рисунок 1 – диэлектрические характеристики системы с Y^{3+} .

увеличению ДП среды за счет появления в ней полярных молекул. Введение иттрия уменьшает ДП до значения, характерного для чистого разбавителя, что свидетельствует о разрушении всех полярных молекул при начале образовании комплекса $Y(NA_2)_3$. При соотношении $Y:NA > 1:6$ ($> 0,06$ моль/дм³ иттрия в экстрагенте), происходит увеличение ДП вследствие образования полярного комплекса с меньшим, чем 3, сольватным числом, например $[Y(NA_2)_2]Cl$. Монотонное увеличение активной составляющей импеданса R системы указывает на увеличение доли ковалентной связи иттрия с экстрагентом, подтвержденное ИК-спектроскопическими измерениями. Результаты исследования растворов на ИК-спектрометре IRTracer-100 представлены на рисунке 2.

Смещение пика 1150 см^{-1} в длинноволновую область и появление пиков 1250 см^{-1} и 1380 см^{-1} при насыщении экстрагента иттрием свыше $0,054$ моль/дм³, свидетельствует о переходе спаренных электронов фосфорильного кислорода на $4d$ -орбиталь иттрия, тем самым образуя новую ковалентную связь $P=O-Y$, которая повышает прочность комплекса $[Y(NA_2)_2]Cl$.

Совокупность данных ЯМР (^{31}P), ИК-спектроскопических и диэлектрических измерений использована при построении математической модели экстракции иттрия, предназначенной для расчета экстракционного каскада переработки концентрата среднетяжелой группы редкоземельных металлов АО «Апатит».

[1] Дорожко В.А., Афонин М.А. Термодинамическая модель экстракции иттрия в системе $YCl_3 - NaCl - H_2O - \text{моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) - ТБФ} - \text{изопар-л}$ // 3-я Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование»: Сборник тезисов докладов / Отв. редакторы Е.Г. Поляков и С.В. Жуков — СПб, 2018.— 335 с. — С. 198-202.

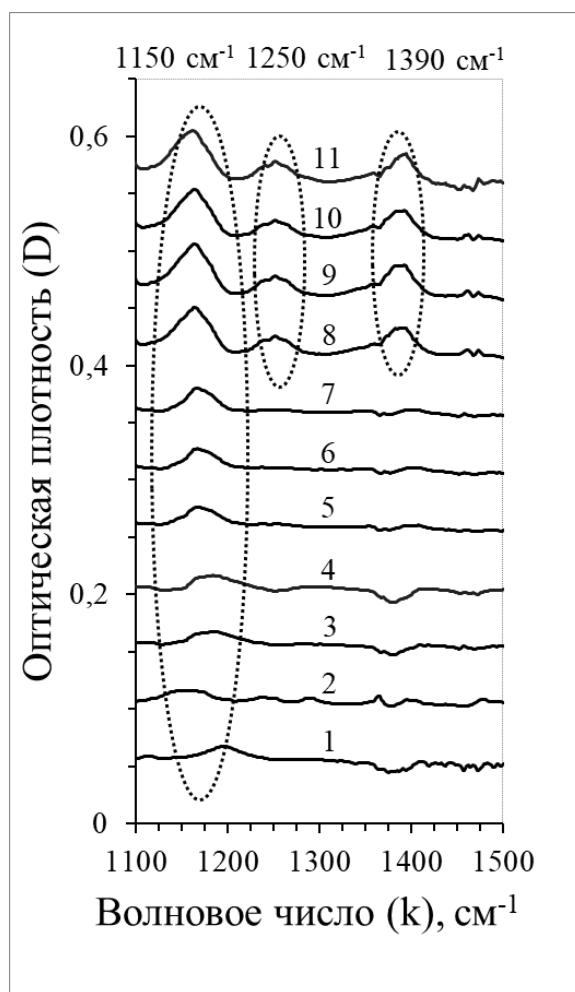


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения системы с Y^{3+}
(Концентрация иттрия в системе: 1 – 0 моль/дм³, 2-11 – от $0,009$ моль/дм³ до $0,09$ моль/дм³)

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ В ЗАМКНУТОМ КОНТУРЕ: ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ И СИСТЕМЫ РЕЦИКЛА

Апостолов А.Г.¹, Костянян А.Е.², Мартынова М.М.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²ИОНХ РАН – Лаборатория аналитической химии и методов разделения

apostolov_apostol@abv.bg

Процесс экстракционно-хроматографического разделения смесей основан на принципах жидкость-жидкостной хроматографии. В отечественных и зарубежных публикациях ее называют по-разному: жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой, жидкостная хроматография без твердого носителя, противоточная хроматография (counter-current chromatography), центробежная распределительная хроматография (centrifugal partition chromatography).

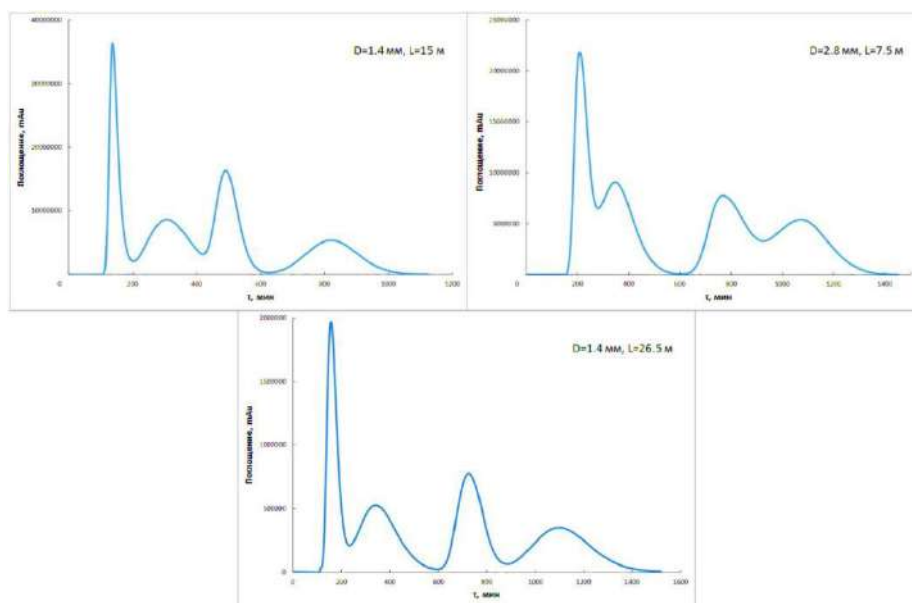
Разделение смесей проводится на многоступенчатой установке, выполненной в виде четырех последовательно соединенных колонн с перфорированными тарелками. Каждая колонна состоит из 26 ячеек (ступеней). Подлежащая разделению смесь компонентов в форме раствора, в подвижной фазе, в течение определенного времени с заданным расходом (скоростью) вводится в первую ячейку первой колонны. Процесс проводится по схеме замкнутого контура: последняя ячейка последней колонны через систему рецикла (соединительные трубки, насос, клапаны) соединена с первой ячейкой первой колонны.

Эксперименты проводились следующим образом: В условиях открытого контура колонны заполнялись (легкой) неподвижной фазой. Потом через колонны, с помощью насоса-дозатора в дискретном режиме прокачивалась (тяжелая) подвижная фаза до достижения гидродинамического равновесия (прекращения уноса легкой фазы с тяжелой фазой). После этого вместо тяжелой фазы в течение заданного времени в установку с той же скоростью подавался раствор компонентов в тяжелой фазе. После завершения загрузки разделяемой смеси контур замыкается, и в нем с помощью насоса-дозатора с той же скоростью проводилась циркуляция тяжелой фазы. Изменение концентрации компонентов на выходе из последней колонны непрерывно фиксировалось фотометрическим детектором, соединенным с компьютером.

Для исследования использовали смесь фармацевтических продуктов – кофеин и кумарин и двухфазную систему гексан-изопропанол-вода в эквивалентном объёмном соотношении (1:1:1).

Основываясь на ранее разработанной математической модели [1], проведен теоретический анализ влияния режимных и конструктивных параметров на эффективность процесса разделения. Показано, что путем изменения параметров линии рецикла (повышение объема, уменьшение диаметра и увеличение длины соединительных трубок) можно существенно повысить эффективность разделения (рис. 1). Установлено приемлемое согласие результатов теоретического анализа процесса с результатами экспериментов.

Рис. 1. Зависимость эффективности разделения от длины и диаметра линии рецикла



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00081 мол_а).

Литература

[1] А.Е. Kostanyan, Modeling of preparative closed-loop recycling liquid-liquid chromatography with specified duration of sample loading // J. Chromatogr. A 1471 (2016) 94–101.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ТИОЦИАНАТА ДИСПРОЗИЯ С S-ТРИАЗИНОМ

Бабешкин К.А., Петросяну С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н.

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

bkonstantan@yandex.ru

Наиболее перспективными для создания эффективных молекулярных магнетиков являются комплексы f -элементов. Уникальность магнитных свойств ионов лантанидов, обусловленная внутренней природой f -орбиталей [1], определяет перспективы их использования в направленном конструировании систем с интересными магнитными свойствами. В свою очередь, известная бистабильность основного состояния Dy^{3+} ($4f^9$) в сочетании со значительной магнитной анизотропией этого иона обуславливают наиболее вероятное (среди всех Ln^{3+}) проявление свойств SMM координационными соединениями именно этого лантанида.

В настоящей работе изучено взаимодействие $Dy(NCS)_3 \cdot 6H_2O$ с 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазином (Tptz) в MeOH, MeCN, H_2O , которое приводит к образованию мооядерных нейтральных и ионных тиоцианатных комплексов с тридентатным лигандом Tptz - $[Dy(H_2O)(MeOH)(Tptz)(NCS)_3] \cdot Tptz$ (1), $[Dy(Tptz)_2(NCS)_3] \cdot MeCN$ (2) и $[Dy(H_2O)_3(Tptz)(NCS)_2] \cdot NCS \cdot Tptz \cdot 1.5H_2O \cdot 1.25MeOH$ (3), соответственно. Структурные особенности полученных соединений определены с привлечением данных РФА, ИК спектроскопии и термоаналитических методов (ТГ и ДСК).

Магнитные свойства соединений **2** и **3** исследовали в диапазоне температур 2-300 К в магнитном поле 5000 Э. Значения величин χT при температуре 300 К, для комплексов **2** и **3** равны 13.81 и 14.16 $cm^3K/моль$ соответственно, что хорошо согласуется с теоретической величиной 14.17 $cm^3K/моль$. При понижении температуры до 100 К значения χT уменьшаются незначительно, а при дальнейшем охлаждении – все более заметно, достигая при 2 К минимальных значений 6.97 и 6.77 $cm^3K/моль$ для **2** и **3**, соответственно. Подобный ход зависимостей типичен для комплексов Dy [2]. Магнитное поведение **2** и **3** определяется исключительно природой иона Dy^{3+} .

С целью установления наличия у полученных комплексов свойств молекулярных магнетиков (SMM), было проведено исследование магнитного поведения **2** и **3** в переменных магнитных полях. В нулевом магнитном поле на зависимостях $\chi''(\nu)$ комплексов **2** и **3**

наблюдался лишь рост без максимумов. С целью минимизации влияния эффекта квантового туннелирования, и, соответственно, увеличения времени релаксации, для комплексов **2** и **3** были получены зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от температуры в оптимальном внешнем магнитном поле $H_{DC} = 1000$ Э.

Для определения параметров релаксационных процессов в комплексах **2** и **3** проводили аппроксимацию зависимости $\tau(T^{-1})$. Наилучшее приближение экспериментальных данных и теоретической кривой во всем температурном интервале (2-3.6 К) были получены для суммы прямого механизма релаксации и механизма релаксации Орбаха:

$$\tau^{-1} = A_{\text{direct}} \cdot H^n \cdot T + \tau_0^{-1} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T),$$

Полученные в результате аппроксимации значения параметров для комплекса **2** оказались равны: $A_{\text{direct}} = 9.7 \cdot 10^{-10} \text{ с} \cdot \text{К}^{-1} \text{Э}^{-n}$, $n = 4$, $\tau_0 = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, $\Delta E/k_B = 20 \text{ К}$. Для комплекса **3** параметры наилучшего приближения: $A_{\text{direct}} = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ с} \cdot \text{К}^{-1} \text{Э}^{-n}$, $n = 4$, $\tau_0 = 5.9 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, $\Delta E/k_B = 19 \text{ К}$.

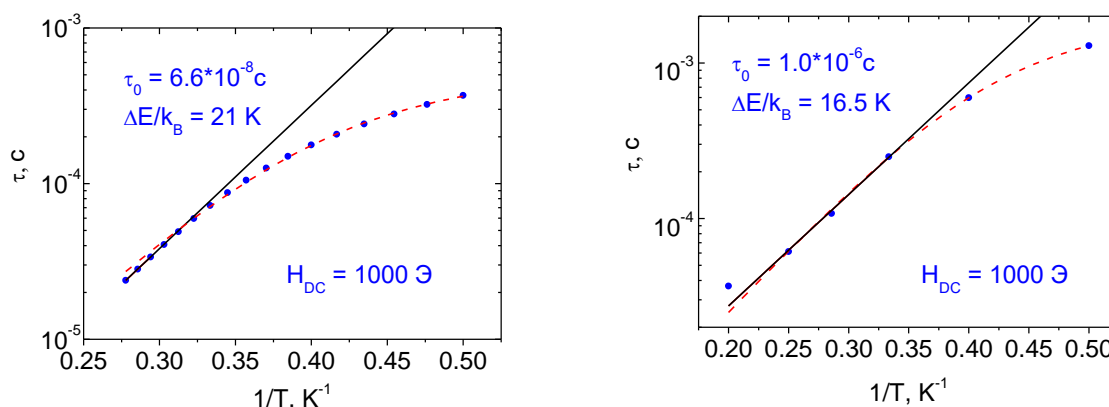


Рис. 1. Зависимости времени релаксации комплексов **2** (слева) и **3** (справа) в магнитном поле напряженностью $H = 1000$ Э от обратной температуры. Сплошная линия – аппроксимация высокотемпературного участка уравнением з. Аррениуса; пунктирная линия – аппроксимация с использованием суммы прямого и орбаховского механизмов релаксации.

Таким образом, комплексы **2** и **3** являются представителями так называемых field-induced SMMs, т.е. демонстрируют существенно замедленную релаксацию намагниченности при приложении постоянных магнитных полей. Кроме того, известные результаты исследования подобных комплексов как SMM свидетельствуют об отрицательном влиянии увеличения дентатности добавочного лиганда на параметры соответствующих процесса медленной магнитной релаксации.

[1]. Huang Ch., Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Singapore, 2010.

[2]. Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. I. 29 P. 3561.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10407).

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$ С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Бажина Е.С.¹, Александров Г.Г.¹, Кискин М.А.¹, Корлюков А.А.², Бабешкин К.А.¹,
Ефимов Н.Н.¹, Сидоров А.А.¹, Ерёмченко И.Л.^{1,2}*

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

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

evgenia-VO@mail.ru

Конструирование гетерометаллических d-f соединений является одним из интенсивно развивающихся направлений координационной химии благодаря возможности создания новых магнитных и люминесцентных материалов. Удобным синтетическим подходом к получению таких соединений является использование устойчивых комплексов 3d-элементов, содержащих свободные для координации функциональные группы, способные связывать эти «блоки» с ионами 4f-металлов.

Как было показано ранее, бисхелатные дианионы $[\text{M}(\text{R}_2\text{mal})_2]^{2-}$ ($\text{R}_2\text{mal}^{2-}$ = дианион замещенной малоновой кислоты) могут служить «блоками» для конструирования гетерометаллических структур с атомами металлов различной природы [1, 2]. В настоящей работе продемонстрирована возможность связывания дианионных блоков $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (cbdc^{2-} = дианион циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты) с катионами лантанидов, изучено влияние природы иона щелочного и 4f-металла на строение полученных соединений и их магнитные свойства.

Установлено, что взаимодействие VOSO_4 с K_2cbdc и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ приводит к формированию гетерометаллических соединений трёх структурных типов: 1D полимеров $\{[\text{Ln}(\text{VO})(\text{cbdc})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^{1/2}[\text{VO}(\text{cbdc})_2]\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) (I), 3D полимеров $\{[\text{KLn}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) (II), образованных трёхъядерными фрагментами $\{\text{LnV}_2\}$, и октаядерных комплексов $\{[\text{KLn}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и Y) (III), содержащих биядерные фрагменты $\{\text{LnV}\}$ [3]. Замена K^+ катионами Na^+ в аналогичных реакциях для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ и Nd приводит к образованию соединений I типа. Для остальных лантанидов ряда ($\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$,

Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), как и для Y, получены 1D полимеры $[\text{NaLn}(\text{VO})_2(\text{cbdc})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$ (**IV**), образованные трёхъядерными фрагментами $\{\text{LnV}_2\}$, связанными за счет катионов Na^+ .

Показано, что строение соединений, содержащих ионы Dy^{III} и Yb^{III} , оказывает влияние на проявляемые ими магнитные свойства. Так, для комплекса $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$ **II** типа не были обнаружены ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (χ'') как в нулевом магнитном поле, так и в поле 5 кЭ. В то же время $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$ комплекс **IV** типа проявляет свойства мономолекулярного магнетика (SMM) ($\Delta_{\text{eff}}/k_B = 48$ К). Замещение калия натрием в соединении $\text{Yb}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$, которое привело к значительному изменению строения комплекса, оказало положительное влияние на величину эффективного энергетического барьера: для комплекса **III** типа $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 26$ К, а для комплекса **IV** типа $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 56$ К.

[1] *Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Bogomyakov A.S., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Ugolkova E.A., Kiskin M.A., Minin V.V., Sidorov A.A., Eremenko I. L.* Chemical Design of Heterometallic Coordination Polymers Based on $\{\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2\}$ Fragment// *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 547.

[2] *Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Ugolkova E.A., Minin V.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L.* Binding features of $\{\text{M}(3\text{d})(\text{cbdc})_2\}$ blocks ($\text{M}(3\text{d}) = \text{V}^{\text{IV}}\text{O}, \text{Cu}^{\text{II}}$; $\text{cbdc}^{2-} = \text{dianion of cyclobutane-1,1-dicarboxylic acid}$) in formation of heterometallic structures with d-metal cations// *Chem.Select.* 2018. P. 13765.

[3] *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A., Korlyukov A.A., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Starikova A.A., Mironov V.S., Ugolkova E.A., Minin V.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L.* The first series of heterometallic $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{IV}}$ complexes based on substituted malonic acid anions: synthesis, structure and magnetic properties// *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. P. 5075.

ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ ЧЕРЕЗ НАНОПОРИСТЫЕ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ МЕМБРАН АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Берекчиян М.В., Петухов Д.И.

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

mikhail.berekchiyan@yandex.ru

Фильтрационные процессы с использованием нанопористых мембран прочно вошли в различные сферы деятельности человека, такие как, например, опреснение и очистка воды. Однако некоторые важные проблемы требуют усовершенствования, так как сейчас нет универсальной модели ионного транспорта через нанопористые среды, обладающей предсказательной способностью. В связи с этим, целью данной работы было изучение диффузии ионов через поры нанометрового размера для построения такой модели.

Для исследования были выбраны мембраны анодного оксида алюминия с диаметром пор от 20 до 100 нм, так как они являются идеальным модельным объектом с цилиндрическими порами, диаметр и поверхностную плотность заряда которых можно задавать в процессе синтеза. Образцы были получены анодным окислением алюминия в 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при различных напряжениях. Толщину мембран контролировали кулонометрическим методом. Затем удаляли металлическую подложку и барьерный слой. Структуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Эффективный коэффициент диффузии (D_e) и мембранный потенциал ($\Delta\Phi_m$) измеряли в ячейке, состоящей из двух отсеков, разделённых мембраной. Концентрацию ионов в процессе диффузии определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Установлено, что D_e ионов при низких концентрациях соли сильно зависит от pH раствора вследствие влияния кислотности среды на $\Delta\Phi_m$ и диффузии H^+ , которые обладают наибольшей подвижностью. При этом происходит снижение D_e катионов и рост D_e анионов как результат сохранения электронейтральности раствора. Повышение концентрации соли приводит к уменьшению влияния pH и выравниванию D_e катионов и анионов, которые, тем не менее, остаются ниже объёмного коэффициента диффузии D_0 . Также установлено, что D_e ионов не зависит от толщины мембраны (в диапазоне от 25 до 200 мкм). В то же время

уменьшение диаметра пор приводит к резкому снижению D_e вследствие усиления взаимодействия ионов со стенками поры. Стоит отметить, что по той же причине снижается D_e катионов при увеличении их заряда. Кроме того, экспериментально обнаружен порог протекания для двухзарядных катионов: для 1 мМ раствора бромида бария $D_e(\text{Ba}^{2+})$ становится пренебрежимо малым при $\text{pH} < 5$. В связи с этим, для описания ионного транспорта применили математический аппарат теории перколяций. В качестве параметра, характеризующего связность системы, были выбраны $\Delta\Phi_m$ и pH раствора. Экспериментально показано, что при низких концентрациях соли (порядка 1 мМ), для которых наблюдается наилучшее разделение ионов, D_e немонотонно зависит от $\Delta\Phi_m$, что может быть связано с различным содержанием фоновых электролитов. В то же время зависимость от мембранного потенциала, нормированного на логарифм отношения концентраций электролитов по разные стороны от мембраны, оказывается линейной. Это делает данную величину пригодной для проверки степенного закона, характерного для теории перколяций. Также установлена линейная зависимость D_e от pH раствора и определены критические значения pH , соответствующие порогу протекания катионов. Стоит отметить, что теоретические расчёты довольно точно согласуются с эмпирическими данными.

Таким образом, в рамках данной работы были получены эмпирические зависимости D_e и $\Delta\Phi_m$ от pH раствора, концентрации и природы ионов, толщины мембраны и диаметра пор. Также была предложена модель ионного транспорта, основанная на теории перколяций.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ln^{3+} ПО КАТИОННЫМ И АНИОННЫМ ПОЗИЦИЯМ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ln/Ni КОМПЛЕКСАХ С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Билялова А.А.^{1,2}, Долженко В.Д.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

² ИОНХ РАН имени Н. С. Курнакова

Смешанные 4f-4f лантанидные комплексы могут проявлять интересные магнитные и люминесцентные свойства, однако получение такого рода соединений является сложной химической задачей, так как Ln^{3+} проявляют близкие химические свойства и образуемые ими соединения представляют собой статистические смеси. Существующие на данный момент подходы к решению этой проблемы предполагают использование сложных и дорогостоящих органических лигандов, а получаемые целевые соединения обладают низкой устойчивостью. Целью настоящей работы является разработка подходов к направленному синтезу комплексов с селективным распределением ионов РЗЭ по неэквивалентным позициям. Проведенный нами анализ данных литературы позволил выявить класс соединений, в который возможно распределение ионов $\text{Ln}(\text{III})$ по размеру – гетерометаллические 3d-4f комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей d-металлов с аминокислотами.

Ранее в нашей лаборатории на примере комплекса $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{ala} = \text{L-аланин}$) показана возможность полного разделения РЗЭ по катионным и анионным позициям в рамках одного соединения, причем это разделение сохраняется и в растворе, и в твердой фазе. Поэтому далее комплексы с различными РЗЭ в анионе $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$) были синтезированы и изучены с помощью РФА, РСА, и ICP MS, также для них были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости. Согласно ICP-MS, мольное соотношение La/Ln' равно 1/1 и сохраняется в пределах погрешности до эрбия, а для Tm, Yb и Lu доля лантана растет, т.е. La входит не только в состав катиона, но и в состав аниона. Мы связываем это с тем, что элементы конца ряда (Tm, Yb, Lu) образуют комплексы с аланином, и это приводит к вхождению La в состав аниона. Таким образом, катион-анионные комплексы $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Er}$) являются первыми соединениями с селективным распределением ионов лантанидов между независимыми кристаллографическими позициями в поляядерных комплексах с аминокислотами.

Кроме того, как показывает сравнение структурных данных комплексов с глицином, L-аланином и L-пролином, при осаждении из раствора катион-анионных соединений, в случае глицина и L-пролина они образуются с анионом $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3]^{3-}$, а для L-аланина с $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. Для задач разделения РЗЭ металлсодержащий противоион скорее недостаток, нежели преимущество. Значительно более удобно с помощью жесткого супрамолекулярного каркаса $\{\text{Ni}(\text{aa})_2\}_6$ селективно извлекать из смеси отдельные Ln(III) с последующим осаждением катион-анионных соединений «инертным» анионом – не содержащим лантанидов и чей состав и структура известны и неизменны.

Изучение кристаллической структуры комплексов с L-серином показало, что стабилизация кристаллической упаковки за счет дополнительных водородных связей приводит к осаждению соединений, где противоионами будут служить нитрат, хлорид и перхлорат - анионы. На примере комплексов с L-серином, нами была показана возможность селективного извлечения определенных РЗЭ из раствора. В частности, в смеси, содержащей ионы La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, согласно данным ICP MS при образовании катион-анионных комплексов в твердой фазе оказались ионы La, Ce, Pr, Nd (**рис.1**, синяя линия), а в растворе остались ионы Eu и Tb (**рис.1**, красная линия), зеленая линия - это соотношение между РЗЭ до образования и выделения в твердую фазу комплекса.

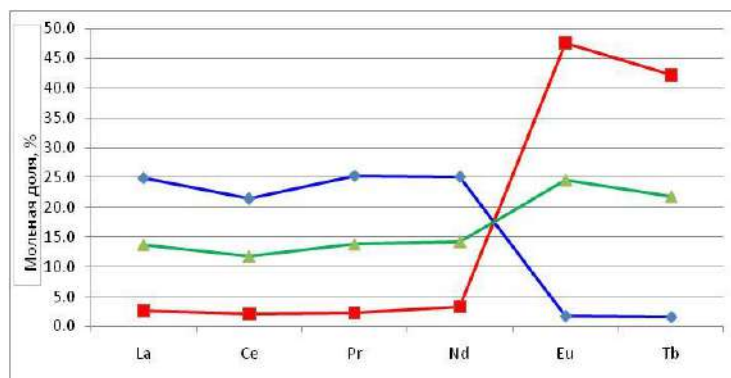


Рис.1 Распределение ионов La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb в осадке и в растворе

КОМПЛЕКСЫ 3D- И 4F-МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

Бовкунова А.А.¹, Бажина Е.С.¹, Медведько А.В.², Русинов Г.Л.³, Корлюков А.А.⁴, Вараксина Е.А.^{4,5,6}, Тайдаков И.В.⁴, Ефимов Н.Н.¹, Кискин М.А.¹, Сидоров А.А.¹, Ерёмченко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

³Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

⁵Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия

⁶Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

bovkunovaanna@gmail.com

Органические молекулы с гетероциклическими азотосодержащими фрагментами, такими как триазол и тетразин, являются перспективными полидентатными лигандами для получения координационных соединений металлов с необычной структурой и уникальными магнитными и/или люминесцентными свойствами, поскольку ароматические фрагменты обеспечивают эффективное поглощение энергии для усиления люминесценции иона металла, а короткие мостики М–N–N–M способствуют реализации обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. В настоящей работе изучено взаимодействие ионов 3d- и 4f-металлов с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^1) и бис[3,5-(диметилпиразолил)]-1,2,4,5-тетразином (L^3).

Реакция $Ln(NO_3)_3$ ($Ln(III) = Eu, Gd, Tb, Dy$) с L^1 в смеси растворителей EtOH-MeCN приводит к образованию изоструктурных соединений $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3] \cdot 2(L^1)$. Взаимодействие $Zn(OOCCN_3)_2$ с L^1 в смеси растворителей MeOH-MeCN даёт кристаллы трёхядерного комплекса $[Zn_3(OOCCN_3)_6(L^1)_2]$. Установлено, что при взаимодействии $Cu(NO_3)_2$ с L^1 в водном растворе происходит гидролиз молекулы L^1 и образование 4-амино-4H-1,2,4-триазола (atr) и нового необычного лиганда 4-[бис(пиридин-2-илметанол)]амино-1,2,4-триазола (H_2L^2). Методом медленной диффузии MeOH и EtOH в водный раствор взаимодействующих реагентов были получены необычный 12-ядерный комплекс с

циклическим металлоостовом $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^2)_4(\text{atr})_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и 1D-координационный полимер $\{[\text{Cu}_3(\text{L}^2)(\text{atr})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Взаимодействие известного гетерометаллического комплекса $[\text{Cu}_2\text{Tb}_2(\text{OH})_2(\text{OOCBu}^t)_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$, имеющего предорганизованный тетраядерный металлоостов $\{\text{Cu}_2\text{Tb}_2\}$, с L^1 в EtOH приводит к образованию октаядерного соединения $[\text{Cu}_4\text{Ln}_4(\text{OH})_6(\text{OOCBu}^t)_{10}(\text{L}^2)_2]$ (рис. 1). В этой реакции L^1 претерпевает аналогичные трансформации, как и при взаимодействии с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, и в состав полученного комплекса входит лиганд L^2 .

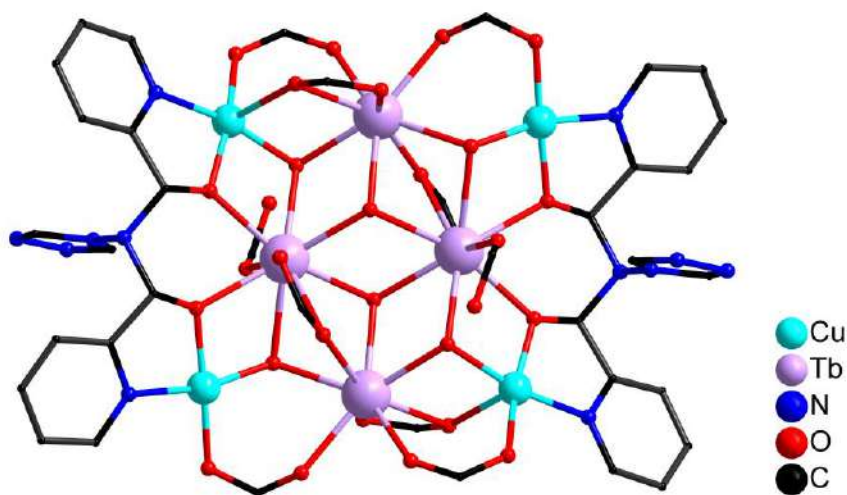


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}_4\text{Ln}_4(\text{OH})_6(\text{OOCBu}^t)_{10}(\text{L}^2)_2]$.

Реакция $[\text{Cu}_2(\text{OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2]$ с L^3 в MeCN приводит к отщеплению 3,5-диметилпиразола (dmpz) от молекулы L^3 и образованию 3-оксо-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина (L^4) и формированию пентаядерного комплекса $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{OOCBu}^t)_4(\text{L}^4)_4] \cdot 2\text{MeCN}$. При проведении аналогичных реакций карбоксилатов меди(II) с лигандом L^4 образуются соединения $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{OOCR})_4(\text{L}^4)_4] \cdot 2\text{MeCN}$ ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{C}_6\text{F}_5$) схожего строения. Замена в данной реакции растворителя на MeOH приводит к трансформации L^4 в 5-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-тетразол (L^5) и образованию 1D координационного полимера $[\text{Cu}(\text{L}^5)]_n$. Реакция CuCl_2 с L^3 в MeOH приводит к выделению кристаллов тетраядерного комплекса $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{dmpz})_4] \cdot 0.5\text{MeOH}$.

Результаты исследования магнитных и люминесцентных (для соединений лантанидов) свойств комплексов будут обсуждаться в докладе.

РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ И ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОПТОЭЛЕКТРОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ И ДИОКСИДА ТИТАНА

Бойцова О.В.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

boytsova@gmail.com

Материалы с упорядоченной структурой (мезокристаллы-МК и эпитаксиальные пленки) могут проявлять различные свойства, интересные для применений, такие как электрические, оптические, магнитные и др. Особый интерес для порошковых систем представляет получение МК TiO_2 , так как он обладает значительными фотокаталитическими свойствами и является одним из самых распространенных объектов исследований. Для получения необходимой структуры важно использовать полимерную матрицу, которая будет приводить к росту частиц TiO_2 в определенном направлении. Другим интересным материалом является VO_2 , который при 68°C претерпевает фазовый переход диэлектрик-металл. При этом значительно изменяется проводимость VO_2 (до 5 порядков в объемном кристалле) и его отражательная способность. Для пленочных материалов наиболее актуальной является задача масштабирования и увеличения качества электротехнических характеристик. Это может найти применение в оптических затворах, умных окнах и других областях со сверхбыстрым переключением.

Целью данной работы было получение мезокристаллов и тонких эпитаксиальных пленок V-TiO₂ с разным содержанием ванадия и исследование их микроструктуры, морфологии, состава и функциональных свойств. Все полученные порошки покрытия были охарактеризованы с помощью методов РФА (в том числе впервые с использованием синхротронного излучения для изучения процесса протекания термического разложения смесей порошков NH_4TiOF_3 [1] и NH_4VO_3), РЭМ, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопии. Впервые была показана возможность образования мезокристаллов твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ с содержанием ванадия до 25 ат. %. Наибольшая фотоактивность (0,257%/мин) наблюдалась в порошках состава $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$, что выше соответствующего значения

для недопированных МК TiO_2 . Продемонстрирована возможность получения пленок большого диаметра (более 3 дюймов в диаметре), полученных методом MOCVD, с острым переходом MIT.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (18-73-10212)

[1] O. Boytsova, I. Dovgaliuk, D. Chernyshov, A. Eliseev, P. O'Brien, A. J. Sutherland and A. Bosak. J. Appl. Cryst. 52, 23-26 (2019).

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ-BODIPYs С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Бочаров П.С.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.¹, Антина Е.В.¹

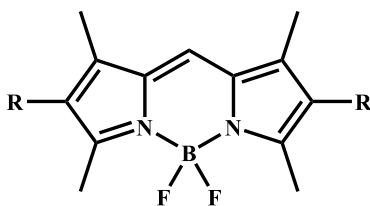
¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

bochpavl@gmail.com

Бор(III)дипиррометенаты (BODIPYs) – одни из самых универсальных люминесцентных красителей с широким диапазоном применения, что объясняется их высокими коэффициентами экстинкции и квантовыми выходами люминесценции, термической и кинетической стабильностью, а также настраиваемыми спектрально-люминесцентными свойствами. Большинство красителей класса BODIPYs относится к гидрофобным соединениям, что позволяет использовать их в исследованиях локализации гидрофобных сайтов биологических молекул. Исследование взаимодействий между BODIPYs и сывороточными альбуминами представляет особый интерес, так как они являются основными транспортными белками. Структурное сходство бычьего сывороточного альбумина (BSA) с человеческим сывороточным альбумином (HSA) позволяет использовать BSA как модель для изучения взаимодействий BODIPYs с белками.

Целью данного исследования было изучение процесса супрамолекулярного взаимодействия BSA и алкилзамещенных-BODIPYs с варьируемой длиной C_n-цепи (n = 0, 1-4) алкильных заместителей в β-положениях индаценового остова, а также влияния увеличения алкильных заместителей на термодинамические и спектрально-люминесцентные характеристики системы BODIPY–белок.



R: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

R-BODIPY-R

Результаты спектрофлуориметрического титрования систем «BSA–R-BODIPY-R, фосфатный буфер (PBS, pH=7.42), ДМСО (2.5 об.%)» в диапазоне температур 298–308 К, показали, что увеличение концентрации BSA вызывает уменьшение интенсивности флуоресценции в ~ 9 раз и 2 раза в системах с H-BODIPY-H и CH₃-BODIPY-CH₃ соответственно. Однако, дальнейшее увеличение длины алкильной цепи, приводит разгоранию флуоресценции R-BODIPY-R с увеличением концентрации BSA: в ~2 раза в случае C₂H₅-BODIPY-C₂H₅, и в ~3 раза и ~10 раз для C₃H₇-BODIPY-C₃H₇ и C₄H₉-BODIPY-C₄H₉ соответственно. Полученные значения констант Штерна-Фольмера (K_{sv}) свидетельствуют о высоком сродстве R-BODIPY-R к BSA. Уменьшение значений K_{sv} при увеличении температуры показывает, что тушение флуоресценции R-BODIPY-R преимущественно протекает по механизму статического тушения. Полученные значения термодинамических параметров реакции взаимодействия R-BODIPY-R с BSA ($\Delta G^{\circ} = -31 \div -20$ кДж/моль, $\Delta H^{\circ} = -262 \div -55$ кДж/моль, $\Delta S^{\circ} = -773 \div -93$ Дж/моль·К) демонстрируют самопроизвольность процесса связывания R-BODIPY-R с BSA и позволяют судить о преобладании вкладов Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и/или водородного связывания в образование супрамолекулярных комплексов R-BODIPY-R –BSA.

Для определения сайтов связывания R-BODIPY-R с BSA и анализа энергий взаимодействия молекул в этих сайтах был проведен молекулярный докинг. Результаты докинга позволяют сделать вывод о том, что связывание ●-BODIPYs с BSA происходит в сайтах, содержащих остатки гидрофобных ароматических аминокислот – фенилаланин, гистидин, триптофан, тирозин. Значения ΔG° процесса комплексообразования, полученные по результатам докинга, так же позволяют сделать вывод о самопроизвольном протекании процесса комплексообразования. Полученные результаты позволяют предположить, что наблюдаемый отклик флуоресценции (тушение и разгорание) R-BODIPY-R в присутствии BSA имеет механизм ферстеровского резонансного переноса энергии (FRET).

Таким образом, отклик флуоресценции (тушение и разгорание) R-BODIPY-R в присутствии BSA связан с увеличением эффективности специфических взаимодействий между R-BODIPY-R с гидрофобными участками BSA, при меньшем энергетическом вкладе от электростатических взаимодействий. Увеличение длины алкильной цепи по β -положениям BODIPYs сопровождается эффектом разгорания флуоресценции за счет увеличения вклада Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Совокупность полученных результатов свидетельствует о перспективности использования данных R-BODIPY-R для маркировки гидрофобных участков белков.

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Yb(III) И Dy(III) С ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПО ДАННЫМ РСА, ИК, ЭПР И МАГНЕТОХИМИИ

Васильев П.Н.¹, Гавриков А.В.¹, Ефимов Н.Н.¹, Илюхин А.Б.², Минин В.В.¹, Уголкина Е.А.¹

¹Лаборатория магнитных материалов, ИОНХ РАН

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

anubisvas@gmail.com

В настоящее время гетерометаллические 3d-4f координационные соединения можно с уверенностью назвать одной из наиболее широко исследуемых групп координационных соединений, благодаря проявлению ими интересных, зачастую уникальных свойств – в частности, магнитных [1], люминесцентных [2] и т.д. Поэтому необходимость всесторонней, комплексной характеристики каждого подобного соединения представляется очевидной.

По методике, разработанной в нашей лаборатории, были синтезированы новые ионные комплексы $[M(\text{phen})_3][Yb(\text{NO}_3)_5]$, $[M(\text{bipy})_3][Yb(\text{NO}_3)_5]$ ($M = \text{Co}^{2+}$ (**1a**, **1б**), Ni^{2+} (**2a**, **2б**), Zn^{2+} (**3a**, **3б**)). Полученные соединения охарактеризованы РСА и РФА.

Для подтверждения характера координации лигандов – молекул фенантролина и нитрат-ионов – в комплексах нами был использован метод ИК-спектроскопии. Анализ наиболее характеристических областей полученных спектров подтверждает данные РСА и свидетельствует о том, что молекулы phen и NO_3^- являются бидентатными хелатными лигандами.

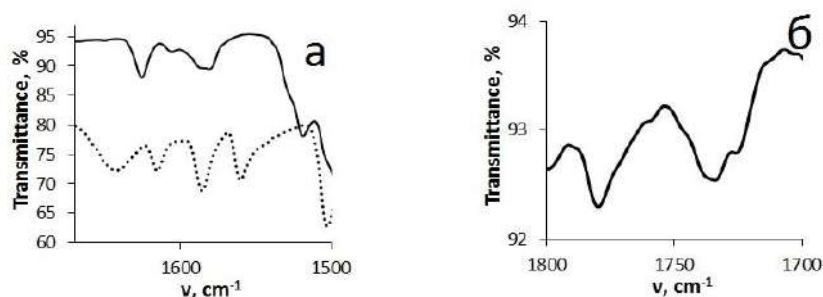


Рис. 1. ИК-спектр комплекса **1a** (сплошная линия) и 1,10 – фенантролина (пунктирная линия) в области $1760\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ (а); ИК-спектр комплекса **1a** в области $1800\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ (б).

Для всех полученных ионных комплексов по результатам исследования магнитного поведения в динамическом режиме показано наличие свойств, характерных для ионных магнитов (SIM). Были определены важнейшие характеристики релаксационных процессов: величины эффективных энергетических барьеров $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и наискорейших времен релаксации

τ_0 . Исследованные комплексы также были охарактеризованы методом ЭПР. Ион иттербия содержит один неспаренный электрон, основной мультиплет иона $L=3, S=1/2, J=7/2$ в кристаллическом поле расщепляется на четыре крамеровских дублета. Спектр ЭПР наблюдается для переходов между состояниями нижнего дублета, расщепленного магнитным полем. Наилучшее приближение теоретической модели к экспериментальным данным комплекса **3a** было получено при $g_z=5.126, g_x=2.303, g_y=1.985$.

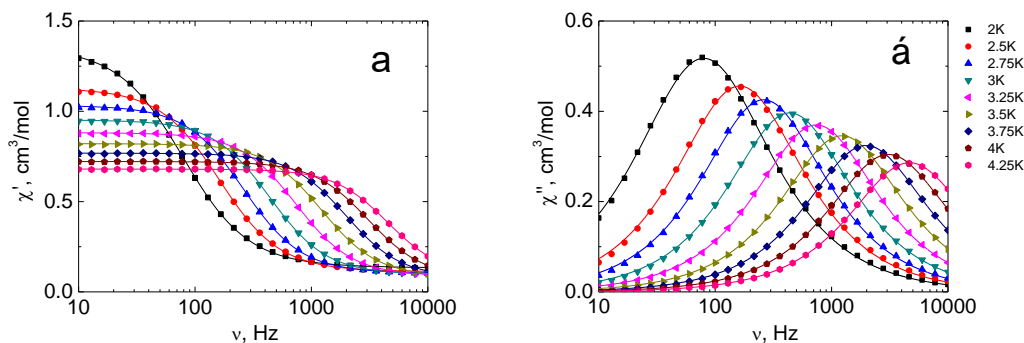


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент динамической магнитной восприимчивости комплекса **1a** в постоянном поле 1000 Э.

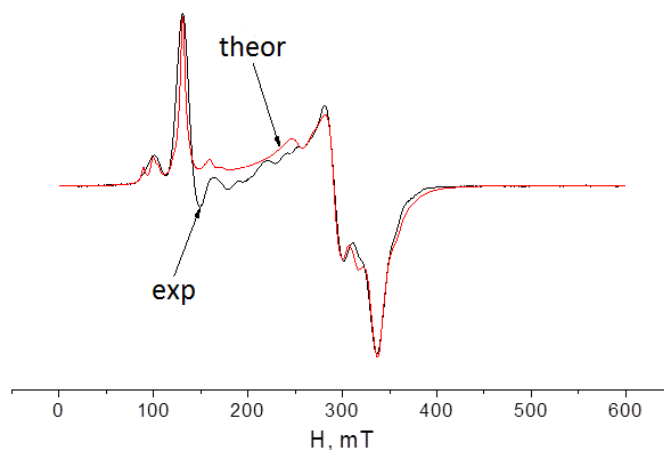


Рис. 3. Спектр ЭПР порошка **3a** $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{Yb}(\text{NO}_3)_5]$ при $T = 9\text{K}$ в X – диапазоне.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 18-33-20155.*

- [1] *N.N. Efimov, P.S. Koroteev, A.V. Gavrikov, A.B. Ilyukhin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev.* Magnetic behavior of carboxylate and diketonate lanthanide complexes containing stable organometallic moieties in the core-forming ligand // *Magnetochemistry*, 2016, V. 2, P. 38-53;
- [2] *J.-W. Cheng, J. Zhang, Sh.-T. Zheng, G.-Yu Yang.* Linking two distinct layered networks of nanosized $\{\text{Ln}(18)\}$ and $\{\text{Cu}-24\}$ wheels through isonicotinate ligands // *Chem. Eur. J.* 2008., V. 14, P. 88-97.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА

Веселова В.О.^{1,2}, Гайтко О. М.², Егорышева А.В.²

¹ Высший химический колледж РАН

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

ibvarvara@yandex.ru

Большинство современных детекторов γ -излучения используют монокристалльные сцинтилляционные материалы. Для создания более компактных, дешевых и простых в производстве матричных изображающих детекторов необходимо разработать методики получения композитных полимерных и керамических сцинтилляционных материалов. Кроме того, в ряде случаев было показано [1, 2], что уменьшение размера частиц до нескольких нанометров позволяет значительно улучшить характеристики материала: скорость высвечивания, энергетическое разрешение и квантовый выход.

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) обладает высокими значениями плотности и $Z\text{эфф}$, низким послесвечением и высоким световыходом, что вместе с химической и механической стойкостью делает этот материал особо привлекательным [3]. Тем не менее, несмотря на огромный опыт создания монокристаллов BGO, сообщений о успешном получении однофазных высокодисперсных порошков практически нет. Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза высокодисперсного BGO и исследованию его сцинтилляционных свойств. В качестве методов синтеза были выбраны: гидротермально-микроволновой метод (ГТМВ), метод синтеза в расплаве солей и модифицированный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Для синтеза BGO в расплаве солей в качестве растворителя была выбрана эвтектическая смесь NaCl/KCl , позволившая синтезировать BGO при достаточно низких температурах (800°C) по сравнению с твердофазным методом (1000°C). Независимо от температуры и времени синтеза частицы представляли собой кристаллоподобные агрегаты в форме додекаэдра размером 15-20 мкм, состоящие из кристаллитов размером 20-50 нм (Рис.1а).

Также впервые BGO был получен модифицированным методом СВС. В качестве органического топлива использовалась мочевины, экзотермическое разложение которой под воздействием микроволнового излучения инициировало реакцию между оксидом германия и

нитратом висмута. Установлено влияние концентрации реагентов, длительности и метода гомогенизации, интенсивности микроволновой обработки и ее продолжительности на фазовый состав и морфологию продукта. Обнаружилось, что морфология частиц в наибольшей степени зависит от концентрации реагентов и метода гомогенизации прекурсоров. Варьирование параметров позволило снизить продолжительность синтеза до 1 мин., при этом были получены частицы ВГО квазисферической формы с размером ~ 4 мкм (Рис.1б).

Были изучены процессы кристаллизации в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{OH}/\text{NaOH}/\text{ПАВ-H}_2\text{O}$ при ГТМВ воздействии и определено влияние химического состава и концентрации прекурсоров, типа и концентрации минерализатора, температуры и длительности синтеза, степени заполнения автоклава, а также типа и концентрации дополнительных агентов (пероксида водорода, глицерина, лаурилсульфата натрия, додецилтриметиламмония бромида, ТРИЛОН-Б, этиленгликоля и полиэтиленгликоля) на фазовый состав и морфологию продукта. Определены условия для синтеза ВГО размером 2-4 мкм с близкой к сферической форме (Рис.1в), которая является наиболее перспективной для создания керамических образцов.

Исследованы сцинтилляционные характеристики образцов, полученных различными методами. Определены условия синтеза ВГО методом ГТМВ, позволяющие получить образцы, отличающиеся моноэкспоненциальной зависимостью высвечивания сцинтилляции. При этом, постоянная времени высвечивания составляет менее 30 нс, что на порядок меньше, чем для монокристаллов ВГО (~ 300 нс). Это позволяет получать сцинтилляторы с улучшенными характеристиками. На примере $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{и Yb}$ ($x=0.004\text{-}0.05$), изучено влияние активирующих добавок на оптические, люминесцентные и сцинтилляционные характеристики высокодисперсного ВГО и показана возможность появления в активированном ВГО эффекта переноса энергии с возбужденных уровней Bi^{3+} на ионы РЗЭ.

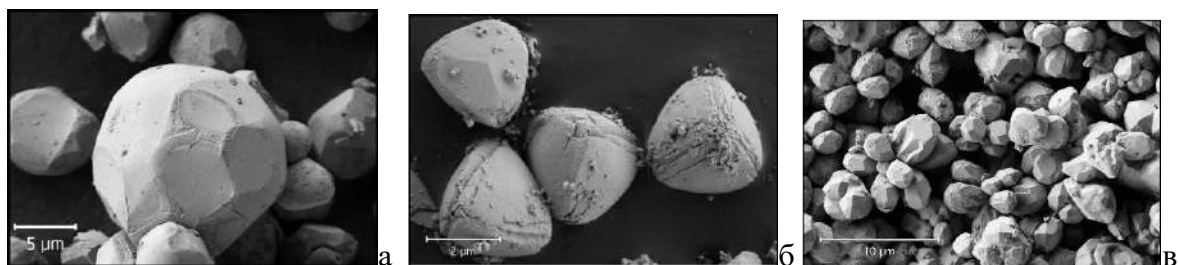


Рис. 1. Морфология частиц ВГО полученного синтезом в расплаве солей (а), СВС методом (б), ГТМВ методом (в).

- [1] Seeley Z.M., et al. J. Cryst. Growth. 2013. V. 379. P. 79.
- [2] Yanagida T. et al. Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 2480-2485.
- [3] Weber M.J. J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 5495

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00231 А.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ СИНТОНЫ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

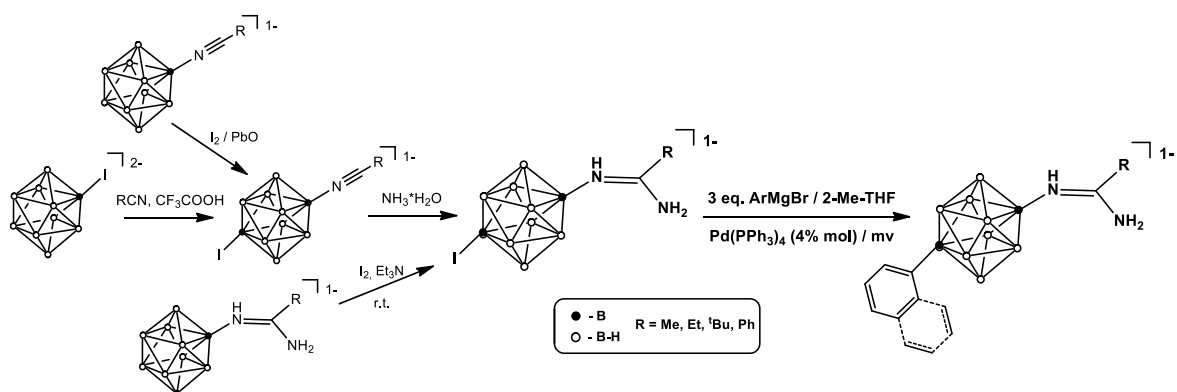
Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

veravoinova@rx24.ru

В ходе исследования получен ряд амидин-иодо-кклозо-декаборатов и проведено последующее исследование их реакционной способности в условиях палладий-катализируемого кросс-сочетания.

Введение положительно заряженных экзо-полиэдрических заместителей в борный остов изменяет общий заряд системы и распределение электронной плотности в замещённых кклозо-декаборатах, что существенно влияет на реакционную способность подобных соединений в условиях последующих процессов кросс-сочетания. В качестве групп, понижающих заряд системы, в борный кластер могут быть введены нитрильные группы и их модифицированные формы. В условиях реакции Кумада использование анионов $[\text{e-e-B}_{10}\text{H}_8\text{I}(\text{NCR}')]^{1-}$ ($\text{R}' = \text{Me, Et, }^t\text{Bu, Ph}$) не представляется возможным в силу электрофильного характера нитрильной группы. Поэтому нами был получен ряд амидин-иодо-кклозо-декаборатов общей формулой $[\text{e-e-B}_{10}\text{H}_8\text{I}(\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{R}')^{1-}$ ($\text{R}' = \text{Me, Et, }^t\text{Bu, Ph}$). Подобные замещённые кклозо-декабораты второго поколения могут быть получены как исходя из иодо-кклозо-декаборатов, так и при использовании в качестве стартового синтона незамещённых амидинов $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{R}'')]^{1-}$ или нитрильных производных кклозо-декаборатного аниона.



На следующей стадии дизамещённые производные кклозо-декаборатного аниона вводили в реакцию палладий-катализируемого кросс-сочетания с реактивами Гриньяра в среде эфирных растворителей (ТГФ, 2-Ме-ТГФ, 1,4-диоксан) для избежания побочных процессов окисления.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке РФФИ (19-03-00218_a).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЦИРКОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Никифорова Г.Е.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

gagarin@igic.ras.ru

Цирконаты лантаноидов относят к классу высокотемпературных двойных оксидов и характеризуются отсутствием фазовых переходов практически во всей температурной области существования до $\sim 2000^\circ\text{C}$ [1]. Свойства этих соединений представляют особую практическую значимость для создания функциональных материалов на их основе. Изучение термического поведения этих веществ и определение термодинамических функций имеет важное значение для моделирования высокотемпературных процессов с их участием [2]. Целью настоящего исследования явилось синтез и измерение изобарной теплоемкости цирконатов лантаноидов и твердых растворов со структурой пироклор и расчет их термодинамических функций.

Методом обратного осаждения синтезированы цирконаты лантаноидов, последующий отжиг при 1400°C приводит к образованию структурного типа пироклора состава $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ и $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Полученные образцы идентифицировали с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) рисунок 1, и электронного микроскопа JSM-6700F. Полученные данные параметров кристаллической решетки хорошо совпадают с литературными данными.

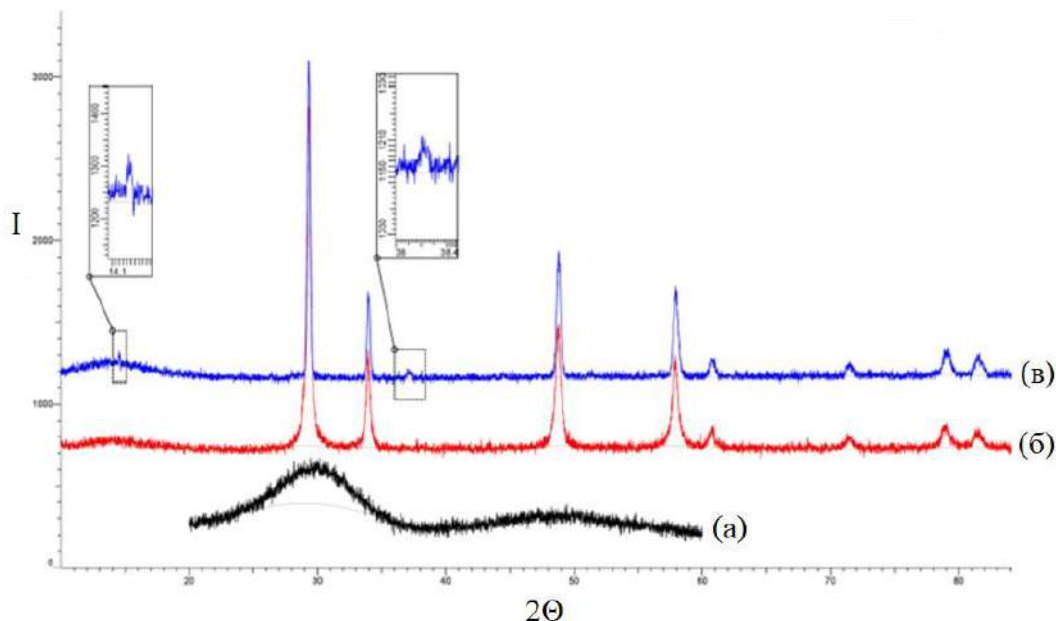


Рис. 1. Формирование структурного типа пироклора у цирконата неодима: (а) - аморфный прекурсор, (б) - структурный тип флюорита после отжига при 1000°C , (в) - проявление структурного типа пироклора после нагревания до 1400°C .

С помощью адиабатического калориметра АОЗТ «ТЕРМИС» измеренные экспериментальные значения изобарной теплоемкости в интервале 10-340 К, сглажены с помощью кубических сплайнов. Из полученных данных рассчитаны термодинамические функции без учета вклада термодинамических функций в области 0-10 К, где имеются магнитные фазовые переходы. Стандартные термодинамические свойства цирконатов лантаноидов со структурой пироклор $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ и $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ приведены в таблице.

Таблица. Стандартные термодинамические свойства исследованных образцов, 298.15 К.

Состав	Стр. тип	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
		Дж/(моль·К)			Дж/моль
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пироклор	223.2±0.4	237.6±0.5	108.9±0.2	38360±80
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пироклор	242.0±0.5	248.4±0.5	113.4±0.2	40260±80
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пироклор	229.5±0.5	256.4±0.5	119.6±0.2	40790±80
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пироклор	224.7±0.4	248.5±0.5	118.4±0.2	38770±80
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пироклор	236.5±0.4	247.1±0.5	112.0±0.2	40340±80
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пироклор	221.5±0.5	233.5±0.5	109.3±0.2	37185±80
$\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$	пироклор	224.6±0.4	246.9±0.5	115.9±0.2	39070±80
$\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$	пироклор	222.1±0.4	237.8±0.5	110.6±0.2	37940±80
$\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$	пироклор	232.3±0.5	245.7±0.5	113.1±0.2	39540±80

[1] Fergus, J.W. Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines / J.W. Fergus // Metallurgical and Materials Trans. – 2014. – V. 1. – P. 118-131.

[2] Zhang, R. Structure and ionic conductivity of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -type rare earth zirconates. / R. Zhang, Q. Xu, W. Pan, C. Wan, L. Qi, H. Miao // Key Engineering Materials. – 2007. – V. 336-338. – P. 420-423.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-03-04388

ВЛИЯНИЕ pH ЦЕМЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – ОКСИД МАГНИЯ.

Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Баикин А.С., Ашмарин А.А.

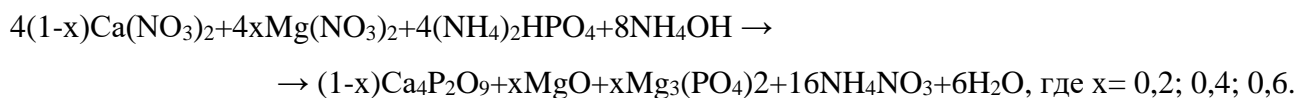
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

naiv.syper@gmail.com

При лечении и профилактике инфицирования костной ткани при имплантации одним из подходов является комбинация системной и местной антибактериальной терапии. Высокая локальная концентрация позволяет препаратам проникать в некротизированные ткани и участки с плохим кровоснабжением путем диффузии [1]. По этой причине важна разработка материалов - носителей лекарственных препаратов - антибиотиков, которые характеризуются химической и биологической совместимостью с лекарствами, в том числе приемлемым уровнем pH, при котором антибиотики сохраняют свои антимикробные свойства. К таким материалам относятся кальцийфосфатные цементы (КФЦ). Их основное преимущество – это способность не только лечить заболевания, но и восстанавливать костную ткань вследствие близости состава КФЦ к минеральной составляющей костной ткани и способности к биодеградации. В тоже время в последние несколько лет как альтернатива КФЦ стали рассматриваться магнийфосфатные костные цементы, характеризующиеся биосовместимостью и остеокондуктивностью, обладающие более высокой скоростью биорезорбции [2].

Работа направлена на получение кальциймагнийфосфатных цементных материалов в системе фосфаты кальция – оксид магния, а также исследование их свойств в зависимости от pH цементной жидкости.

Цементные порошковые материалы получали исходя из реакции:



Рентгенофазовый анализ показал, что основными фазами синтезированных порошковых материалов, содержащих 20 мол.% Mg является гидроксиапатит и оксид магния, а для 40 и 60 мол. % Mg - кальциймагниевого фосфата и оксид магния (рис. 1).

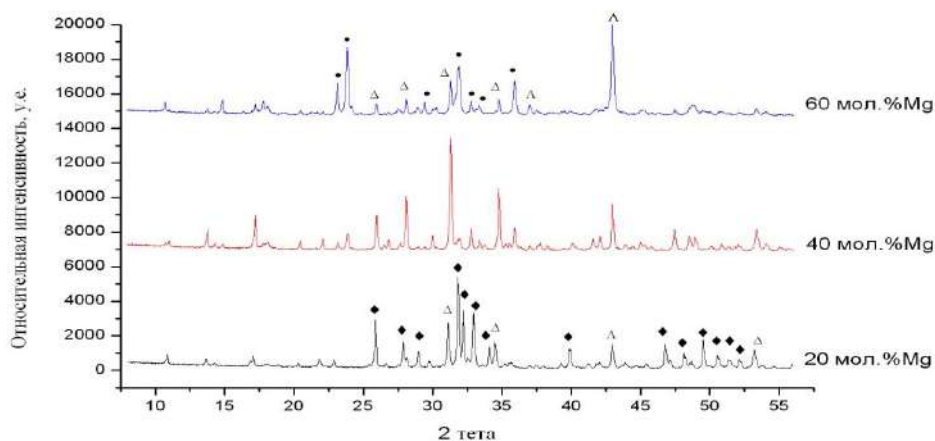


Рис.1 Дифрактограмма порошковых кальциймагнийфосфатных материалов с различным содержанием магния, где ● - $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$, Δ - витлокит, ◆ - гидроксиапатит, ^ – оксид магния.

Цементные жидкости с различным уровнем pH получали с из растворов солей Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Затем жидкости мануально смешивали с синтезированными порошковыми материалами на предметном стекле. Время схватывания и прочность при сжатии после твердения полученных цементных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства цементных материалов

Состав цементного порошка	Время схватывания цемента, мин/ Прочность при сжатии цемента, МПа			
	pH жидкости = 3,5	pH жидкости = 4,5	pH жидкости = 5	pH жидкости = 5,3
20 мол. % Mg	10/11	6/16	3/6	1/9
40 мол. % Mg	6/30	4/32	4/7	7/11
60 мол. % Mg	3/40	1/30	3/19	3/13

Установлено, что время схватывания снижается по мере роста pH жидкости для состава 20 мол.% Mg, а также монотонно падает по мере роста содержания Mg для жидкостей с pH 3,5 и 4,5. Максимальная прочность получена на составе 60 мол.% Mg и достигает 40МПа, снижаясь по мере роста pH жидкости до 13 МПа (табл. 1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант [18-33-20170](#).

[1] Zilberman M, Elsner JJ. Antibiotic-eluting medical devices for various applications. Journal of Controlled Release. 2008; (130):202-215.

[2] Kanter B. et al. Bone regeneration capacity of magnesium phosphate cements in a large animal model //Acta biomaterialia. – 2018. – Т. 69. – С. 352-361.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЯДУ ЦИМАНТРЕНИЛАЛКИЛИЗОТИОУРОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ЦИМАНТРЕНИЛАЛКИЛТИОЛОВ

*Гордей Ю.А.¹, Келбышева Е.С.¹, Телегина Л.Н.¹, Езерницкая М.Г.², Стрелкова Т.В.²,
Смольяков А.Ф.³*

¹ Лаборатория механизмов химических реакций ИНЭОС РАН, Москва, Россия

² ИНЭОС РАН, Москва, Россия

³ РУДН, Москва, Россия

yugordey@yandex.ru

Изучение свойств различных металлоорганических соединений, в частности на основе циклопентадиенилмарганецтрикарбонила (цимантрена), показало их эффективность в использовании в каталитических, фотохимических, фотохромных, биологических, хемосенсорных и других системах [1]. В связи с этим разработка методов введения в молекулу цимантрена разного рода функциональных групп является актуальной задачей. В данной работе было изучено направление гидролиза соответствующих изотиоурониевых солей алкилцимантронов в различных условиях, а также химические превращения продуктов гидролиза и их производных.

Для получения цимантренилалкилтиолов был использован метод гидролиза соответствующих изотиоурониевых солей алкилцимантронов, которые получают с количественным выходом исходя из цимантренилалкилбромидов **1** и **2** и тиомочевин, в присутствии NaOH при кипячении. Так гидролиз соединений **3** и **4** в течение 2 ч приводит к получению цимантренилалкилтиолов **5** и **6** с выходами 60 и 20 %, соответственно.

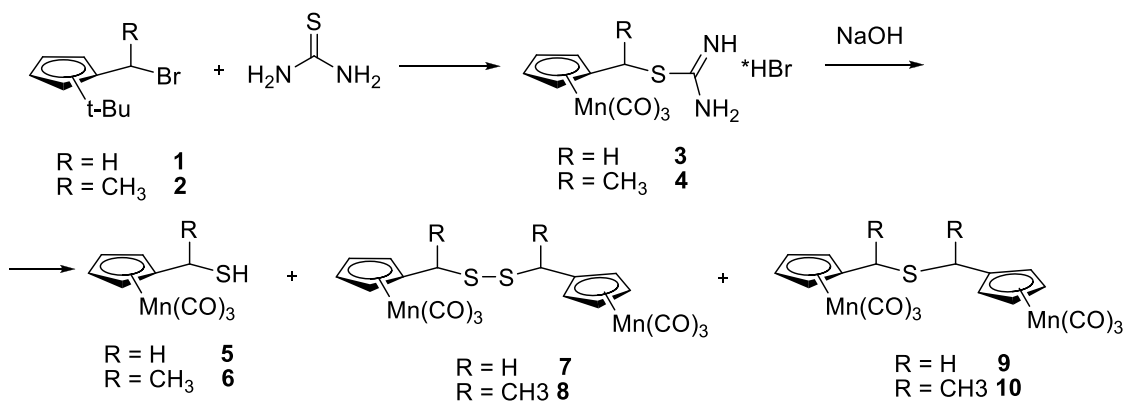


Схема 1.

В отличие от описанной в литературе [2] методики гидролиз проводили в органических растворителях в связи с абсолютной нерастворимостью цимантренильных солей в воде. Кроме тиолов **5** и **6** наблюдалось образование побочных продуктов **7-8** и **9-10**. В зависимости от используемых условий (время реакции и растворитель) удастся сместить направление реакции к тем или иным продуктам. Так, например, при проведении гидролиза **3** в смеси растворителей ацетон:этанол (1:1) в течение 2 часов происходит преимущественное образование тиола **5**, а продукты **7** и **9** наблюдаются в малых количествах в соотношении 2:1. Увеличение времени протекания реакции до 6 часов приводит к преимущественному образованию продуктов сдвояивания **7** и **9** в соотношении 2:1. В случае дисульфида **8** образуются пара энантиомеров и мезо-форма, которые нам удалось разделить переосаждением из 96 % EtOH. Структура новых соединений была доказана с помощью методов ЯМР, ИК, масс, элементного анализа и РСА (Рис. 1). Дисульфиды **7** и **8**, в отличие от **9-10**, легко восстанавливаются до соответствующих тиолов **5** и **6** с почти количественным выходом с помощью LiAlH_4 , что косвенно доказывает предполагаемую структуру соединений. Также были изучены реакции алкилирования тиолов **5** и **6**, реакции окисления периодатом натрия образующихся сульфидов и взаимодействие изотиоурониевых солей **3** и **4** с бромметилфенилкетонном.

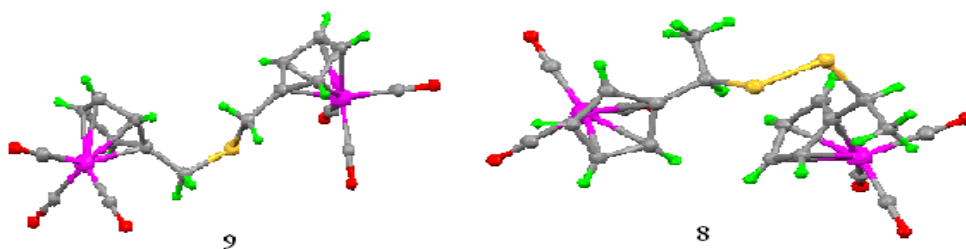


Рисунок 1. Структуры соединений **9** и **8**, полученные методом РСА.

Таким образом, в работе были разработаны методы получения ряда производных цимантрена с п-донорными функциональными группами, которые в дальнейшем планируем использовать для создания фотохромных систем на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] E.S. Kelbysheva, L.N. Telegina, A.N. Rodionov, T.V. Strelkova, M.G. Ezernitskaya, B.V. Lokshin, N.M. Loim. Synthesis and Spectroscopic Studies of the Photochromism of Bifunctional Derivatives of Cymantrene in Solution and without Solvent// Eur.J.Inorg. Chem., 2016, 23, 3767.

[2] A.G. Zhdanko, A.V. Gulevich, V.G. Nenajdenko. One-step synthesis of N-acetylcysteine and glutathione derivatives using the Ugi reaction// Tetrahedron, 2009, 65, 4692.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЕГО АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА

Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

phigoros@gmail.com

В настоящее время большое интерес вызывают такие классы материалов, как нанокристаллические порошки и тонкие пленки. На их свойства влияют как химический состав, так и различные характеристики самого материала – будь то его морфология или, в случае пленки, толщина, адгезия функционального слоя к подложке и многое другое. Перспективным методом получения наноструктурированных материалов различного типа – от нанопорошков до композиционных материалов - является золь-гель технология с применением гидrolитически активных прекурсоров класса алкокси- β -дикетонатов металлов [1-5]. В настоящее время печатные подходы получения наноматериалов активно развиваются, в том числе и в сфере электрохромных материалов, применимых в т.н. «умных» окнах, дисплеях, в качестве оптических фильтров и т.д. Одними из наиболее востребованных электрохромных материалов являются оксиды ванадия. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса получения тонких плёнок оксидов ванадия с помощью золь-гель технологии.

В данной работе рассмотрен процесс синтеза алкоксиацетилацетонатов ванадия. Источником алкоксильных фрагментов выступал *n*-бутанол. Для исследования данного процесса использовались методы колебательной и электронной спектроскопии. С использованием растворов синтезированных комплексов на поверхность кварцевых подложек, покрытых прозрачными электродами (ITO), наносились тонкие плёнки. После термообработки они были охарактеризованы методами СЗМ, РФА, ИК-спектроскопии пропускания и диффузного отражения. Затем в специальной электрохимической ячейке производились циклы окисления-восстановления полученных пленок и с помощью UV-Vis спектрофотометрии изучались оптические свойства окрашенных и обесцвеченных пленок.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-20248).

- [1] *Simonenko N.P.* Production of 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
- [2] *Egorova T.L.* Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2 - Y_2O_3 system // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P.1061.
- [3] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P.1505
- [4] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.
- [5] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ(II)

Есарев И.В.¹, Лаптенкова А.В.², Гуржий В.В.², Панина Н.С.¹, Еремин А.В.³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт

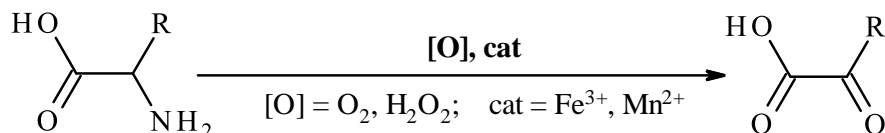
(технический университет), Россия

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

³Санкт-Петербургский Политехнический университет им. Петра Великого, Россия

otvetina46@gmail.com

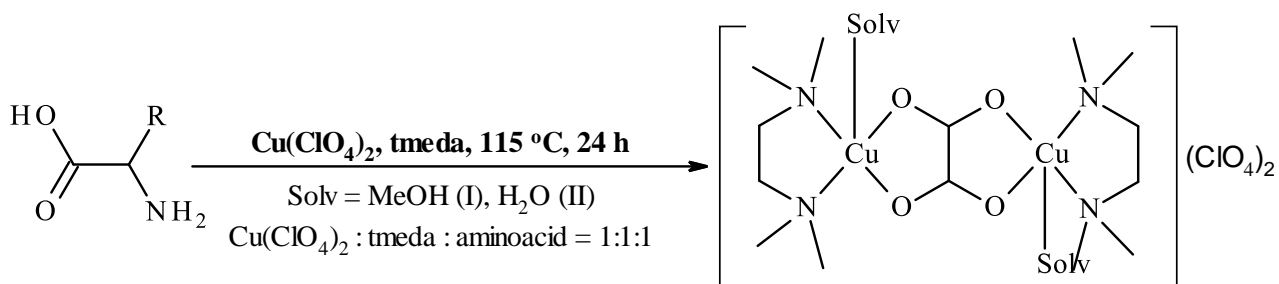
Каталитическое действие соединений d-элементов в реакциях окисления органических соединений и, в частности, аминокислот известно с начала XX-го века [1,2]. Так, в 1909 было описано «спонтанное» окисление цистеина до цистина в присутствии соединений железа [1], позднее, в [2] – окисление этиленгликоля, глицерина, маннита и метиламина в присутствии меди и ее соединений молекулярным кислородом в мягких условиях до формиат-ионов и формальдегида соответственно. Позже были исследованы реакции дезаминирования аминокислот, приводящие к образованию их кето-карбоновых производных [3]:



В случае глицина реакция, как правило, протекает более глубоко, с образованием оксалат-иона. Стоит отметить, что в присутствии очень сильных окислителей (KClO₃ и OsO₄, KO₂, O₃, соединения Ag(III) и др.) также возможна глубокая деструкция более сложных аминокислот, при этом происходит разрыв C–C связи углеродного скелета и образование щавелевой кислоты [4-7]. Однако примеров подобных процессов, протекающих в сравнительно мягких условиях и приводящих к деструкции C–C связей и разрушению остова аминокислот в настоящее время не опубликовано.

В данной работе мы исследовали реакции окисления глицина, аланина, глутамина, аргинина и пара-хлорфенилаланила в сольватермальных условиях (водные или метанольные растворы, 115 °С, 24 часа) при промотированном катализе комплексами меди(II). Во всех случаях единственным продуктом реакции является известный биядерный оксалат-мостиковый аминатный комплекс меди(II) [(tmeda)Cu^{II}(solv)(μ-kO,O,O',O'-

$C_2O_4Cu^{II}(solv)(tmeda)](ClO_4)_2$ ($tmeda = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин; $solv = H_2O, MeOH$), т.е. наблюдается деструкция остова аминокислот с образованием оксалат-ионов:



В случае аланина, глутамина, аргинина и пара-хлорфенилаланила в метанольных растворах образуется комплекс **I**, в случае глицина и использовании водной системы – **II**. Полученные комплексы **I** и **II** охарактеризованы методами структурного и элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии. **I** кристаллизуется в кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $P 2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a\ 11.3467(3)$ $b\ 8.1186(2)$ $c\ 15.7054(3)$ Å, $\beta\ 100.018(2)$, $V\ 1424.71$ Å³, $Z\ 2$, $R\ 0,0273$, **II** - в моноклинной сингонии с пр. гр. $P\bar{1}(2)$ с параметрами элементарной $a\ 7.5680(2)$ $b\ 10.0083(2)$ $c\ 18.7682(5)$ Å, $\alpha\ 87.913(2)$, $\beta\ 80.579(2)$, $\gamma\ 82.081(2)$, $V\ 1388.87$ Å³, $Z\ 4$, $R\ 0,0372$.

Предложен возможный путь окисления аминокислот молекулярным кислородом с участием комплексов меди.

- [1] *Mathews A.P. and Walker S.* The spontaneous oxidation of cystein and the action of iron and cyanides upon it. // *J.Biol.Chem.* 1909. V. 6. P. 289–298.
- [2] *Traube W.* Die Autoxydation aliphatischer Amino- und Polyhydroxylverbindungen// *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1910. V. 6. P. 763–772.
- [3] *Stadtman E. R. and Berlett B. S.* Fenton chemistry. Amino acid oxidation// *J. Biol. Chem.* 1991. V. 266. P. 17201-17211,
- [4] *Hofmann K. A., Ehrhart O. and Schneider O.* Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. II. Mitteilung// *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1913. V. 46. P. 1657-1668.
- [5] *Lissel M. and Gau A.* Reaktionen mit Kaliumsuperoxid 2 [1]. Spaltung von N-Acylglycinderivaten// *Zeitschrift für Naturforschung B.* 1986 V. 41. P. 367-370.
- [6] *Berger P., Karpel vel Leitner N., Doreâ M. And Legube B.* Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine// *Wat. Res.* 1999 V. 33, P. 433–441.
- [7] *Jaya Prakash Rao P., Sethuram B. and Navaneeth Rao T.* Kinetics of oxidative deamination of some amiino acids by diperiodatoargentate(III) in alkaline medium// *React. Kinet. Catal. Lett., Vol.* 29, No. 1, 289-296 (1985)

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ.

Зайнуллин О.Б., Коморников В.А., Тимаков И.С.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», ИК РАН им. А. В. Шубникова

В современном приборостроении оптические фильтры являются важной составляющей. В Институте кристаллографии разрабатываются методики выращивания кристаллов с узкой полосой оптического пропускания в различных областях оптического спектра.

Фильтры с узкой полосой пропускания в УФ диапазоне применяют в приборах "солнечно-слепой технологии" [1]. Данные работы ведутся с использованием двойных сульфатов переходных элементов, так называемых солей Туттона [2]. При этом оптические фильтры, полученные из кристаллов данных веществ, имеют оптическую область пропускания в видимой зоне, что негативно сказывается на технических характеристиках произведенных с их использованием приборов.

Настоящая работа посвящена определению условий получения кристаллов водорастворимых солей кобальта и никеля с необходимыми спектральными характеристиками. Хлориды кобальта и никеля привлекают внимание схожими оптическими свойствами и перспективами увеличения температурного диапазона эксплуатации.

В работе исследованы фазовые равновесия водно-солевых систем $\text{NiCl}_2\text{-CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$, определены области кристаллизации твердых растворов. Исследованы оптические спектры пропускания растворов данных соединений с близкой к насыщенным растворам концентрацией.

Полученные результаты позволили оптимизировать условия получения кристаллических образцов соединений $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Полученные кристаллические образцы исследованы методами РФА, ДСК/ТГА, получены спектральные характеристики.

Данные, полученные в результате исследований, позволяют разработать методики выращивания крупных монокристаллов из водных растворов, пригодных для практического применения в оптике.

[1] А.Э. Волошин, Е.Б. Руднева и др. Патент на изобретение RU 2417388 от 24.11.2006

[2] В.Л. Маноменова, Е.Б. Руднева и др. Кристаллография, **50**, 937-942, (2005).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОФЕНА В СИСТЕМЕ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ И НИТРАТОМ НАТРИЯ

Заходяева Ю.А.^{1,2}, Соловьев В.О.², Рудаков Д.Г.¹, Тимошенко А.В.¹, Вошкин А.А.^{1,2}

¹МИРЭА – Российский Технологический Университет, Москва, Россия

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

yz@igic.ras.ru

Тиофен и его производные входят в состав автомобильных и дизельных топлив, сырой нефти и масел. Соединения серы в жидком топливе приводят к загрязнению окружающей среды, а также снижают каталитическую активность при вторичной переработке топлива и вызывают коррозию технологического оборудования. Ввиду строгих ограничений на выбросы оксидов серы в атмосферу разрабатываются новые, эффективные и энергосберегающие технологии по выделению серосодержащих соединений из топлив [1–4].

Тиофен является важнейшим полупродуктом промышленной органической химии и исходным сырьем для производства присадок к маслам и топливам, лекарственных препаратов и пестицидов [5].

Целью данной работы является изучение межфазного распределения тиофена в системах с полиэтиленгликолем различной молекулярной массы и нитратом натрия.

Результаты исследований показали, что система на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 8000 и нитрата натрия проявляет эффективные экстрактивные свойства по отношению к тиофену, в свою очередь система на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 и нитрата натрия слабо экстрагирует тиофен из смеси углеводородов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10486).

- [1] Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Li C., Yang W., Jiang X. Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol// Fuel 233 (2018) 704 – 713.
- [2] Królikowski M. Liquid – liquid extraction of sulphur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids// J. Chem. Thermodynamics 131 (2019) 460 – 470.

- [3] Hadj-Kali M. K., Mulyono S., Hizaddin H. F., Wazeer I., El-Blidi L., Ali E., Hashim M. Ali, AlNashef I. M. Removal of Thiophene from Mixtures with n-Heptane by Selective Extraction Using Deep Eutectic Solvents// *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8415 – 8423.
- [4] Saha B. and Sengupta S. Extraction of Thiophenic Sulfur Compounds from Model Fuel Using a Water-Based Solvent// *Energy and fuels* 31 (2017) 996 – 1004.
- [5] Singh M. B., Chheda S. P., Reddy R. D., Haria L. K., Vaidya S. M., Gaikar V. G. Interfacial Behaviour of Substituted Dibenzothiophenes for their Extraction in Biphasic Dodecane-Ionic Liquid Systems// *Chemical Physics* 511 (2018) 54 – 62.

ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЕЙ Ni (II) И Co (II) В СИСТЕМЕ ПЭГ-1500 – NaNO₃ – H₂O

Зиновьева И.В.¹, Кольцова Е.С.¹, Заходяева Ю.А.^{1,2}, Вошкин А.А.^{1,2,3}

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

² МИРЕА – Российский технологический университет, Россия

³ Московский политехнический университет, Россия

iz@igic.ras.ru

Никель-металлогидридные (Ni-MH) аккумуляторы повсеместно используются в качестве источников энергии. Однако неправильная утилизация электронных отходов может привести к загрязнению окружающей среды, а также нанести вред здоровью человека. В продуктах первичной переработки Ni-MH аккумуляторов содержится большое количество стратегически важных металлов (Ni, Co, Mn, Zn, La, Ce и др.) [1,2]

В последнее время особое внимание уделяется созданию и развитию методов переработки электронных отходов с помощью экологически безопасных экстракционных систем, которые отвечают требованиям «зеленой химии». В связи с этим, большую перспективу практического применения имеют двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров, которые активно изучаются для извлечения и очистки органических и неорганических веществ [3-5].

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование межфазного распределения солей Ni (II) и Co (II) в новой экстракционной системе ПЭГ-1500 – NaNO₃ – H₂O [6]. Изучено влияние кинетического параметра (время контакта фаз) на эффективность извлечения ионов металлов. Изучена экстрагируемость металлов в зависимости от различных значений pH, исходной концентрации металла и других параметров. Проведен сравнительный анализ эффективности экстракции солей Ni (II) и Co (II) в ранее изученных сульфатных системах [3] и полученных данных. В целом, показана перспективность использования двухфазных водных систем на основе полиэтиленгликоля и нитрата натрия для извлечения Ni и Co из водных растворов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства
Москвы в рамках научного проекта № 19-33-70011.*

- [1] *Sobianowska-Turek A.* Hydrometallurgical recovery of metals: Ce, La, Co, Fe, Mn, Ni and Zn from the stream of used Ni-MH cells // *Waste Management*. 2018. V.77. P. 213-219.
- [2] *Meshrama P., Pandeya B.D., Abhilash* Perspective of availability and sustainable recycling prospects of metals in rechargeable batteries – A resource overview // *Resour. Policy*. 2019.V. 60. P. 9–22.
- [3] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Соловьева М.С., Вошкин А.А.* Экстракционное разделение компонентов растворов выщелачивания элементов питания // *Химическая технология*. 2016. № 12. С. 569–573.
- [4] *Заходяева Ю.А., Кольцова Е.С., Зиновьева И.В., Вошкин А.А.* Экстракция роданидных комплексов металлов в системе ППГ-425 – NaCl – H₂O // *Химическая технология*. 2018. №14. С. 702-704.
- [5] *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M.* Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol – sodium sulfate – water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V.52. №5. P. 890-893.
- [6] *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V.* Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *J. Chem. Eng. Data*. DOI: 10.1021/acs.jced.8b01138.

**СИНТЕЗ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[M(C_5H_7O_2)_x(C_4H_9O)_y]$
В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ОКСИДОВ
 $NiCo_2O_4$ И $NiMn_2O_4$**

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

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ), Москва, Россия

vlada-2@mail.ru

Наиболее важной задачей современной химии является разработка и совершенствование методов синтеза функциональных наноматериалов. При этом на сегодняшний день одним из наиболее универсальных подходов к получению наноматериалов различного типа является золь-гель технология, основанная на применении в качестве прекурсоров алкокси-β-дикетонатных комплексов металлов [1-5]. В то же время всё больший интерес в науке и технике сегодня вызывают материалы на основе $NiCo_2O_4$ и $NiMn_2O_4$ со структурой шпинели из-за их превосходных физико-химических свойств, которые продемонстрировали множество технологических применений: от катализаторов и датчиков до электродных материалов в электрохимических приборах. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза комплексов $[M(C_5H_7O_2)_x(C_4H_9O)_y]$ в качестве прекурсоров оксидов $NiCo_2O_4$ и $NiMn_2O_4$ со структурой шпинели.

Комплексы состава $[M(C_5H_7O_2)_x(C_4H_9O)_y]$ были получены в результате контролируемой термообработки растворов ацетилацетонатов металлов в н-бутиловом спирте. Процесс деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты контролировался с применением электронной (УФ-) и колебательной (ИК-) спектроскопии. Также для характеристики продуктов были использованы методы рефрактометрии и ротационной вискозиметрии. Кроме того, в ходе работы применялись рентгенофазовый и синхронный термический анализ.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-20248).

- [1] *Simonenko N.P.* Production of 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
- [2] *Egorova T.L.* Liquid-Phase Sythesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2 - Y_2O_3 system // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P.1061.
- [3] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P.1505
- [4] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.
- [5] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

КАТИОННОЕ ПАВ ХЛОРИД АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ В ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Исаева Ю.И.¹, Денисова С.А.¹, Елохов А.М.^{1,2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

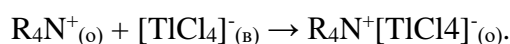
² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, Пермь, Россия

elhalex@yandex.ru

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) широко используются для концентрирования различных по природе веществ. Расслаивание водных растворов КПАВ возможно при введении высаливателей, анионных ПАВ в определенной концентрации или образования ионных жидкостей с органическими кислотами и их солями. Одним из перспективных технических катионных ПАВ является хлорид алкилбензилдиметиламмония ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, $n=10-18$, катамин АБ). В докладе рассмотрены основные направления использования катамина АБ для концентрирования ионов металлов в системах без органического растворителя, в частности, экстракция в присутствии неорганического высаливателя или смесями с неионными ПАВ, а также ионными жидкостями на основе катамина АБ.

Среди неорганических солей лучшими высаливателями являются хлориды натрия, калия и аммония, а также нитрат аммония. Изучение экстракции в системах неорганический высаливатель – катамин АБ – вода показало, что в отсутствие кислоты экстракция большинства элементов незначительная. Введение серной или хлороводородной кислоты приводит к росту извлечения большинства элементов. Во всех системах в присутствии кислот наблюдается количественная экстракция таллия (III).

Среди неорганических кислот наиболее приемлемым высаливателем, обеспечивающим максимальный интервал кислотности, в котором существует расслаивание, является азотная кислота. В оптимальных условиях исследовано распределение железа (III), иттрия, индия, цинка, лантана, тория (IV) и таллия (III). Наибольший интерес вызывает таллий (III), который при концентрации азотной кислоты выше 0,5 моль/л извлекается более чем на 90%. Предположительно он концентрируется по анионообменному механизму в виде тетрахлороталлат-иона:



Для повышения степени извлечения целесообразным является использование неорганических солей в качестве дополнительного высаливателя, так введение хлоридов натрия и калия в концентрации более 0,25 моль/л создают оптимальные условия для количественного извлечения таллия (III).

Другим направлением использования катамина АБ в экстракции является образование ионных жидкостей с производными салициловой кислоты. Методом изотермического титрования установлены границы областей расслаивания в системах катамин АБ – сульфосалициловая кислота (или салицилат натрия) – вода и в оптимальных условиях изучено распределение железа (III), цинка, кобальта и меди (II). Установлено, что степень извлечения ионов металлов зависит от начальной величины рН и сопровождается образованием комплексных соединений с салицилат- или сульфосалицилат-ионом.

Следующее направление – использование смесей катамина АБ с неионными ПАВ, в которых могут проявляться синергетические эффекты в высаливающей и экстракционной способности. В качестве неионного ПАВ использован неол АФ 9-12 (оксиэтилированный нонилфенол). Установлено, что высаливающая способность неорганических солей коррелирует с содержанием компонентов в смеси ПАВ. Так для смеси, содержащей катамин АБ и неол АФ 9-12 в массовом соотношении 3 : 1, лучшим высаливателем при комнатной температуре является нитрат натрия. Изучение распределения железа (III), индия, цинка, галлия, кадмия и таллия (III) в системе NaNO_3 – неол АФ 9-12 – катамин АБ – вода показало, что неионный ПАВ оказывает незначительное отрицательное влияние на экстракционную способность катамина АБ.

Таким образом, катамин АБ является эффективным анионообменным экстрагентом, позволяющим концентрировать ионы металлов в виде галогенидных ацидокомплексов при использовании неорганических солей и кислот в качестве высаливателя, а также фазообразователем для создания ионных жидкостей на основе производных салициловой кислоты.

МОДУЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir(III) С 2-АРИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛАМИ

Калле П.^{1,2}, Билялова А.А.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2}, Долженко В.Д.², Беззубов С.И.¹

¹ Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

p10051997@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли широкое применение в различных областях химии благодаря своим фотофизическим и электрохимическим свойствам, а также исключительной стабильности. Однако, для некоторых целей (катализ, медицина) интерес представляют и лабильные комплексы Ir(III), представленные лишь единичными примерами, так как гораздо предпочтительнее образование инертных комплексов Ir(III) с октаэдрической геометрией.

Предполагается, что стерически затрудненные лиганды могут дестабилизировать октаэдрическую геометрию вокруг иона Ir³⁺, повышая лабильность комплекса. В данной работе [1] исследованы бис-циклометаллированные комплексы Ir(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом (**1**) и с 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)-фенантроимидазолом (**2**). Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс **1** кристаллизуется в форме мономера с крайне редкой тригонально-бипирамидальной координацией иридия, а комплекс **2** – в виде обычного димера с мостиковыми атомами хлора и октаэдрической координацией у атома Ir(III). Обнаружение столь различающихся по геометрии комплексов Ir(III) с близко родственными лигандами позволяет предполагать наличие динамического равновесия мономер-димер в растворе, в то время как кристаллизуется лишь одна из форм. Лабильность мономерного комплекса была продемонстрирована в реакции с газообразным иодом. В кристалле (**1**) существуют две независимые молекулы комплекса **1А** и **1Б**; молекулы комплексов образуют трехмерную упаковку с широкими каналами, которые можно рассматривать как наноразмерные реакторы. Динамику реакции исследовали с помощью РСА. Комплексы типа **1А**, атомы хлора которых направлены непосредственно внутрь каналов, сначала координируют две молекулы I₂, тогда как комплексы **1Б** из-за стерических препятствий, создаваемых крупными лигандами соседнего комплекса, взаимодействуют всего

с одной молекулой иода. Дальнейшее повышение концентрации иода в каналах приводит к замещению Cl на I только в комплексе **1A**.

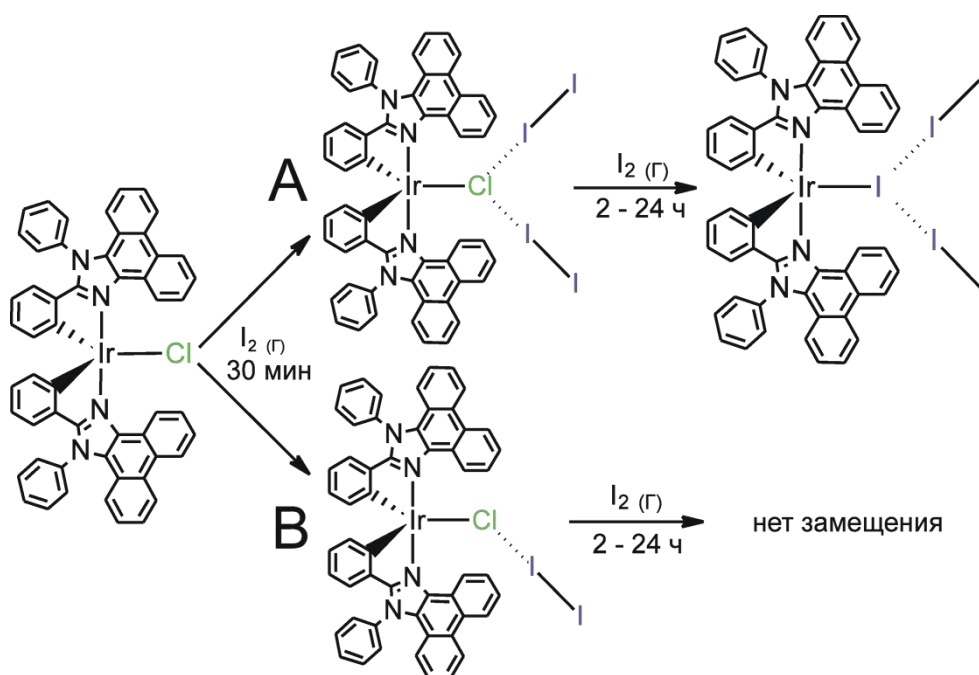


Рис. 1. Схема реакции селективного замещения хлорида на иодид в комплексе **1**

Таким образом, предложен способ управления реакционной способностью циклометаллированных комплексов иридия(III) за счет влияния на их геометрию. С помощью РСА охарактеризована стереоселективная реакция замещения хлорида на иодид в пентакоординированном комплексе Ir(III), проходящая с сохранением монокристалла.

[1] S. I. Bezzubov, P. Kalle, A. A. Bilyalova, S. V. Tatarin, V. D. Dolzhenko, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 12779-12783.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект №17-73-10084).*

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВСТРАИВАНИЯ КАТИОНА БАРИЯ (Ba^+) В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ РЕШЁТКУ КСЕНОНА

Каморзин Б.Б.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

mr.kamorzin@yandex.ru

Моделирование сайтов захвата матрично-изолированных заряженных частиц не является тривиальной задачей, в первую очередь из-за сложности аппроксимации поверхности потенциальной энергии. Так, ввиду огромного числа рассматриваемых атомов и размеров их электронных оболочек, неэмпирическое моделирование невозможно использовать для решения данной задачи. Для получения количественных оценок интересующих свойств нейтральных частиц в матрицах [1] может быть использован метод DIM (Diatomics-In-Molecules). Однако наличие заряженной частицы требует обобщения подхода для учёта неаддитивных поляризационных эффектов, оказываемых на окружение иона. Одним из наиболее точных методов рассмотрения данных взаимодействий является метод поляризуемых точечных диполей [2], в явном виде учитывающий классические электростатические взаимодействия в заряженных или полярных системах.

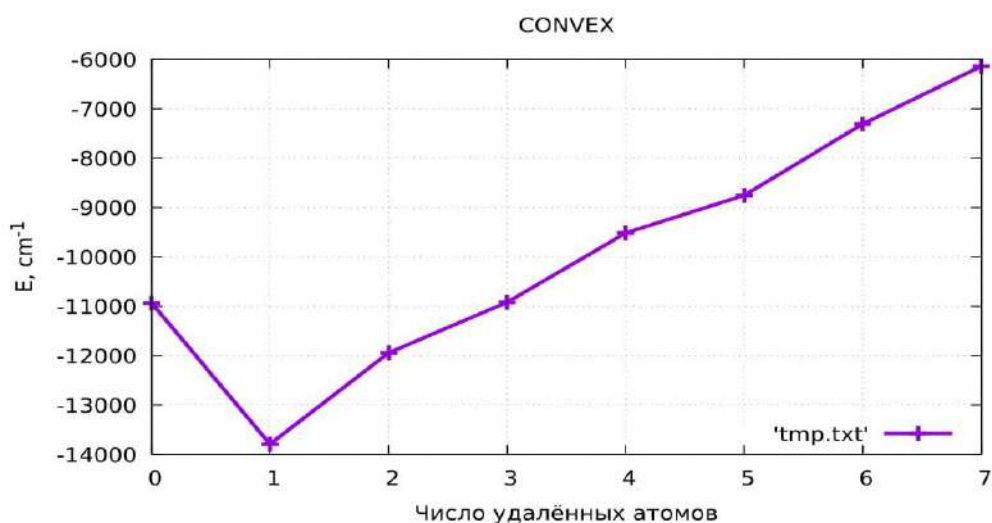


Рис. 1. Относительные энергии встраивания Ba^+ в решётку ксенона.

В настоящей работе образом рассмотрена структура и стабильность сайтов захвата катиона Ba^+ матрицей ксенона. Данная система представляет большой практический интерес в связи с экспериментами по обнаружению двойного безнейтринного бета-распада. Проведённый анализ позволил оценить относительную термодинамическую стабильность в варианте большого термодинамического ансамбля различных вариантов встраивания атома в решётку путём удаления 1-7 атомов инертного газа и помещения катиона в образовавшуюся вакансию. Данный процесс приводит к локальной деформации кристаллической решётки, причём пренебрежение поляризационными эффектами приводит к неверным геометриям по результатам процедуры оптимизации. Показано, что наиболее стабильным является сайт замещения, отвечающий замене одного атома ксенона на барий (рис. 1).

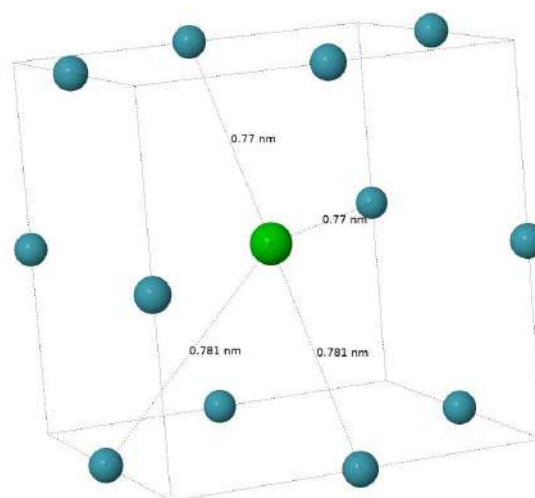


Рис. 2. Геометрия первой координационной сферы $Ba^+@Xe$.

Ввиду сильного парного взаимодействия между катионом бария и атомом ксенона (в сравнении с нейтральным $Ba-Xe$), геометрия первой координационной сферы данного сайта оказывается деформированной: катион бария смещается от центра, нарушая тем самым высокую симметрию (рис. 2).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 17-13-01466).

- [1] *J.P. Visticot, P. de Pujo, J.M. Mestdagh, A. Lallement, J. Berlande, O. Sublemontier, P. Meynadier, and J. Cuvelie* Experiment versus molecular dynamics simulation: Spectroscopy of $Ba-(Ar)_n$ clusters // *J. Chem. Phys.* 100, 158 (1994)
- [2] *J. Sala, E. Guàrdia, and M. Marsia* The polarizable point dipoles method with electrostatic damping: Implementation on a model system // *J. Chem. Phys.* 133, 234101 (2010)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La, Ce, Pr и Nd)

Кирдянкин Д.И., Эллерт О.Г., Егорышева А.В.

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

kird.den@rambler.ru

В этой работе впервые было проведено исследование магнитных свойств новых оксидов РЗЭ составов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La, Ce, Pr и Nd) со структурой розиаита (пр. гр. P-3m1). Данные соединения проявили себя как эффективные и стабильные катализаторы в реакции окисления монооксида углерода [1]. В этом ряду изоструктурных соединений, по мере увеличения порядкового номера лантаноида наблюдаются значительные изменения характера магнитного поведения.

Измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости проводили на магнетометре PPMS-9T (ИОНХ РАН) в широком интервале температур (2-300 К) и полей (100-50000 Э). Если посмотреть на температурные зависимости магнитной восприимчивости, то, может показаться, что все образцы демонстрируют парамагнитное поведение, но это не так (Рис. 1а). $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ имеет только парамагнитную подрешетку Fe^{3+} , так как La^{3+} немагнитен, тогда как у остальных в ряду добавляется магнитный ион лантаноида, и количество электронов в нем на единицу возрастает $\text{Ce}^{3+}(f^1)$, $\text{Pr}^{3+}(f^2)$ и $\text{Nd}^{3+}(f^3)$. Магнитное поведение иона с двумя или тремя электронами ($\text{Pr}^{3+}(f^2)$ и $\text{Nd}^{3+}(f^3)$ соответственно) неотличимо, это характерно для сложных орбит f электронов. Но наличие только одного f электрона у Ce^{3+} приближает его по магнитному поведению к d электрону и приводит к ферримагнетизму подрешеток Ce^{3+} и Fe^{3+} , что становится невозможным при увеличении числа f электронов. Детальное рассмотрение образца с Ce позволяет заметить резкое повышение намагниченности при $T < 10$ К и небольшое отклонение от линейности на рисунке с обратной восприимчивостью, что связано с ферримагнитным переходом.

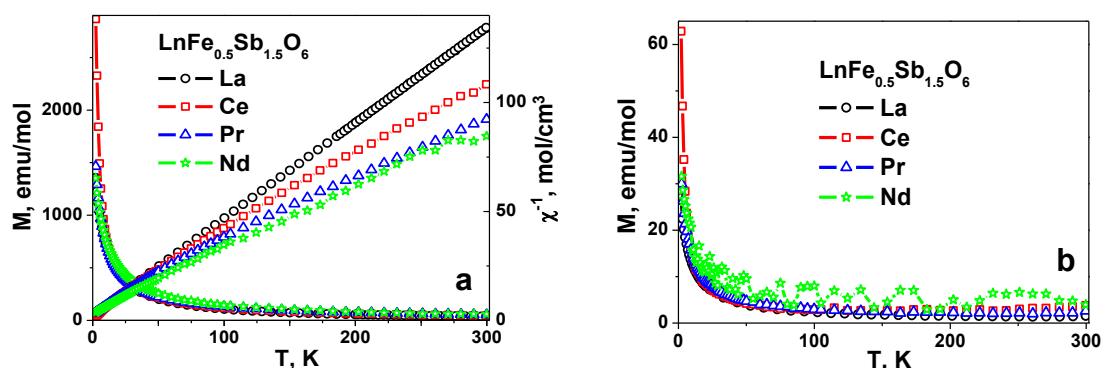


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности (M) и обратной восприимчивости χ^{-1} в $H = 5000$ Э (а) и намагниченности (M) в $H = 100$ Э (б).

Магнитно неотличимые $\text{Pr}^{3+}(f^2)$ и $\text{Nd}^{3+}(f^3)$ становятся очень разными в слабом поле 100 Э (Рис. 1 b), их отличает небольшая деталь, недоступная для невооруженного взгляда. Наблюдается разброс значений M для $\text{NdFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в слабом поле, хотя при $T < 10$ К кривые $M(T)$ становятся плавными. Следует отметить, что этот результат указывает на некоторое различие в магнитном поведении образца с Nd от других изученных образцов, что может быть обусловлено различными вкладами температурно независимого магнетизма (парамагнетизм Паули). Таким образом, отсутствие температурно независимого вклада уменьшает магнитный отклик и может увеличить ошибку измерений. $M(T)$ для $\text{NdFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ демонстрирует отклонение от линейности при $T \geq 250$ К, что может объясняться образованием парамагнетизма Паули при этой температуре, тогда как у $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ вклад парамагнетизма Паули заметен и при более низких температурах. Расчетные величины эффективных магнитных моментов μ_B (Таблица 1) соответствуют структурными данными и немного занижены по сравнению с теоретическими при комнатной температуре для всех соединений кроме $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Учитывая то, что Θ_W отрицательны, этот результат может указывать на преимущественный вклад антиферромагнитных взаимодействий.

Таблица. 1. Магнитные свойства образцов

	$\mu_{\text{eff}}^{\text{eff}}$ (χT), μ_B	по Кюри-Вейссу		по Паули			$\mu_{\text{eff}}^{\text{Теор}}$, μ_B	H_c , Oe
		μ_{eff} , μ_B	Θ_P , К	μ_{eff} , μ_B	Θ_P , К	χ^0 , cm^3/mol		
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	2.99(1)	3.01(1)	-6.15(5)	отсутствует			2.96	20
$\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	4.7(1)	4.92(2)	-32(2)	4.28(2)	-5.3(7)	0.00172(6)	4.88	20
$\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	5.1(1)	5.43(1)	-43.3(9)	4.91(3)	-21(1)	0.00147(9)	5.52	20
$\text{NdFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	5.3(1)	5.25(1)	-15.2(5)	выше 250 К			5.52	35

Одинаковые величины коэрцитивной силы могут быть обусловлены преимущественным магнитным вкладом ионов Fe^{3+} в подрешетке, который не изменяется в этих изоструктурных образцах.

Изучение магнитных свойств этого нового изоструктурного ряда соединений позволило выявить неожиданные детали магнитного поведения некоторых составов, которые невозможно было заранее предсказать. Так в образце $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ впервые обнаружен ферримагнитный переход в низких температурах. Предложенная интерпретация парамагнитных свойств составов с ионами $\text{Pr}^{3+}(f^2)$ и $\text{Nd}^{3+}(f^3)$, показала отличия, которые трудно было ожидать исходя из литературных данных и теоретических предпосылок.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-03-00470 А

СТРОЕНИЕ НОВОГО САЙТА ЗАХВАТА, ОБНАРУЖЕННОГО У СИСТЕМ $Ba@Rg$ ($Rg = Ar, Kr, Xe$).

Клещина Н.Н.¹, Лейбин И.В.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

kleshchina.nn@gmail.com

Работы по матричной изоляции часто можно встретить в современных литературных источниках. Одной из наиболее актуальных тематик на настоящий момент является эксперимент EXO-200 [1], в рамках которого детектирование результата проводится по средством изучения кристаллического ксенона, который должен содержать небольшую примесь бария $Ba@Xe$.

Матричные системы интересны тем, что спектроскопические свойства атомов и молекул при встраивании претерпевают изменения. Так в результате внедрения атомов в кристалл инертного газа вместо одной или нескольких узких линий на спектре присутствуют размытые полосы мультиплетной структуры. Число отдельных полос приравнивают к количеству устойчивых сайтов захвата. Зачастую сигналы представляют из себя триплеты, однако в работах [2, 3], посвященной системам $Ba@Rg$, впервые был обнаружен сайт, спектр поглощения которого состоит из отдельно отстоящих дублета и синглета (2+1 структура). Такая специфическая структура приводит к предположению о том, что сайт не обладает высшей группой симметрии T_d или O_h .

В ранее упомянутой работе [2] предполагается, что этот сайт образован удалением пяти атомов инертного газа S_5 и обладает симметрией D_{3h} . Однако рассчитанный спектр поглощения для такой структуры не согласуется с экспериментальными данными. Отметим также, что предложенный сайт имеет структуру, которая не может существовать в ГЦК решетке. Таким образом встраивание атома металла в вакансию S_5 свидетельствовало бы о наличии дефектов в матрице, что противоречит условиям эксперимента.

В данной работе с использованием метода, описанного в статье [4], нами были определены относительные устойчивости различных сайтов захвата в системах $Ba@Rg$ ($Rg=Ar, Kr, Xe$). Среди сайтов, продемонстрировавших термодинамическую стабильность во всех матрицах, присутствует сайт, образованный удалением семи атомов инертного газа S_7 . На рис. 1 видно, что спектры поглощения для сайта S_7 в матрицах аргона, криптона и ксенона,

рассчитанные с использованием молекулярно-динамического моделирования, хорошо согласуются с экспериментом.

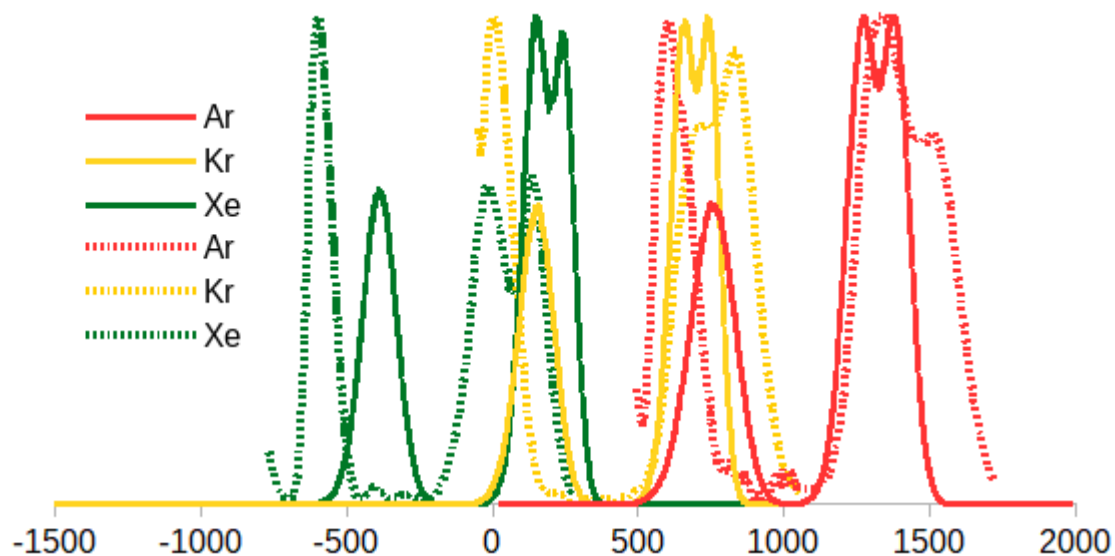


Рис. 1. Сплошной линией изображены рассчитанные спектры поглощения для сайта S7 в матрицах аргона, криптона и ксенона, пунктирной линией показаны экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-13-01466).

- [1] Y. Lin, EXO-200 Collaboration. Status and improved detector performance of EXO-200 // J. Phys.: Conf. Ser. 2017, №888, p. 1223.
- [2] Davis B., Gervais B., Mccaffrey J. An investigation of the sites occupied by atomic barium in solid xenon—A 2D-EE luminescence spectroscopy and molecular dynamics study // The Journal of Chemical Physics. 2018, v. 148, p. 124308.
- [3] Davis B., Mccaffrey, J. Luminescence of Atomic Barium in Rare Gas Matrices - A 2D-Excitation/emission Spectroscopy Study // The Journal of Physical Chemistry A. 2018, v. 122(37), p. 124308.
- [4] Ozerov, G. K., Bezrukov, D. S., Buchachenko, A. A. Computational study of the stable atomic trapping sites in Ar lattice // Low Temperature Physics. 2019, v. 45(3), pp. 301–309.
- [5] Tao L.G., Kleshchina N.N., Buchachenko A.A., Bezrukov D.S. et al Modeling of Manganese Atom and Dimer Isolated in Solid Rare Gases: Structure, Stability, and Effect on Spin Coupling // J. Chem. Phys. 2017, v. 121, pp. 2429-2441.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-БОРАТНЫХ АНИОНОВ С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ БОР-УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТ-КЛОЗО-БОРАТОВ.

Клюкин И.Н.^{1,2}, Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹ Кафедра неорганической химии, СПбГТИ(ТУ)

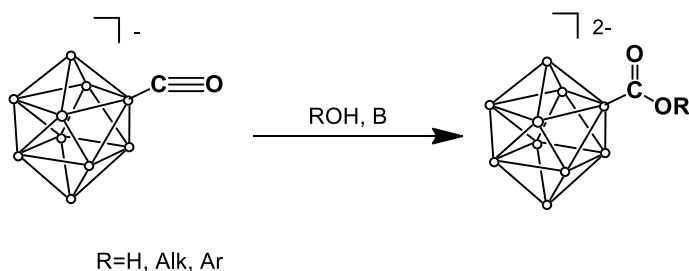
² Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

klukinil@gmail.com

Современная химия кластерных анионов бора накопила огромный арсенал методов модификации борных полиэдров. Были созданы регио- и стереоселективные подходы к получению производных с различными экзо-полиэдрическими связями, позволяющие вводить один или несколько функциональных заместителей. Производные кластерных анионов бора с экзо-полиэдрической связью бор-углерод можно назвать одними из самых перспективных в создании бионеорганических систем. Данное обстоятельство связано с широкими возможностями модификации производных экзо-полиэдрической связью бор-углерод, что позволяет создавать на основе данных производных элементоорганические аналоги соединений, обладающих биологической активностью [1].

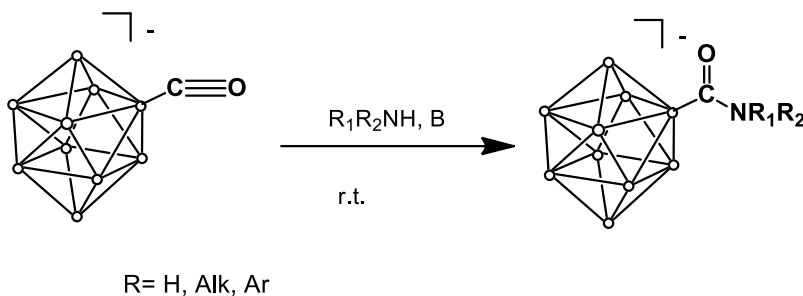
В данной работе нами рассмотрены основные подходы к созданию производных клозо-декаборатного аниона со связью бор-углерод, .

Борирированные карбоновые кислоты и их производные могут выступать перспективными синтонами для создания совершенно новых типов лигандов. Получение этих производных основано на взаимодействии моно-карбонильных производных $[B_nH_{n-1}CO]^-$, $n=10,12$ с O-нуклеофилами (H_2O , спирты). В работе [1] впервые были опубликованы процессы взаимодействия спиртов с $[B_{10}H_{9-1}CO]^-$, но описание влияния строения нуклеофильного субстрата на физико-химические и спектральные данные отсутствуют.



Было изучено взаимодействие с простыми первичными и вторичными спиртами (этанолом, бутанолом и пропанолом-2). Использование полифункциональных O-нуклеофилов (многоатомные алифатические и ароматические спирты) позволит получать производные *клозо*-боратных анионов с экзо-полиэдрическим заместителем, содержащим в своем составе несколько функциональных групп.

Амиды являются классом соединений, способными выступать в качестве лигандов для получения координационных соединений металлов, нашедших свое применение, например, в создании контрастных агентов для МРТ. На основе процессов присоединения молекул аммиака, первичных и вторичных аминов к моно-карбонильным производным $[B_nH_{n-1}CO]^-$, $n=10,12$ будут получены борилированные амидные производные.



Изучено взаимодействие с первичными и вторичными аминами (этиламин и бутиламин). Использование полифункциональных N-нуклеофилов (многоатомные алифатические и ароматические амины) позволило получать производные *клозо*-боратных анионов с экзо-полиэдрическим заместителем, содержащим в своем составе несколько функциональных групп.

Таким образом, разработаны подходы к получению производных *клозо*-дека- и додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими карбоксилатными группами на основе процессов нуклеофильного присоединения к производным *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_{10}H_9CO]^-$.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 18-73-00049

- [1] M. V. Lisovskii, N. V. Plyavnik, G. A. Serebrennikova, K. Yu. Zhizhin, E. A. Malinina, and N. T. Kuznetsov Carbonyl-*closo*-borate Anions $[2-B_{10}H_9(CO)]^-$ and $[B_{12}H_{11}(CO)]^-$ in the Synthesis of Lipophilic Compounds – Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 50, No. 1, 2005, P. 20–28.
- [2] Kenneth Shelly, Carolyn B. Knobler, and M. Frederick Hawthorne Synthesis of Monosubstituted Derivatives of *closo*-Decahydrodecaborate(2-). X-ray Crystal Structures of $[closo-2-B_{10}H_9CO]^-$ and $[closo-2-B_{10}H_9NCO]^-$ - Inorg. Chem. 1992, 31, 2889-2892

ЭКСТРАКЦИЯ НИТРАТОВ Ce(III) и La(III) В СИСТЕМЕ ПЭО-1500 – NaNO₃ – H₂O

Кольцова Е.С.¹, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.¹, Вошкин А.А.^{1,2}

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

² Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

ek@igic.ras.ru

Использование электронных устройств во всем мире растет с каждым годом, как и количество отработанной электроники. В составе данных отходов присутствуют ценные материалы, в том числе редкоземельные металлы (Ce, La и др.) [1]. В связи с чем возникла проблема утилизации данных видов отходов. Для решения этой проблемы возможно использование одного из метода гидрометаллургии — экстракции. Традиционная жидкостная экстракция имеет ряд недостатков — использование токсичных и дорогостоящих органических растворителей, их пожаро-, взрывоопасность [2].

В настоящее время интенсивно развивается направление экстракционной химии, связанное с использованием систем на основе водорастворимых полимеров [3, 4] для разделения ионов металлов. Данные полимеры безопасны, не горючи и биоразлагаемы.

Целью настоящего исследования было определение количественных характеристик экстракции нитратов церия(III) и лантана(III) в двухфазной водной системе ПЭО-1500 – NaNO₃ – H₂O.

В результате проведенных исследований были получены изотермы экстракции солей Ce(III) и La(III) при температуре 25°C в системе ПЭО-1500 – NaNO₃ – H₂O, а также построена зависимость коэффициента распределения от значений pH в широком диапазоне.

На основе полученных данных можно сделать вывод о возможности использования исследуемых систем для эффективного извлечения нитратов церия(III) и лантана(III), а также подобрать состав экстракционной системы, позволяющий реализовать их разделение.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках
научного проекта №18-29-24170.*

- [1] *Granata G., Pagnanelli F., Moscardini E., Takacova Z., Havlik T., Toro L.* Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations // *Journal of Power Sources*. 2012. V 212. P. 205-211.
- [2] *Shirania M., Habibollahib S., Akbari A.* Centrifuge-less deep eutectic solvent based magnetic nanofluid-linked airagitated liquid–liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and arsenic in food samples and non-alcoholic beverages // *Food Chemistry*, 2019, v. 281, p. 304 – 311.
- [3] *Заходяева Ю.А., Кольцова Е.С., Зиновьева И.В., Вошкин А.А.* Экстракция роданидных комплексов металлов в системе ППГ-425 – NaCl – H₂O // *Химическая технология*. 2018. №14. с. 402 – 407.
- [4] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Соловьева М.С., Вошкин А.А.* Экстракционное разделение компонентов растворов выщелачивания элементов питания // *Химическая технология*. 2016. Т. 17. №12. с. 569 – 573.

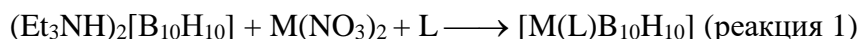
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II) С ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ И O, N СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ.

Короленко С.Е., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Малинина Е. А., Кузнецов Н. Т.

ИОНХ РАН

В работе изучена реакционная способность декагидро-клозо-декаборатного аниона в реакциях комплексообразования металлов промежуточной группы (Cd(II), Zn(II)) в присутствии O и N содержащих лигандов. Установлено, что в зависимости от природы лигандов L, условий синтеза, природы металла-комплексообразователя и растворителя образуются внутри- и внешнесферные комплексы различного состава и строения.

Внутрисферные моноядерные комплексы общей формулы $[M(L)_2B_{10}H_{10}]$ образуются в CH_3CN по реакции 1. Выделены и охарактеризованы комплексы Cd(II) с *bipy*, *bra*, *phen* и Zn(II) с *bipy* и *phen* и *клозо*-декаборатным анионом.



Природа лигандов L оказывает существенное влияние на ход реакции, в случае *bra* (кроме Cd(II)) по реакции 1 образуются комплексы состава $[M(H_2O)_2(NO_3)_2][B_{10}H_{10}]$. Проведение реакции 1 в DMF в зависимости от природы металла-комплексообразователя и лиганда L приводит к формированию либо *трис*-хелатных комплексов $[M(L)_3][B_{10}H_{10}]$, комплексов $[M(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ или внутрисферных $[M(L)_2B_{10}H_{10}]$. Так, в частности образование *трис*-хелатных комплексов Cd(II) и Zn(II) наблюдается для 5N*phen* и *phen* (Zn(II) - 1 фракция); комплексов $[Zn(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$ для *bipy*, *bra* и комплексов $[M(L)_2B_{10}H_{10}]$ для *phen* (Zn(II) – 2 фракция), *bipy*, *bra* (Cd(II)).

Трис-хелатные комплексы $[M(L)_3][B_{10}H_{10}]$ селективно, с количественным выходом образуются в результате твердофазного синтеза (реакция обмена лигандами), (реакция 2).



Использование в качестве источника *клозо*-декаборатного аниона, аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ привело в случае *bipy* и *bra* к образованию внутрисферных комплексов $[Cd(L)_2B_{10}H_{10}]$, причем согласно данным РФА комплексы имеют другой изомерный состав.

Все полученные соединения идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Методом РСА определено строение комплексов $[Cd(DMF)_6][B_{10}H_{10}]$, $[Cd(bipy)_2B_{10}H_{10}]$ и $[Zn(bipy)_3][B_{10}H_{10}]$. Сравнительный анализ данных ИК спектроскопии и

РФА показал изоструктурность однотипных комплексов Cd(II) и Zn(II). В комплексе $[\text{Cd}(\text{bipy})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, кластерный анион бора координируется к атому кадмия апикальным ребром 1-2 с образованием 3ц2е связей. В комплексе $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ идентифицированы дальние контакты (C)H...H(B).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РФ НШ-2845.2018.3

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С БЛИЗКИМИ СТРУКТУРАМИ, НО РАЗНЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Н.Е. Кочетов^{1,2}, А.В. Акимов², Д.В. Корчагин², Е.А. Юрьева², J. Nehr Korn³, K. Holldack⁴,
A. Schnegg⁵ и С.М. Алдошин²*

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт Проблем Химической Физики, Черноголовка, Россия

³ National High Magnetic Field Laboratory & Florida State University, Таллахасси, США

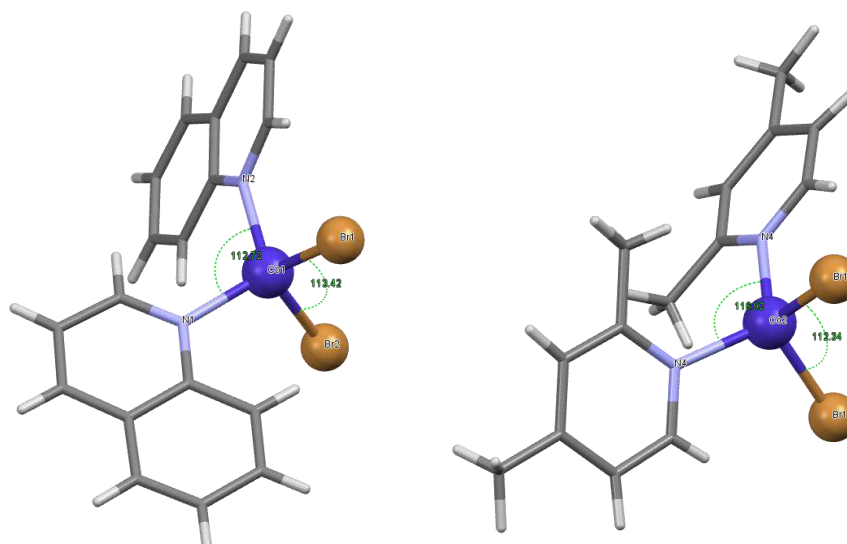
⁴ Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Берлин, Германия

⁵ MPI for Chemical Energy Conversion, Мюльхайм, Германия

nick.kochetov@gmail.com

Настоящая работа посвящена изучению магнитных свойств двух тетраэдрических комплексов кобальта $\text{Co}(\text{N})_2\text{Br}_2$ с близкими структурами [1]. Существуют небольшие структурные различия, которые привели, однако, к сильно отличающимся магнитным свойствам. Самое поразительное, что только у одного комплекса наблюдается медленная релаксация намагниченности. [2,3] Было проведено сравнительное исследование, чтобы определить весь набор магнитных параметров, и чтобы идентифицировать структурный фактор этих комплексов, который оказывает влияние на их магнитные свойства. В этой работе использовались такие передовые экспериментальные методы, как низкотемпературная ЭПР спектроскопия в X-диапазоне, многочастотная ЭПР-спектроскопия и спектроскопия ЭПР FD-FT THz. Кроме того, ЭПР-спектроскопия в X-диапазоне позволила экспериментально определить знак расщепления в нулевом поле (ZFS) из-за эффекта термической поляризации. Оба комплекса имеют $|D| \sim 6 \text{ см}^{-1}$, большое соотношение E/D , но разные знаки величины ZFS. Комплекс с мономолекулярными магнитными свойствами имеет отрицательный знак D.

Проведенный квантово-химический модельный эксперимент показал, что небольшое изменение тетраэдрического угла может вызвать изменение знака D.



- [1] Denis V. Korchagin, Gennadii V. Shilov, Sergey M. Aldoshin, Roman B. Morgunov, Artem D. Talantsev, Elena A. Yureva *Polyhedron* 102 (2015) 147–151
- [2] Andrew V. Palii, Denis V. Korchagin, Elena A. Yureva, Alexander V. Akimov, Eugeni Ya. Misochko, Gennady V. Shilov, Artem D. Talantsev, Roman B. Morgunov, Sergey M. Aldoshin, and Boris S. Tsukerblat. *Inorganic Chemistry*. 2016, № 55 (19), p. 9696–9706
- [3] D. V. Korchagin, A. Palii, E. A. Yureva, A. V. Akimov, E. Y. Misochko, G. V. Shilov, A. D. Talantsev, R. B. Morgunov, A. A. Shakin, S. M. Aldoshin and B. Tsukerblat, *Dalton Trans.*, 2017, DOI: 10.1039/C7DT01236E

Благодарности:

the Ministry of Education and Science of Russian Federation (Agreement No. 14.W03.31.0001-Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka).

The National High Magnetic Field Laboratory is supported by National Science Foundation through NSF/DMR-1644779 and the State of Florida.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ BF_2 -ДИПИРРОМЕТЕНОВ

Критская А.Ю.¹, Березин М.Б.¹, Антипа Е.В.¹

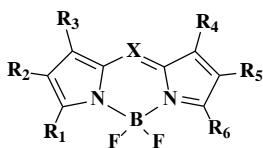
¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

AYNikonova@mail.ru

Одной из наиболее актуальных проблем современной химии является получение новых люминофоров, пригодных для решения задач аналитической химии, медицины, биологии, лазерной техники и др. Начало 21 века ознаменовалось становлением и активным развитием химии и фотоники нового класса люминофоров, включающего координационные соединения *d*- и *p*-элементов с дипиррометеновыми хелатными лигандами. Среди многообразия дипиррометеновых люминофоров, созданных синтетиками за прошедший период, особый интерес вызывает семейство 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индаценов, то есть бор(III)дипиррометенатов (BODIPY), продемонстрировавших свой уникальный потенциал использования в большинстве областей применения люминофоров. Преимущества BODIPY – регулируемые в широком диапазоне за счет структурных и сольватационных факторов значения квантового выхода (до 100%), длин волн поглощения и испускания, а также высокие фото- и термостабильность, что позволяет подстроить свойства люминофора под большинство практических задач.

Наряду с большими успехами в области синтеза новых BODIPY, анализ закономерностей влияния структурных и сольватационных факторов на их спектрально-люминесцентные и другие физико-химические свойства является актуальной задачей сегодняшнего дня. Кроме того, как показывают последние исследования, дипиррометенаты бора(III) генерируют вынужденное лазерное излучение с высоким ресурсом в растворах различных растворителей, что обуславливает их практическое применение в качестве сенсоров и компонентов оптических устройств. Поэтому для практического использования важны представления о механизмах и количественных характеристиках процессов фотодеструкции дипиррометеновых красителей в зависимости от особенностей их молекулярного строения, природы среды и пр.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении влияния типов структурной модификации BF₂-дипиррометенов на их спектрально-люминесцентные свойства и фотостабильность в растворах.



1–8

- 1: R₁=R₃=R₄=R₆=CH₃; X=CH
- 2: R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=R₆=CH₃; X=CH
- 3: R₁=R₃=R₄=R₆=CH₃; R₂=R₅=C₇H₁₅; X=CH
- 4: R₁=R₃=R₄=R₆=CH₃; R₂=R₅=CH₂Ph; X=CH
- 5: R₁=R₃=R₄=R₆=Ph; X=CH
- 6: R₁=R₃=R₄=R₆=Ph; X=N
- 7: R₁=R₃=R₄=R₆=Ph; R₂=R₅=Cl; X=N
- 8: R₁=R₃=R₄=R₆=Ph; R₂=R₅=Br; X=N

Рис. 1. Объекты исследования.

BODIPY **1-5** характеризуются интенсивным поглощением ($\lg \varepsilon = 4.99$), высокими (от 38 до 100%) значениями квантового выхода флуоресценции и периода полураспада ($\tau_{1/2} = 15-275$ часов). Введение в β -положения пиррольных фрагментов молекулы алкильных или ароматического бензильного заместителей (BODIPY **2-4**) вызывают существенный (20-31 нм) батохромный сдвиг интенсивных полос в спектрах поглощения и испускания по сравнению с незамещенным аналогом **1**. Введение бензильных заместителей в β -положения пиррольных фрагментов немного уменьшает фотостабильность BODIPY**4** в сравнении с BODIPY**1** за счет, по-видимому, уменьшения индукционного эффекта заместителя. Гораздо меньше времени требуется до полного обесцвечивания раствора гексаметилзамещенного комплекса **2**: $\tau_{1/2}$ минимален и составляет 18 часов. Фенильное замещение (BODIPY **5**) пиррольных ядер дает еще больший (до 60-96 нм) батохромный сдвиг интенсивных полос поглощения и испускания, не изменяя квантового выхода флуоресценции. Благодаря наличию четырех фенильных заместителей, проявляющих σ -электроноакцепторные свойства, BODIPY **5** является наиболее фотостабильным ($\tau_{1/2} = 275$ часов).

Замена метинового мезо-спейсера на аза-мостик (BODIPY **6**) является эффективным способом смещения максимумов полос в ЭСП (до 136-151 нм) и флуоресценции (до 158-170 нм) комплексов в область фототерапевтического окна, при этом заметно снижается квантовый выход флуоресценции и фотостабильность. Галогенирование β -позиций пиррольных циклов тетрафенил-аза-BODIPY практически не влияет на положение максимумов полос поглощения и флуоресценции, но существенно снижает фотостабильность и квантовый выход флуоресценции для BODIPY **7** и **8**.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ МЕТОТРЕКСАТА

Критский И.Л., Волкова Т.В., Терехова И.В.

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

ilk@isc-ras.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой кристаллические каркасы, образованные ионами металлов, координированными через жесткие органические лиганды. Подобного рода материалы зачастую обладают пористой структурой с высокими показателями удельной площади поверхности (более 500 м²/г), что обуславливает широкие возможности их применения.

В работе исследован полученный ранее биосовместимый МОКП на основе ионов калия и γ -циклодекстрина, обладающий микропористой структурой. Наличие пористой поверхности позволяет использовать его в качестве потенциального средства доставки лекарственных соединений. В качестве модельного лекарственного вещества (ЛВ) был выбран антиметаболит метотрексат (МТХ, рис. 1), использующийся в терапии аутоиммунных заболеваний.

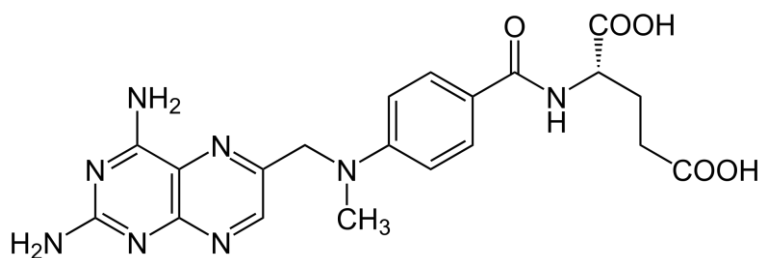


Рис. 1. Структура метотрексата

В работе рассмотрено два метода загрузки МТХ в МОКП: 1) метод пропитывания, заключающийся в адсорбции ЛВ из насыщенного спиртового раствора, в котором МОКП не растворим; 2) соосаждение — включение ЛВ в МОКП из маточного раствора во время синтеза. Показано, что максимально возможное содержание лекарственного вещества в композите МОКП/МТХ не превышает 10%. Рассмотрены математические модели, описывающие процессы адсорбции МТХ.

Изучено влияние рН и метода загрузки МТХ в структуру МОКП на кинетику высвобождения лекарственного соединения в буферных растворах, имитирующих среды

желудка (солянокислый буфер, pH=1.6) и кишечника (фосфатный буфер, pH=6.8). Проведено математическое описание профилей растворения, представленных на рис. 2.

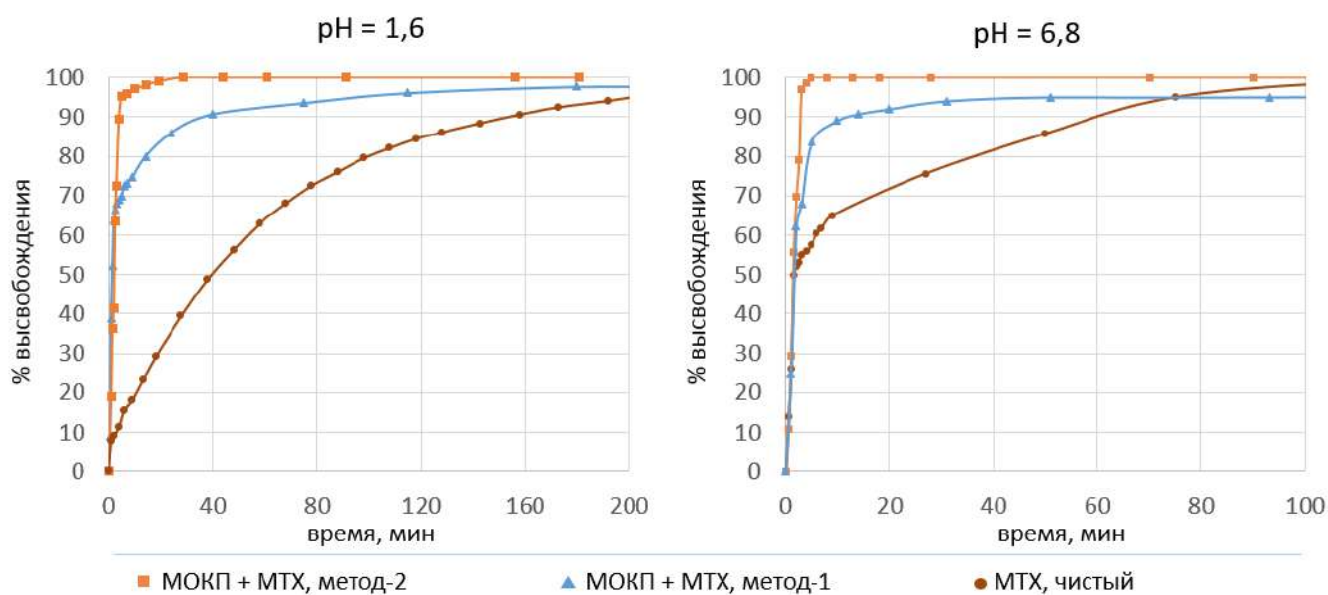


Рис. 2. Профили растворения

Обнаружено, что скорость растворения метотрексата зависит от кислотности среды, процесс протекает быстрее в фосфатном буфере с pH = 6.8. Загрузка метотрексата в полимерную матрицу МОКП приводит к заметному увеличению скорости растворения препарата в обоих буферных растворах, по сравнению со свободной формой. Метод загрузки препарата в МОКП также оказывает влияние на скорость растворения. Наибольшие скорости растворения демонстрируют композиты, полученные вторым методом. Уменьшение скорости растворения композита, полученного первым методом может быть связано с образованием гидрофобного адсорбционного слоя на поверхности гранул МОКП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-04023).

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

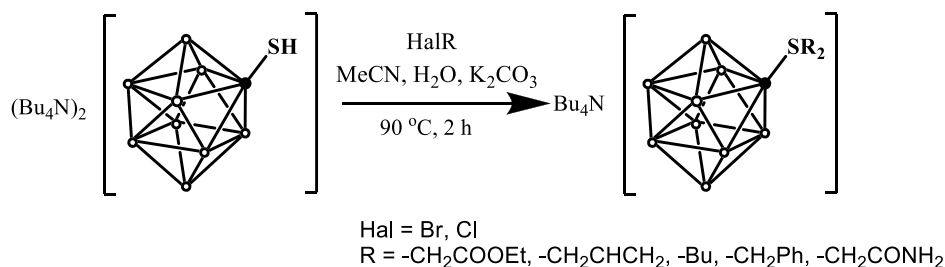
Кубасов А.С., Турышев Е.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российский химико-технологический университет им. Д. И.Менделеева

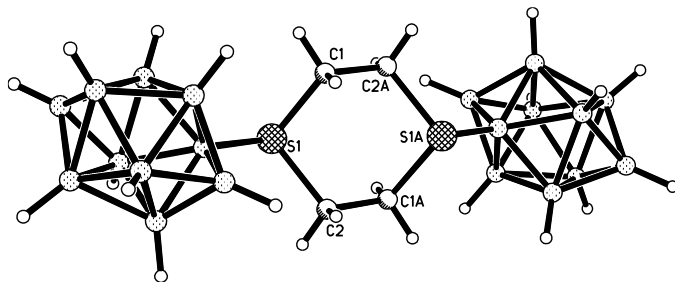
fobosax@mail.ru

Производные высших бороводородов находят применение в различных областях науки и техники, в частности в нейтронозащитных покрытиях, бор-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей, электрохимии и др. Совершенствование методов модификации кластерных анионов бора поможет открыть новые аспекты применения этих соединений [1].

В данной работе изучено взаимодействие сульфанил-клозо-декаборатного аниона с первичными алкилгалогенидами, приводящее к устойчивым сульфониевым производным общей формулой $[2-B_{10}H_{19}SR_2]^-$:



Взаимодействие сульфанил-клозо-декаборатного аниона с 1,2-дибромэтаном в тех же условиях приводит к сшивке двух кластерных анионов с образованием дитиоксаниевого производного:



Взаимодействие аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с 1,4-дибромбутаном приводит к образованию циклического тетрагидротифенового производного (рис. 4), которое так же было получено в

реакциях аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ или $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в присутствии кислоты Льюиса с тетрагидротиофеном[2].

Реакции аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ с ангидридами карбоновых кислот приводят к образованию тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона общей формулой $[2\text{-B}_{10}\text{H}_{19}\text{SCOOR}]^{2-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00158 мол_а.

- [1] Narayan S.H. Boron Science: New Technologies and Applications / S.H. Narayan — Boca Raton: CRC Press, 2012. — 850 p.
- [2] E. Yu. Matveev, A. S. Kubasov, G. A. Razgonyaeva, I. N. Polyakova, K. Yu. Zhizhin, and N. T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V.60. P. 776.

СИНТЕЗ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ RU(II) С ДИКАРБОКСИБИПИРИДИНОМ И РАЗЛИЧНЫМИ 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Лаврова М.А.¹, Мишурунский С.А.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
лаборатория химии координационных соединений

² Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

maryapril05@mail.ru

Полипиридиновые комплексы рутения (II) используются в качестве сенсibilizаторов в ячейках Гретцеля. В солнечных элементах молекулы красителя, адсорбированные на поверхность широкозонного полупроводника, поглощают электромагнитное излучение, переходят в возбужденное состояние, и происходит перенос электрона в зону проводимости полупроводника. В структуре комплекса есть два типа лигандов: «донорные», которые отвечают за поглощение света, и лиганд с «якорными» группами (например, с карбоксильными, фосфорильными или сульфоновыми группами), с помощью которого происходит ковалентное связывание с поверхностью полупроводника. Рутениевые комплексы хорошо поглощают солнечное излучение в видимом и ближнем ИК диапазонах, имеют подходящие окислительно-восстановительные потенциалы для работы ячейки. Однако они не обладают хорошей устойчивостью, что снижает время функционирования ячейки. Введение в комплекс циклометаллированного фрагмента (пятичленный цикл с ковалентной связью металл-углерод) повышает устойчивость комплексов. Изменение заместителей в донорном лиганде позволяет менять электронную структуру красителя, и, как следствие, сдвигать максимумы поглощения.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны комплексы рутения (II) с диметилловым эфиром и производными 1-фенилбензимидазола. Синтез комплексов включает в себя в две стадии. Первой стадия – циклометаллирование. К димерному комплексу $[Ru(p\text{-cymene})Cl]_2Cl_2$ добавляли соответствующий 2-арилбензимидазол, гексафторфосфат калия и гидроксид натрия. Полученные комплексы очищали колоночной хроматографией. На следующей стадии вводили якорный лиганд (диметилловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, dmdcbpy) и проводили очистку колоночной хроматографией и перекристаллизацией. Все полученные лиганды и комплексы охарактеризованы спектрами

^1H ЯМР. Для некоторых комплексов получены монокристаллы для рентгеноструктурного анализа.

Получена серия комплексов состава $[\text{Ru}(\text{dmdcbpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ (рис. 1).

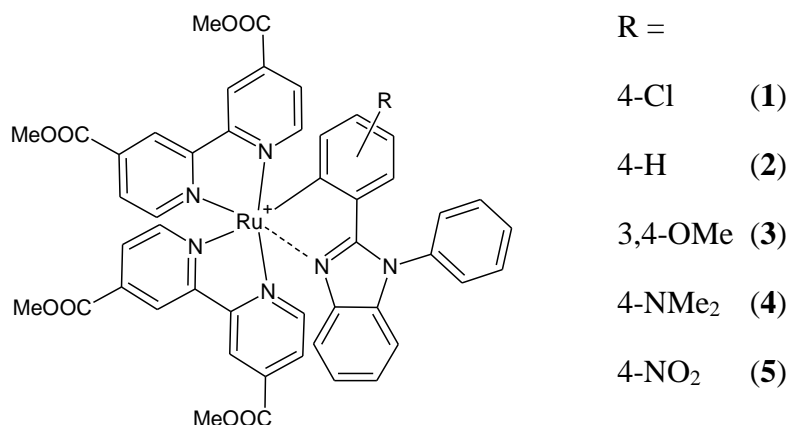


Рис. 1. Комплексный катион $[\text{Ru}(\text{dmdcbpy})_2\text{L}]^+$

Комплексы охарактеризованы с помощью электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА). По данным ЦВА увеличение электрон-донорных свойств заместителей в 2-арилбензимидазоле от $-\text{NO}_2$ к $-\text{OMe}$ приводит к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала ($\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$). При увеличении донорности заместителей в 2-арилбензимидазоле от $-\text{Cl}$ к $-\text{OMe}$ происходит сдвиг максимума поглощения и максимума испускания в длинноволновую область. Для комплекса с нитрозамещенным бензимидазолом, несмотря на сильноакцепторную природу заместителя, полосы поглощения и люминесценции не смещены в коротковолновую область по отношению к остальным комплексам, а также его люминесценция мало интенсивна (табл. 1).

Таблица 1. Оптические свойства комплексов.

Комплекс	Максимумы поглощения в видимой области (растворитель - CH_3CN)	Длина волны возбуждения	Длина волны испускания
1	722 нм, 606 нм	633 нм	713 нм
2	765 нм, 715 нм	655 нм	712 нм
3	770 нм, 713 нм	680 нм	775 нм
4	773 нм, 684 нм	760 нм	866 нм
5	720 нм, 566 нм	660 нм	730 нм

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТА) ЦИНКА(II) С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

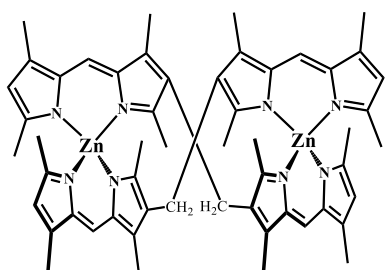
Луканов М.М.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.¹, Бичан Н.Г.¹, Антина Е.В.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

lukanov-9b@yandex.ru

В настоящее время особое внимание привлекает химия супрамолекулярных соединений на основе фуллеренов. Это связано с перспективами их применения в фотосинтетических и фотонных устройствах. Большое количество работ посвящено исследованиям гибридных молекул, образованных фуллеренами, ковалентно пришитыми к порфиринам, фталоцианинам или другим хромофорам. Не меньший практический интерес могут представлять супрамолекулярные структуры, образованные за счет нековалентных взаимодействий фуллеренов с люминофорами, важное преимущество которых заключается в простоте синтеза. Важной задачей нового направления химии супрамолекулярных структур фуллерен-люминофор является поиск красителей и люминофоров с мощными π -электронодонорными системами, способных образовывать устойчивые комплексы с фуллеренами за счет π - π взаимодействий. В данной работе в качестве такого люминофора был выбран биядерный двухспиральный геликат цинка(II) с октаметилзамещенными бис(дипиррометеновыми) лигандами состава $[Zn_2L_2]$. Отличительная особенность свойств геликатов $[Zn_2L_2]$ – высокая чувствительность флуоресцентных характеристик к свойствам среды.



$[Zn_2L_2]$

В докладе обсуждаются методики получения и результаты экспериментального и теоретического исследования супрамолекулярных систем на основе бис(дипиррометената) цинка(II) и фуллерена C₆₀.

Последовательное титрование раствора $[Zn_2L_2]$ в толуоле ($c = 1,35 \cdot 10^{-6}$ моль/л) толуольным раствором C₆₀ сопровождается понижением интенсивности полосы испускания (Рис. 1 а).

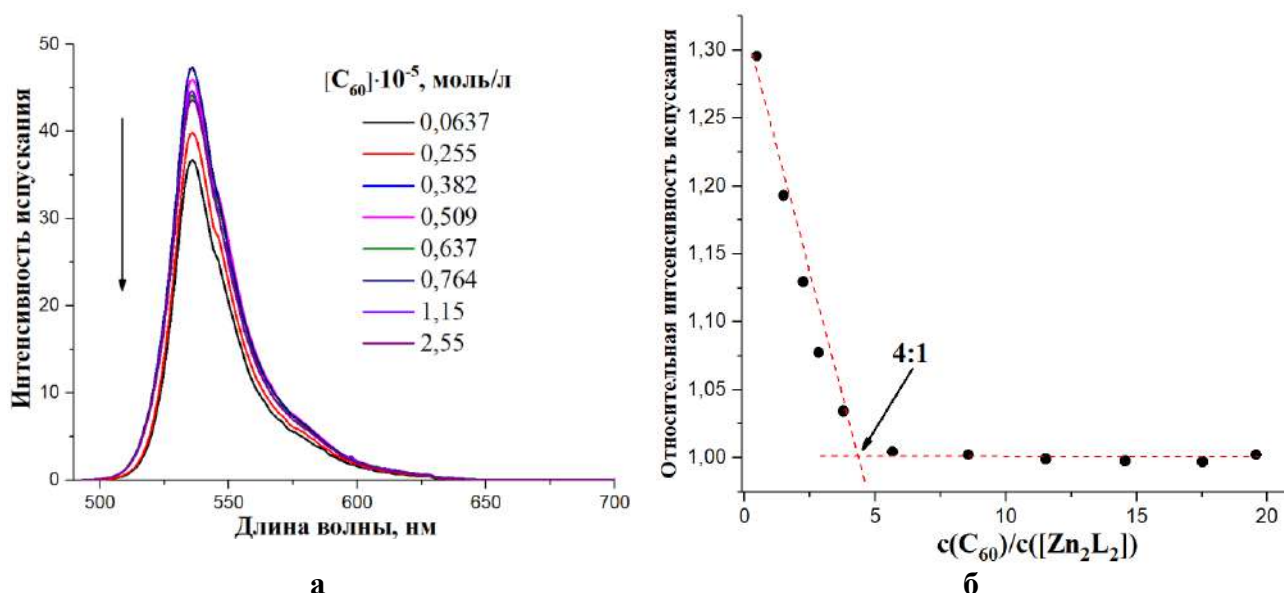


Рис. 1 Спектры испускания системы $[\text{Zn}_2\text{L}_2] - \text{C}_{60}$ – толуол (а) и зависимость относительной интенсивности испускания от молярного соотношения ($c(\text{C}_{60})/c([\text{Zn}_2\text{L}_2])$) компонентов.

При этом на кривой флуоресцентного титрования (Рис. 1 б) наблюдается четкий перегиб при $c(\text{C}_{60})/c([\text{Zn}_2\text{L}_2]) = 4:1$, что свидетельствует об образовании в растворах супрамолекулярных комплексов со стехиометрическим составом $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_{60})_4]$.

Результаты анализа кристаллических образцов, полученных медленной кристаллизацией из смеси $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ и фуллерена C_{60} в толуоле, проведенного с использованием УФ/вид-, флуоресцентной и ИК-спектроскопии, DOSY и квантово-химических расчетов (CAMB3LYP-D3(хлороформ)/6-31G(d,p)), подтвердили состав супрамолекулярных комплексов $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ с четырьмя молекулами C_{60} .

Квантово-химический анализ показал, что в супрамолекулярном комплексе $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_{60})_4]$ может осуществляться эффективный фотоиндуцированный перенос электронов (PeT-механизм) с $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$ к молекуле C_{60} . В основном состоянии $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_{60})_4]$ уровень энергии ВЗМО распределяется на молекуле $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$. В возбужденном состоянии энергетический уровень НСМО строго локализован на молекуле C_{60} , который имеет более короткое расстояние между атомами пиррольного кольца L и бензольного кольца C_{60} и меньшее отклонение ароматических плоскостей от компланарности.

Результаты проведенных спектрально-люминесцентных и теоретических исследований показали, что полученные на основе геликатов и фуллеренов C_{60} супрамолекулярные комплексы $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{C}_{60})_4]$ имеют хорошую перспективу для использования их в качестве компонентов для фотосинтетических устройств.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С РЕКОРДНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ

Макаревич А.М.^{1,2}, Соболев А.Г.³, Шароваров Д.И.³, Бойцова О.В.^{2,3}, А.Р. Кауль¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

³Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

makarevich@inorg.chem.msu.ru

Диоксид ванадия обладает переходом полупроводник-металл (П-М), который выгодно отличает его от других подобных материалов: переход происходит вблизи комнатной температуры (68°C для монокристаллов), обладает высокой скоростью (< 1 пс), при этом сопровождается огромным изменением проводимости (в ~10000 раз для монокристаллов). Известно, что МД-переход в VO₂ сопровождается фазовым переходом первого рода, при этом кристаллическая структура из моноклинной (стр. тип MoO₂) со свойствами полупроводника переходит в тетрагональную (стр. тип рутил) с металлическими свойствами. Электронному переходу в диоксиде ванадия сопутствует изменение оптической прозрачности в ИК, ТГц и СВЧ диапазонах. Он может быть вызван не только температурным воздействием, но и влиянием электрического поля и лазерного излучения. Набор этих уникальных качеств делает диоксид ванадия перспективным ключевым компонентом целого ряда новых миниатюрных устройств – электронных переключателей, термических, оптических сенсоров, устройств памяти.

Наибольший интерес у исследователей вызывает диоксид ванадия в виде тонких эпитаксиальных пленок толщиной 50-300 нм, так как по своим физическим характеристикам они приближаются к монокристаллическим образцам, а по механическим свойствам превосходят их. Способность ванадия проявлять различные степени окисления создает трудности в получении однофазных пленок стехиометрического состава. Целью данной работы является разработка химического метода пленок диоксида ванадия с высокими физическими характеристиками.

Для стабилизации в пленочном состоянии требуемой фазы VO₂ предложен оригинальный подход, суть которого заключается в использовании в качестве прекурсоров

координационных соединений ванадия(IV) и паров воды. В результате пирогидролитического разложения превращение молекул комплекса в диоксид ванадия можно проводить в неокислительной среде путем отщепления молекул протонированного лиганда (HL): $\text{VO(L)}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{VO}_2(\text{тв}) + 2\text{HL}(\text{г})$. Такая схема процесса обеспечивает сохранение степени окисления ванадия(IV), уменьшает степень загрязнения углеродом и позволяет проводить осаждение пленок (в том числе текстурированных и гетероэпитаксиальных) при низких температурах ($<600^\circ\text{C}$).

В качестве прекурсора выбран гексафторацетилацетонат ванадила общего состава VO(hfa)_2 ($\text{Hhfa} = \text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$), обладающего высоким давлением пара и низкой гидролитической устойчивостью. К настоящему времени с использованием предложенного подхода проведены успешные эксперименты по осаждению пленок диоксида ванадия на различные подложки. Определен фазовый состав полученных слоев и оценена их ориентация методами рентгеновской дифракции (2theta-, phi-сканирование, построение полюсных фигур). Морфология и микроструктура пленок исследованы методом электронной микроскопии. Определены фазовый состав и ориентация кристаллитов на поверхности пленок методом дифракции обратноотраженных электронов. Температурные зависимости сопротивления измерены 4-зондовым методом.

Формирование требуемой фазы с резким переходом диэлектрик-металл, достигнуто на подложках г-сапфира в температурном интервале $400\text{-}600^\circ\text{C}$. Определены условия рекристаллизационного отжига эпитаксиальных пленок VO_2 с возможностью получения пленок высокого кристаллического совершенства и рекордными характеристиками перехода П-М: амплитуда 4.7 (в диапазоне $40\text{-}80^\circ\text{C}$), интервал перехода -1.3°C при ширине петли гистерезиса менее 1°C . Для объяснения эффективности температурной обработки предлагается модель перитектического разложения легкоплавких фаз $\text{V}_x\text{O}_{2x+1}$ на границах зерен.

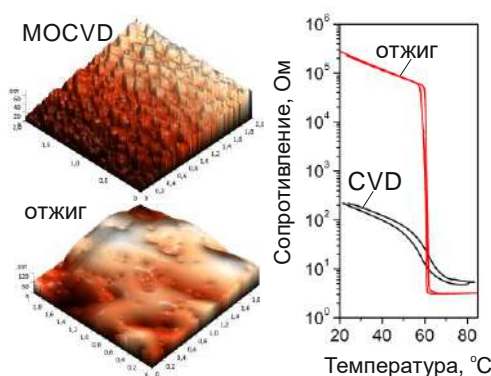


Рис. 1. Результат температурной обработки пленок VO_2 при 600°C : изменение морфологии (слева) и электрических свойств (справа).

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ В ЗАМКНУТОМ КОНТУРЕ: ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА

Мартынова М.М.¹, Костянян А.Е.¹, Апостолов А.Г.²

¹ ИОНХ – Лаборатория аналитической химии и методов разделения

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

maria.mikhailovna1994@yandex.ru

Сравнительно новый метод хроматографии – жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой или жидкостная хроматография без твердого носителя, называемая также центробежной хроматографией – применяется в основном в аналитике и в препаративных целях. В ИОНХ РАН разрабатываются и исследуются новые методы жидкость-жидкостной хроматографии, которые могут быть использованы как в аналитических целях, так и для разделения смесей в промышленных масштабах [1-3]. В последнем случае вместо центробежных хроматографов предлагается применять используемое в промышленности экстракционное оборудование – каскад многоступенчатых колонн или смесительно-отстойных экстракторов, модифицировав их соответствующим образом. Достоинствами такого подхода являются простота оборудования и отсутствие серьезных препятствий для увеличения масштабов до промышленного применения. В отличие от хроматографии, в рассматриваемых экстракционно-хроматографических процессах разделения смесь вводится в систему не в виде кратковременного импульса, а периодически в течение определенного интервала времени. Настоящая работа посвящена исследованию влияния режимов подачи проточной фазы и разделяемой смеси компонентов в установку, выполненную в виде каскада многоступенчатых колонн, на эффективность процесса разделения при проведении процесса в замкнутом контуре. Применение рециркуляции подвижной фазы имитирует увеличение длины хроматографического устройства, повышая эффективность разделения, а увеличение времени подачи разделяемой смеси повышает производительность процесса. Однако повышение производительности процесса имеет свои пределы, обусловленные снижением степени разделения, т.е. селективности процесса.

Эксперименты проводили с использованием двухфазной системы гексан-изопропанол-вода в объемном соотношении 1:1:1. В качестве разделяемых веществ использовали кофеин и кумарин, предварительно определив коэффициенты распределения и числа теоретических

ступеней для каждого индивидуального компонента. Раствор бинарной смеси в проточной фазе периодически подавался в начальную ступень первой колонны в течение определенного времени в чередующейся последовательности с потоком чистой проточной фазы. В режиме рецикла выход с последней (четвертой) колонны был соединен с входом первой колонны трубкой FEP с внутренним диаметром и длиной, обеспечивающей объем системы рецикла, равный 0,44 от объема устройства. На выходе из установки с помощью спектрофотометра UVV 101.4 M, соединенного с компьютером, непрерывно записывали выходные концентрационные кривые. В опытах изменяли как время, в течение которого вводили раствор компонентов в систему, так и интервалы, через которые подавали новые порции раствора в течение двух последовательных циклов.

Для математического описания процесса в каскаде многоступенчатых колонн была использована модель равновесных ступеней, учитывающая влияние системы рецикла на процесс хроматографического разделения. Математическая модель позволяет моделировать процесс разделения и найти разумный компромисс между производительностью и чистотой получаемых продуктов. Установлено приемлемое согласие разработанной математической модели процесса с экспериментальными данными. Результаты исследования показали, что увеличение производительности в 40 раз существенно не сказывается на качестве разделения продуктов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект № 18-33-00081 мол_а).*

Литература

- [1] A.E. Kostanyan, A.A. Erastov Steady state preparative multiple dual mode counter-current chromatography: Productivity and selectivity. Theory and experimental verification // J. Chromatogr. A, 1406 (2015) 118–128.
- [2] A.E. Kostanyan, A.A. Erastov Theoretical study of closed-loop recycling liquid-liquid chromatography and experimental verification of the theory // J. Chromatogr A 1462 (2016) 55–62.
- [3] A. Kostanyan, M. Martynova A. Erastov, V. Belova Simultaneous concentration and separation of target compounds from multicomponent mixtures by closed-loop recycling countercurrent chromatography // J. Chromatogr. A 1560 (2018) 26–34.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ 3d-4f КОМПЛЕКСОВ С АНИОНОМ 4-БИФЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Мельников С.Н.^{1,2}, Евстифеев И.С.¹, Николаевский С.А.¹, Ананьев И.В.², Кискин М.А.¹,
Еременко И.Л.¹*

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

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

stas_melnikov_1@mail.ru

Карбоксилатные лиганды являются уникальными объектами исследования современной координационной химии, т.к. они позволяют направленно конструировать координационные соединения различных структурных типов. Направленное регулирование особенностей структуры комплексных соединений, осуществляемое, в частности, за счёт вариации заместителя при карбоксильной группе, зачастую позволяет тонко настраивать физико-химические свойства целевых соединений. Так, использование ароматических карбоновых кислот позволяет получать координационные соединения лантаноидов, обладающие интенсивной люминесценцией с высокими квантовыми выходами. Например, недавно в нашей лаборатории было показано, что координационный полимер состава $[\text{Tb}(\text{4-phbz})_3]_n$ (phbz = анион 4-бифенилкарбоновой кислоты) люминесцирует с квантовым выходом 66% [1], что свидетельствует о высокой эффективности 4-бифенилкарбоксилат-аниона в качестве сенсibilизатора люминесценции иона Tb^{3+} . В данной работе мы сконцентрировались на синтезе и исследовании гетерометаллических $\{\text{Zn}_2\text{Ln}\}$ -комплексов с анионом 4-бифенилкарбоновой кислоты и дополнительными N-донорными гетероциклическими лигандами.

Нами была получена серия из шести комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{phbz})_6(\text{Py})_2]$, $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{phbz})_6(2,2'\text{-bpy})_2]$, $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{phbz})_6(2,3\text{-lut})_2]$, где Ln = Eu^{3+} , Tb^{3+} ; Py = пиридин; 2,2'-bpy = 2,2'-бипиридин; 2,3-lut = 2,3-лутидин. Все полученные соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

По результатам фотофизических измерений при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм комплекс $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{4-phbz})_6(\text{Py})_2]$ показывает относительную среднюю эффективность сенсibilизации ($\eta = 54\%$) с последующим общим квантовым выходом около 40% и временем жизни $\tau = 1830$ мкс (таблица 1). Квантовый выход для комплекса $[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{4-phbz})_6(\text{Py})_2]$

ниже, чем для аналогичного комплекса европия, $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{Py})_2]$, и составляет 12% (при $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм), а время жизни люминесценции возбужденного состояния равно $\tau = 1460$ мкс.

Более значимые значения квантовых выходов наблюдаются для гетерометаллических комплексов с bpy. Комплекс $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{bpy})_2]$ показывает относительную высокую эффективность сенсбилизации ($\eta = 77\%$) с последующим общим квантовым выходом около 62% и временем жизни $\tau = 1540$ мкс. Квантовый выход для комплекса $[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{bpy})_2]$ составляет 22%, время жизни - $\tau = 1040$ мкс

Таблица 1. Фотофизические параметры комплексов. * – $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 615$ (Eu)/545 (Tb) nm; ** – $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm

Комплекс	$A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$	$\tau, \mu\text{s}$		$Q_{Ln}^{Ln}, \%$	$Q_L^{Ln}, \%$	$\eta, \%$
			T = 77 K	T = 300 K			
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{Py})_2]$	400	143	-	1.83	74	40**	54
$[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{Py})_2]$	-	-	-	1.46	-	12**	-
$[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{bpy})_2]$	530	125	1.54*	1.54*	81	62**	77
$[\text{Zn}_2\text{Tb}(\text{NO}_3)(4\text{-phbz})_6(\text{bpy})_2]$	-	-	1.53*	1.04*	-	22**	-

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 16-13-10537.

[1] I.S. Evstifeev, N.N. Efimov, E.A. Varaksina, I. V. Taydakov, V. S. Mironov, Zh. V. Dobrokhotova, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko, Eur. J. Inorg. Chem. 2017, 2892–2904

ПЕРВЫЕ ПРИМЕРЫ СИНТЕЗА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСОПРОИЗВОДНЫХ Re-Ru: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Михеев И.А.¹, Куликова Е.С.¹, Дробот Д.В.¹

¹ МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова

mikheev.sctc@gmail.com

Четвертая промышленная революция предполагает комплексную трансформацию широкого спектра отраслей. Функциональные материалы на основе переходных d – элементов VII-VIII групп периодической системы имеют фундаментальные перспективы применения как в возобновляемой энергетике, в качестве активных компонентов каталитических процессоров переработки биомассы, так и в прецизионном машиностроении, в качестве прекурсоров для получения жаропрочных сплавов.

В работе впервые разработаны методы воспроизводимого синтеза оксометилатного комплекса рения-рутения ($\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$) и изопропилатного комплекса рения-рутения ($\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$), включающие взаимодействие $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$ и метилата или изопропилата рения, полученных анодным растворением рения в соответствующем спирте. Впервые синтезированные комплексы охарактеризованы совокупностью методов и установлено, что рутений замещает рений.

Впервые получены сплавы и лигатуры Re–Ru низкотемпературным восстановлением при 650°C и 1 атм водорода оксометилатного и изопропилатного комплексов рения–рутения, и разработаны методы воспроизводимого синтеза сплавов и лигатур Re–Ru. Полученные сплавы охарактеризованы совокупностью методов, подтвердивших наличие металлических фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-6540.2018.3

ТОНКИЕ ПЛЁНКИ TiO_2 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ, ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

*Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Букунов К.А.^{2,3}, Аккулева К.Т.⁴,
Антипов В.В.⁴, Захарова Н.В.⁴, Малыгин А.А.⁴, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹*

¹ Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

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

³ НИИЯФ МГУ им. Д.В.Скобелева, Москва, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

artyom.nano@gmail.com

Сенсоры на кислород широко применяются в различных областях науки и техники: в автомобилестроении, в системах кондиционирования и защиты окружающей среды, в замкнутых объектах (шахтах, подводных лодках), в медицине. Наиболее привлекательными и удобными для процессов миниатюризации являются датчики резистивного типа, в которых контроль за содержанием газов-аналитов достигается путем изменения сопротивления газочувствительного слоя. Известно, что детектирование кислорода возможно осуществлять используя тонкие наноструктурированные плёнки материалов, имеющих в кристаллической решётке различные типы дефектов, такие как, например, кислородные вакансии ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) [1, 2].

Целью данной работы являлось получение тонкой наноструктурированной плёнки TiO_2 методом молекулярного наслаивания и исследование их газочувствительных свойств.

Синтез плёнки TiO_2 на подложке из Al_2O_3 с Pt-встречно-штыревыми электродами на оборотной стороне осуществляли путем многократной и попеременной обработки подложек парами TiCl_4 и дистиллированной воды в проточно-вакуумной установке при остаточном давлении около 10^3 Па и температуре в реакторе 493 К [2]. После нанесения пленки образец прокаливался на воздухе при температуре 623 К в течении (1 ч).

Полученная плёнка TiO_2 имеет структуру анатаза (по данным Раман-спектроскопии) со средним размером частиц $34,9 \pm 3,1$ нм (по данным СЭМ) и толщину ~ 30 нм.

Установлено, что полученный 2D-наноматериал позволяет детектировать кислород с высокими откликами (до значений $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ 26.6 при температуре 200°C и содержании O_2

10%, что ниже аналогов, описанных в литературе – рис. 1) при низких рабочих температурах 150-300°C. Сигнал отлично воспроизводится как для сухой газо-воздушной смеси, так и для измерений в условиях 100%-й влажности. Влажность не влияет на величину отклика, но влияет на кинетические характеристики – которые ухудшаются более чем в 4 раза. Показано, что при рабочей температуре 300°C нанесенная с применением метода молекулярного наслаивания плёнка TiO_2 проявила хорошую селективность на кислород по сравнению с другими газами-аналитами (CO , H_2 , CH_4 и CO_2), отклик на которые не превышает 2.1.

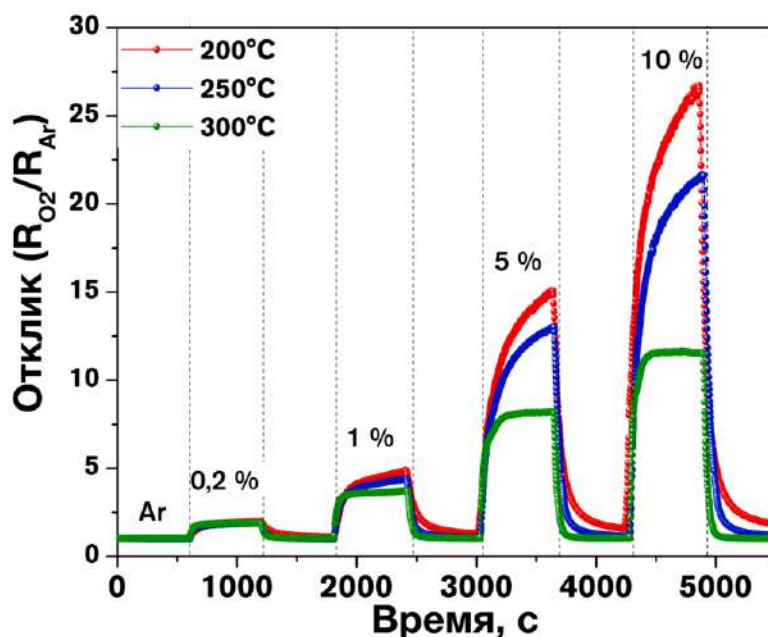


Рис. 1 Отклик тонкой плёнки TiO_2 , полученной методом молекулярного наслаивания, на кислород (0.2–10%) при $T=200\text{--}350^\circ\text{C}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-20248).

Литература

- [1] Mokrushin AS, Simonenko EP, Simonenko NP, et al (2019) Gas-sensing properties of nanostructured $\text{CeO}_2\text{-xZrO}_2$ thin films obtained by the sol-gel method. J Alloys Compd 773:1023–1032 . doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.274
- [2] Mokrushin AS, Simonenko EP, Simonenko NP, et al (2019) Oxygen detection using nanostructured TiO_2 thin films obtained by the molecular layering method. Appl Surf Sci 463:197–202 . doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.208

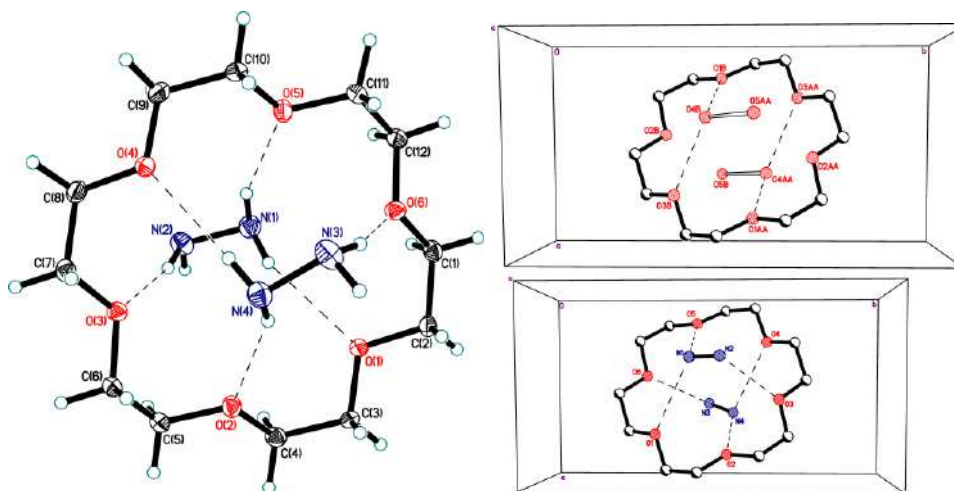
ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРАЗИНА ВОДОЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ГИДРАЗИНОСОЛЬВАТОВ

Навасардян М.А.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

navasardyan@igic.ras.ru

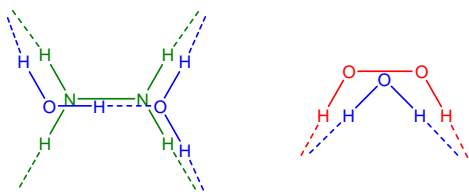
Впервые получен и структурно охарактеризован гидразин-дисольват 18-краун-6 эфира $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2N_2H_4$ (**1**). Структура включает в себя один 18-краун-6 эфирный коформер и две кристаллографически независимые молекулы гидразина.



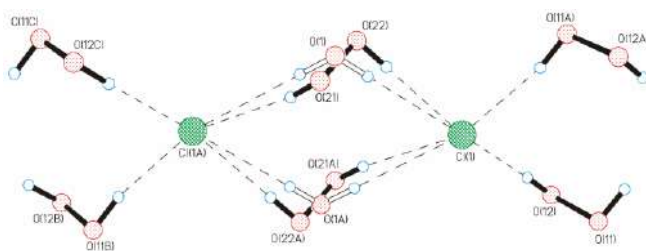
В **1** каждая из молекул гидразина участвует в образовании четырех водородных связей, причем N(1)N(2) выступает в качестве донора водорода четырех водородных связей, а N(3)N(4) в качестве донора водорода (3 водородные связи) и акцептора водорода (1 водородная связь). Важно отметить, что максимально возможное число водородных связей (четыре донора и два акцептора) для N_2H_4 наблюдалось в структурах аддуктов метанола и этанола $4MeOH \cdot N_2H_4$ и $2EtOH \cdot N_2H_4$ [1, 2].

Нами было обнаружено, что соединение **1** изоструктурно ранее исследованному тетрагидрату 18-краун-6 $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 4H_2O$ (**2**). Следует отметить, что изоморфизм пероксольват/гидрат является хорошо известным явлением. Несмотря на то, что гидразин и перекись водорода являются изоэлектронными соединениями, **1** и **2** являются первым примером изоморфизма между сольватами гидразина и их соответствующими гидратами. Однако природа этого изоморфизма иная, чем в пероксольватах. Два Н-связанных атома кислорода молекулы воды занимают позиции вблизи атомов азота

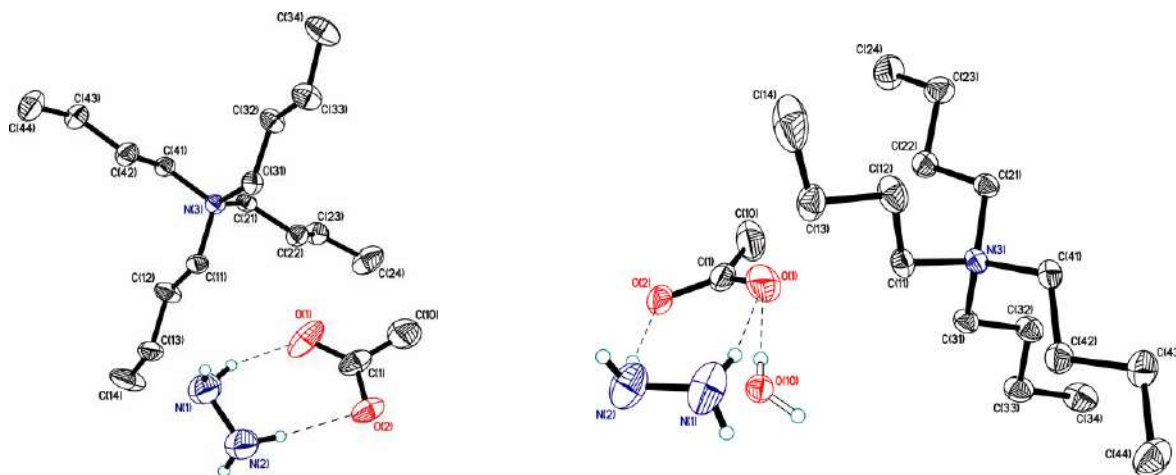
гидразина и образуют до трех водородных связей с соседними акцепторами. Таким образом, молекула N_2H_4 заменяется двумя молекулами воды.



В свою очередь, изоморфное замещение перекиси водорода молекулами воды является хорошо известным явлением [3]. Обычно атом кислорода воды находится вблизи центра пероксидной связи O-O. Оба атома водорода обеих молекул H_2O и H_2O_2 участвуют в образовании водородных связей с одинаковыми атомами акцептора. Кроме того, свободные электронные пары вода/пероксид взаимодействуют с одними и теми же акцепторами протона.



Впервые получены и структурно охарактеризованы структуры крайне нестабильных гидразиносольватов ацетата тетрабутиламмония $(n-Bu)N^+OAc \cdot N_2H_4$ (3) и $(n-Bu)N^+OAc \cdot 0.9(N_2H_4) \cdot 0.1(H_2O)$ (4). В структуре 3 молекула гидразина дает лишь две водородные связи с ацетат-анионом. Структура 4 является аналогом структуры 3, где молекула гидразина частично изоморфно замещена молекулой воды, образующей только одну водородную связь с атомом кислорода ацетатного аниона.



[1] R. Liminga, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 1206.

[2] R. Liminga and A. M. Sørensen, *Acta Chem. Scand.*, 1967, **21**, 2669.

[3] D.A.Grishanov, M.A.Navasardyan, A.G.Medvedev, O.Lev, P.V.Prikhodchenko, A.V.Churakov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **56**, 15241–15245.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Нелюбин А.В.¹, Жданов А.П.¹, Жижин К.Ю.¹

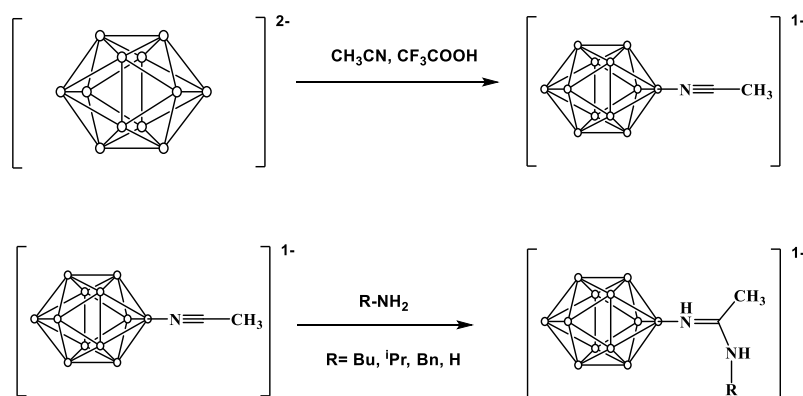
¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

nelyubin.av@yandex.ru

Клозо-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ относится к кластерным анионам бора, которые представляют значительный интерес для создания на их основе препаратов для лечения онкологических заболеваний. Однако низкая биологическая активность данных соединений требует введения транспортных групп для повышения эффективности терапии.

Как было показано на примере аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ модификация предварительно введенного в кластер нитрилиевого заместителя удобный метод получения различных бионеорганических систем [1-3]. Однако данные соединения известны только для клозо-додекаборатного аниона, химия которых хорошо изучена.

Целью данной работы было получение ацетонитрильного производного клозо-додекаборатного аниона и изучение их реакционной способности в условиях процесса нуклеофильного присоединения алифатических и ароматических аминов.



Работа выполнена в рамках государственного задания ИОИХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке, грант НШ-2845.2018.3

- [1] Zhdanov A.P. et al. Nucleophilic addition of alcohols to the C-N multiple bonds of the nitrilium substituent in the anion $[2-B_{10}H_9(N=CMe)]^-$ // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58, № 8. P. 1694–1700.
- [2] Zhdanova K.A. et al. Synthesis and properties of meso-arylporphyrin – Closo-decaborate anion conjugates // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7, № 4. P. 394–400.
- [3] Bolotin D.S. et al. Nucleophilicity of Oximes Based upon Addition to a Nitrilium closo-Decaborate Cluster // ORGANOMETALLICS, 2016, 35 (20), 3612-3623.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТРАНСПОРТНОГО АГЕНТА НА РОСТ И МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ VX_2 И ZrX_2 В МЕТОДЕ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ I_2 И Cl_2

Никонов К.С.¹

¹ Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

NikonovK.S@yandex.ru

Слоистые дихалькогениды переходных элементов (Transitional metal dichalcogenides, TMDC) являются обширным семейством соединений, объединенных характерной слоистой структурой, образованной чередующимися плоскостями. Каждый слой представляет собой два слоя атомов халькогена и зажатый между ними слой атомов переходного элемента. В пределах одного тройного слоя атомы связаны ковалентными связями. Соседние тройные слои удерживаются вместе слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Слоистые дихалькогениды являются перспективным материалом для наноэлектроники, солнечных и аккумуляторных батарей, могут проявлять каталитические свойства.

Классическим методом получения крупных кристаллов слоистых халькогенидов считается метод химических транспортных реакций с использованием кристаллического йода в качестве транспортного агента [1]. Ранее было показано, что хлориды соответствующих переходных элементов так же могут быть использованы в качестве источника транспортного агента при получении монокристаллов TMDC [2,3].

Мы изучили возможность использования хлора в качестве транспортного агента при выращивании монокристаллов диселенидов ванадия и циркония и влияние природы транспортного агента на морфологию кристаллов.

Диселениды ванадия были получены методом химических транспортных реакций с использованием йода и хлора в качестве транспортных агентов. Полученные кристаллы VSe_2 были охарактеризованы методами РФА, КР-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

Для синтеза и выращивания кристаллов халькогенидов циркония был использован упрощенный метод химических транспортных реакций с I_2 и Cl_2 в качестве транспортного агента. В качестве источника хлора был выбран $ZrOCl_2$. Стехиометрические количества исходных веществ и $ZrOCl_2$ в вакуумированной кварцевой ампуле были помещены в

однозонную трубчатую печь на 48 часов. Выращенные кристаллы были охарактеризованы методом РФА.

Размер и качество получаемых кристаллов зависит от природы транспортного агента. Применение I_2 ведет к получению тонких (<1 мм) кристаллов размером около 1.25 мм^2 с низкой концентрацией дефектов. Использование Cl_2 позволяет получать крупные кристаллы ($\sim 10 \text{ мм}^2$) толщиной 1-2мм. При этом использование VCl_3 увеличивает число дефектов в кристаллической структуре.

Выбор $ZrOCl_2$ в качестве транспортного агента был обусловлен стабильностью этого вещества при воздействии атмосферного воздуха, и легкостью термического разложения на газообразный хлор, стабильный ZrO_2 и различные хлориды циркония. Было показано, что в отличие от дихалькогенидов ванадия, использование газообразного хлора не приводит к заметному увеличению размера растущих монокристаллов. В «холодной» зоне ампулы наблюдалось образование примеси трихалькогенидов циркония.

Таким образом, мы показали, что Cl_2 может быть использован в качестве транспортного агента для роста монокристаллов ZrX_2 и VX_2 , где $X = Se, Te$. При этом в случае халькогенидов ванадия использование хлора заметно увеличивает размер полученных кристаллов и концентрацию дефектов в их составе, в то время как в случае циркония эффективность химического транспорта снижается при замене I_2 на Cl_2 .

[1] *Tsukio Ohtani*. Growth of Single Crystals of VSe_2 by Chemical Transport with Iodine // Journal of the Less-Common Metals 1981. Т. 77. С.185-190.

[2] *Никонов К. С., Бреховских М.Н., Егорышева А.В., Менищикова Т. К., Федоров В.А.* Выращивание монокристаллов селенида и теллурида ванадия(IV) методом химических транспортных реакций // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №11. С.1153-1157.

[3] *Alberto Ubaldini, Jacim Jacimovic, Nicolas Ubrig, and Enrico Giannini* Chloride-Driven Chemical Vapor Transport Method for Crystal Growth of Transition Metal Dichalcogenides // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. № 10. P. 4453–4459.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ РАСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ

*Оболкина Т.О., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Антонова О.А.,
Хайрутдинова Д.Р.*

ИМЕТ РАН, Москва

tobolkina@imet.ac.ru

Благодаря высоким механическим свойствам циркониевая керамика на основе диоксида циркония ZrO_2 тетрагональной модификации – $t-ZrO_2$ (частичная стабилизация диоксида циркония) стала активно применяться в качестве структурных компонентов в последние несколько десятилетий. Однако высокая температура спекания циркониевой керамики приводит к росту кристаллов и как следствие снижению прочности.

Одним из эффективных способов снижения температуры спекания и получения наноразмерной структуры является введение оксидных добавок. В работе [1] были рассмотрены оксиды металлов, применяемые в качестве спекающих добавок для керамики, содержащей 8 мол.% оксида иттрия, добавку вводили в количестве 1, 3 и 5 мол.% . Авторы показали, что наиболее эффективными добавками, снижающими температуру, являются оксиды (по убыванию): $Bi > Li > Fe > Co \sim Mn, Ni \sim Zn$, добавки Ba, Ca, Cu, Mg, Sr , наоборот, препятствовали спеканию керамики.

Несмотря на множество исследований по получению керамических материалов на основе диоксида циркония, в литературе практически отсутствуют публикации по использованию добавок, образующих расплавы. Использование таких добавок могло бы способствовать существенному снижению температуры спекания и формированию мелкокристаллических или нанокристаллических материалов.

Целью данной работы являлось изучение свойств керамических материалов ZrO_2 , содержащего 0, 5, 10 % Al_2O_3 и добавок, образующих расплавы на основе силикатов натрия - Na_2SiO_3 и $Na_2Si_2O_5$.

Введение добавки Na_2SiO_3 позволило достичь спеченного состояния в материалах, не содержащих Al_2O_3 при температуре 1400 °С. Эта температура спекания ниже на 50 °С по сравнению с образцами, не содержащими спекающую добавку. Введение добавки $Na_2Si_2O_5$

позволило получить керамические материалы с наименьшей температурой спекания - 1300 °С и открытой пористостью 2,3 %. При 1400 °С низкую пористость показали материалы, содержащие 5 и 10 % Al_2O_3 , соответственно, 0,4% и 2,7%.

При введении спекающей добавки наблюдалось образование небольшого количества $m-ZrO_2$ до 5 масс.% при сохранении в качестве основной фазы - $t-ZrO_2$. Можно отметить, что РФА не выявил присутствие Al_2O_3 , что объясняется небольшим его количеством и частичным растворением в основной матрице керамики.

Состав $ZrO_2-5\%Al_2O_3-Na_2Si_2O_5$ показал формирование более мелкокристаллической структуры. Данный материал имеет наибольшую прочность - 503 МПа среди материалов со спекающей добавкой при температуре спекания 1400 °С. При увеличении содержания Al_2O_3 до 10 масс.% ($ZrO_2-10\%Al_2O_3-Na_2Si_2O_5$) прочность материала падает до 436 МПа, что связано с образованием больших участков стеклофазы до 1-2 мкм, имеющей низкую прочность.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-5661.2018.8.

[1] Flegler, A. J., Burye, T. E., Yang, Q., & Nicholas, J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: a comparative study //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 16323-16335.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ИЗ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Петров А.А., Фатеев С.А., Тарасов А.Б.

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

basolon@gmail.com

Гибридные органо-неорганические перовскиты $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$; $X = Br, Cl$) – перспективные материалы, служащие основой нового класса фотовольтаических устройств – перовскитных солнечных элементов, рекордный КПД которых уже превысил аналогичные значения для устройств на основе поликристаллического кремния, достигнув к настоящему моменту значения 23,7%.

Наиболее распространённым методом получения плёнок перовскита для создания солнечных батарей с рекордными значениями эффективности является нанесение перовскита из апротонных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА) и гамма-бутиролактона (ГБЛ). Однако в литературе до сих пор не проведено систематическое исследование процессов кристаллизации гибридных перовскитов из данных растворителей, а отсутствие знаний о процессах, протекающих при кристаллизации перовскита, препятствует направленному развитию методов получения плёнок перовскита с требуемыми свойствами.

Целью работы являлось систематическое исследование процесса кристаллизации гибридных перовскитов различного катионного и анионного состава из трёх растворителей: ДМСО, ДМФА и ГБЛ, и определение промежуточных фаз – интермедиатов, образующихся в процессе кристаллизации перовскита.

Было обнаружено, что при удалении растворителя из растворов, содержащих прекурсоры перовскита PbI_2 и MAI (иодид метиламмония) в ДМФА, кристаллизуется три типа кристаллосольватов: $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$, $(MA)_2(DMF)_2Pb_2I_6$ и $(MA)_3(DMF)PbI_5$. Аналогичные соединения-интермедиаты были впервые обнаружены при кристаллизации твёрдых фаз из раствора, содержащего PbI_2 и FAI (иодид формамина) в ДМФА. Показано, что тип кристаллизующейся фазы определяется соотношением прекурсоров, а образующийся при их разложении перовскит наследует морфологию предшествующей фазы. Также была изучена кристаллизация перовскитов из систем $FAI-PbI_2$, $MABr-PbBr_2$ и $FABr-PbBr_2$ в ДМСО.

Кроме того, было обнаружено и доказано существование трёх интермедиатов, образующихся при кристаллизации перовскита из ГБЛ, а их структура была расшифрована. В частности, было открыто два интермедиата, состоящих из кластерных анионов $[\text{Pb}_{18}\text{I}_{44}]^{8-}$. Установлено влияние соотношения MAI/PbI_2 в растворе ГБЛ на тип образующихся кристаллических фаз.

Таким образом, в работе исследованы пути кристаллизации перовскитов различного катионного и анионного состава из ДМСО, ДМФА и ГБЛ и впервые установлена кристаллическая структура интермедиатов. Определено влияние растворителя и соотношения прекурсоров на тип образующихся интермедиатов и, как следствие, на свойства итоговых плёнок перовскита. Обобщены данные о кристаллизации перовскитов из трёх основных растворителей: ДМСО, ДМФА и ГБЛ.

НОВЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ИОНЫ ЛАНТАНОИДОВ

Петрова А.Л., Васильева А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

hudec2008@gmail.com

Рациональное использование энергетических ресурсов является средством снижения отрицательного воздействия деятельности человека на окружающую среду. В связи с этим обусловлен поиск наименее токсичных энергетических накопителей.

Основной проблемой, возникающей при функционировании таких накопителей, является взаимодействие электролита с электродами, которое может приводить к деструкции последних и короткому замыканию. С этой точки зрения вызывают интерес синтезированные нами полиоксометаллаты, состоящие из оксо-мостиковых переходных металлов в их самой высокой степени окисления с легированными ионами лантаноидов. Полученные соединения имеют состав $Li_{13}[LnTi_{0.5}W_{15}O_{54}] \cdot xH_2O$, где $Ln = Sm, Eu, Ce$.

Полиоксометаллаты являются многофункциональными материалами[1], а благодаря их уникальному сочетанию физико-химических свойств, в том числе высокой стабильности их окисленной и восстановленной форм и возможности многократного переноса электрона - эти свойства дают основания полагать, что данные соединения могут отлично подходить на роль электролитов в энергетических накопителях[2].

В рамках исследования изучено изменение свойств материалов при варьировании входящих в их состав элементов, выявлены наиболее стабильные образцы с наилучшими проводящими характеристиками.

Состав комплексов изучался методом рентгеновской флуоресценции и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Количество воды оценивается TGA. Исследование электрохимических свойств синтезированных материалов проведено методами циклической вольт-амперометрии и циклической потенциометрии.

Список литературы

[1] Dimitris E. Katsoulis A. *Chem. Rev.*, 1998, **98(1)**, 359-388

[2] Wang X. *Solid State Ionics*, 2003, **156(1-2)**, 71-78.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ СОСТАВА $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

*Печень Л.С.¹, Махонина Е.В.¹, Румянцев А.М.², Коштыл Ю.М.², Волков В.В.¹,
Политов Ю.А.¹, Еременко И.Л.¹*

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

lidia.s.maslennikova@gmail.com

Разработка более мощных и энергоемких материалов положительного электрода (катада) для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является актуальным направлением исследований. Сложные оксиды переходных металлов с избытком литием от стехиометрии общей формулы $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ (M – переходные металлы) относятся к наиболее перспективным энергоемким материалам катада [1, 2]. Их формула может быть представлена в иной нотации как $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$, $x+y+z = 1$), поскольку такие оксиды можно рассматривать как композиты, состоящие из двух фаз [3]. Преимущества таких соединений по сравнению с уже используемыми материалами катада – большая разрядная емкость в расширенном интервале напряжений и более низкая стоимость за счет снижения содержания кобальта в составе оксида.

Работа посвящена синтезу подобных оксидов и исследованию влияния их физико-химических характеристик на конечные электрохимические свойства в составе ЛИА. Для получения оксидов использован метод соосаждения карбонатов переходных металлов (Mn, Ni, Co) с последующей твердофазной реакцией с источником лития. Синтезированы соединения с разным составом по двум фазам, а именно $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ с целью исследования влияния содержания манганата лития Li_2MnO_3 на свойства сложных оксидов. Подобраны условия синтеза для получения оптимального размера частиц и узкого распределения по размерам [4].

Все полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового и химического анализа (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой). Зарядовые состояния переходных металлов определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Морфологию и микроструктуру образцов изучали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Распределение частиц по размерам исследовали с помощью лазерного анализатора.

Электрохимические испытания полученных материалов в качестве активного катодного материала проводили в дисковых макетах габарита CR2032. Соотношение компонентов катодной массы «активный материал: связующее (поливинилиденфторид): электропроводящая добавка (сажа)» составляло 92:3:5 мас. %. Количество активной массы на электроде находилось в диапазоне 8–12 мг. В качестве отрицательного электрода (анода) использовали фольгу металлического лития. Гальваностатическое циклирование ячеек проводили в различных диапазонах напряжений в среднем по 100-300 циклов.

Полученные результаты показали, что лучшей циклируемостью в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, как при малых, так и при больших токах разряда, обладает оксид состава $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (рис. 1).

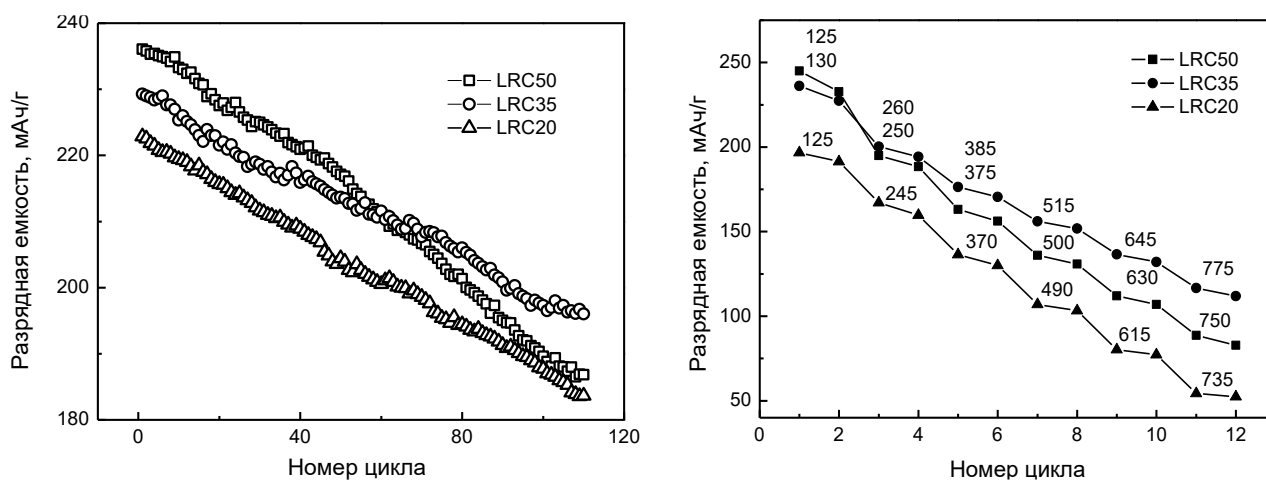


Рис. 1. (а) Циклируемость образцов в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, ток разряда – 100 мА/г; (б) зависимости разрядной емкости образцов от номера цикла при разных токах разряда (указаны над каждой «ступенькой» кривой), диапазон напряжений 2.5-4.8В.

Все исследованные образцы показали высокие значения кулоновской эффективности первого цикла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда,
проект 17-13-01424.*

- [1] Park J.-H., Lim J., Yoon J. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P.3053.
 [2] Thackeray M. M., Kang S. H., Johnson C. S. et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3112.
 [3] Manthiram A., Knight J. C., Myung S.-T. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. P. 1501010.
 [4] L. S. Pechen, E. V. Makhonina, A. M. Rumyantsev, Yu. M. Koshtyal, V. S. Pervov, I. L. Eremenko, Russ. J. Inorg. Chem., 2018, 63, 1534.

КИСЛЫЙ ФОСФОВОЛЬФРАМАТ ЦЕЗИЯ КАК ДОПАНТ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

Прихно И.А.^{1,2}

¹ Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ РАН

² ИПХФ РАН СССР, Черноголовка, Россия

ivan_prikhno@mail.ru

Полимерные мембраны широко используются в различных областях человеческой деятельности. В частности, перфторсульфокатионитные полимеры с высокой химической стабильностью и проводимостью находят свое применение в электрохимическом синтезе, к примеру, в мембранных электролизерах для получения NaOH и Cl₂, и в альтернативной энергетике – топливных элементах, экологически чистых источниках энергии с потенциально высоким КПД. Для процессов водоочистки используются более дешевые нефторированные мембраны. Однако свойства мембран, в частности, протонная проводимость и селективность, требуют улучшения. Одним из подходов к решению этой задачи является модификация мембран различными допантами.

Самым высокопроводящим соединением из известных на данный момент твердых протонных проводников является фосфорновольфрамовая кислота H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O. Однако ее использование как допанта в полимерных мембранах затрудняется высокой растворимостью в воде. Для борьбы с этим недостатком кислота переводится в нерастворимую кислоту цезиевую соль, сохраняющую высокую протонную проводимость.

В рамках данной работы было проведено исследование влияния модификации кислотным фосфовольфрамом цезия на свойства различных мембран, включая перфторированные мембраны Nafion (производства Du Pont, США), перфторированные мембраны с короткими боковыми цепями Aquivion (производства Solway, Бельгия) и Inion (производства InEnergy, Россия). Также было изучено влияние модификации на свойства сульфированного полистирола, привитого к полиметилпентену, полученного в нашей лаборатории. Были изучены такие характеристики мембран, как влагосодержание, степень набухания. Измерены протонная проводимость мембран методом импедансной спектроскопии, также исследованы газопроницаемость и скорость диффузии анионов и катионов.

Благодарности. РФФ, Проект №17-79-30054.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Прусов Е.С.

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых

epusov@mail.ru

Традиционный эмпирический метод поиска компонентов и составов при синтезе новых материалов путем «проб и ошибок» не соответствует постоянно возрастающим требованиям к срокам и качеству разработки материалов функционального и конструкционного назначения. Однако, несмотря на значительный прогресс ведущих научных коллективов в области создания металломатричных композитов, достигнутые в этом направлении положительные результаты в определяющей степени являются следствием именно интуитивно-эмпирического подхода к выбору матричных материалов и армирующих компонентов, в то время как общие методологические принципы проектирования металломатричных композитов, обеспечивающие достижение заданного уровня и комплекса свойств с учетом условий эксплуатации изделий, до настоящего времени остаются неразработанными. В этой связи проблема поиска оптимальных компонентных составов и концентрационных пределов армирования металломатричных композитов, а также подбора при необходимости подходящих легирующих элементов (основных и вспомогательных) для матричного сплава сопряжена с большими затратами времени и материальных ресурсов.

Одним из подходов к решению обозначенной проблемы может быть применение расчетных методов термодинамического анализа для проектирования металломатричных композитов. На первом этапе проектирования проводится анализ условий эксплуатации изделий из создаваемого материала, по результатам которого формулируются основные требования к нему. Выбор металлов-основ матричных сплавов для изготовления металломатричных композитов осуществляется путем последовательного логического отсеивания элементов Периодической системы Д.И. Менделеева по принятым критериям оценки с учетом соответствующих ограничений. Определение групп легирующих и армирующих компонентов основано на применении критериального подхода для отсеивания потенциально неподходящих вариантов. На этом этапе используется метод

термодинамического анализа, с помощью которого осуществляется прогнозирование характера и механизма взаимодействия фазовых составляющих материала как друг с другом, так и с матричным сплавом. Поскольку металломатричные композиты состоят по меньшей мере из двух разнородных компонентов (металлическая матрица и армирующая фаза), вопросы химической и физической совместимости этих компонентов имеют решающее значение при проектировании композитов и изделий из них с учетом заданных условий эксплуатации, а также при разработке технологических процессов их получения. Отсеивание компонентов требует использования комплекса надежных и адекватных критериев, позволяющих учесть как вклад различных компонентов в обеспечение требуемого уровня того или иного свойства, так и показатели совместимости матрицы и потенциальных армирующих фаз.

Подбор соответствующего состава матричного сплава по содержанию легирующих элементов позволяет регулировать интенсивность химического взаимодействия компонентов как на этапе получения металломатричного композита в условиях жидкофазного совмещения, когда требуется хорошее смачивание армирующих частиц матричным расплавом для формирования прочных адгезионных связей, так и в условиях эксплуатации изделий, когда необходимо исключить или минимизировать возможную деградацию армирующей фазы в результате диффузии, растворения, охрупчивания и других процессов.

Для различных классов тугоплавких соединений (оксиды, карбиды, бориды, нитриды и др.) была оценена термодинамическая вероятность взаимодействия с расплавом матрицы, а также определены температурные диапазоны, в которых соответствующие реакции межфазного взаимодействия могут протекать самопроизвольно. При проведении анализа принимали во внимание, что для экзогенных армирующих компонентов условием термодинамической устойчивости в расплаве матрицы является отсутствие интенсивного взаимодействия (деградации) с расплавом в технологически значимом интервале температур (933 – 1273 К для алюминиевых расплавов). Для металломатричных композитов на основе многокомпонентных систем, содержащих экзогенные и эндогенные фазы, определены термодинамические условия формирования целевых эндогенных соединений и предложен механизм фазообразования при жидкофазном реакционном синтезе. По результатам анализа определены перспективные системы легирующего и армирующего комплексов для получения металломатричных композитов жидкофазными методами, а также выбраны потенциальные прекурсоры для формирования целевых армирующих фаз.

МАГНИЕВЫЕ ЛИГАТУРЫ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ.

Савченков С.А.¹, Бажин В.Ю.¹, Уголков В.Л.²

¹Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

savchenkov.tlc@bk.ru

Известно, что применение редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве легирующих и модифицирующих добавок позволяют значительно повысить прочность магниевых сплавов при комнатной и повышенных температурах.

Ввиду высокой стоимости исходных соединений РЗМ влияние на технико-экономические характеристики применяемых в промышленности сложных магниевых сплавов оказывают стоимость, состав и методы получения исходных лигатур. Существующие способы получения магниевых лигатур с РЗМ характеризуются высокими температурами процесса и высокими безвозвратными потерями РЗМ, что сильно повышает стоимость магниевых сплавов. В этой связи представляется актуальным обоснование и развитие научно-методологических подходов к проведению синтеза магниевых лигатур при металлотермическом восстановлении соединений РЗМ с учетом выбора рациональных технологических параметров.

Целью исследования является изучение металлотермического процесса получения лигатур Mg-Nd, Mg-Gd во фторидно-хлоридных расплавах.

В работе изучалось влияние таких переменных факторов, как количественные отношения магния к количеству технологической солевой смеси ($KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2$ и NdF_3 или GdF_3) в процессе восстановления неодима и гадолиния, а также температура и время контакта между металлической и флюсовой фазами. С целью выявления общих закономерностей стадийности синтеза лигатуры Mg-Nd, Mg-Gd был проведен рентгенофазовый анализ проплавленных солевых смесей, который показал, что при плавлении фториды РЗМ частично взаимодействует с хлоридом натрия, образуя комплексные соли неодима и гадолиния.

Комплексный термический анализ проводился на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH с использованием держателя тиглей типа «TG+DTA». На рисунке 1 представлена термограмма, полученная при первом и втором последовательном нагреве чушкового магния и смеси солей $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3$ в динамическом потоке аргона.

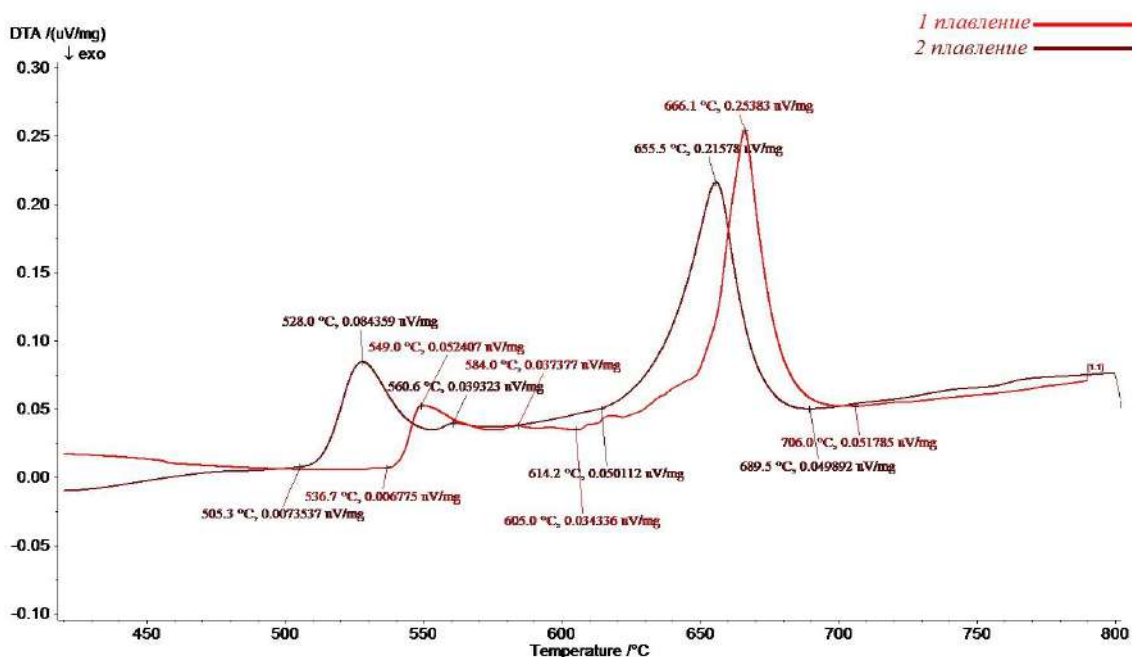


Рис.1. Термограмма первого и второго плавления исследуемого образца $\text{Mg-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ при нагревании до 800°C

На термограмме зафиксирован экзотермический эффект с минимумом при 605°C (отсутствующей при нагреве солевой смеси без магния), по всей видимости, соответствующий процессу восстановления неодима.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что процесс восстановления фторида неодима и фторида гадолиния сопровождается образованием однородной лигатуры магний-неодим, магний-гадолиний. Существенное влияние на степень перехода неодима оказывает температура процесса, которая должна быть не менее 700°C . С повышением температуры до 800°C выход по неодиму существенно не изменяется, однако значительно увеличиваются безвозвратные потери магния.

В результате опытов получены лигатуры с содержанием неодима и гадолиния от 20 до 40 мас.%. Лигатуры по химическому составу соответствуют требованиям ТУ 48-4-271-91.

Экспериментальные данные, которые были получены в ходе исследования, являются предпосылкой для разработки промышленной технологии производства лигатур магний-неодим, магний-гадолиний для использования в цветной и черной металлургии.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО(1-) АНИОНА $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$

Селиванов Н.А.¹, Бортников Е.О.², Шуляк А.Т.^{1,2}, Григорьев М.С.⁴, Быков А.Ю.¹, Жижин К.Ю.¹

¹ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, лаборатория химии легких элементов и кластеров

²РХТУ им. Д.И.Менделеева, ВХК РАН

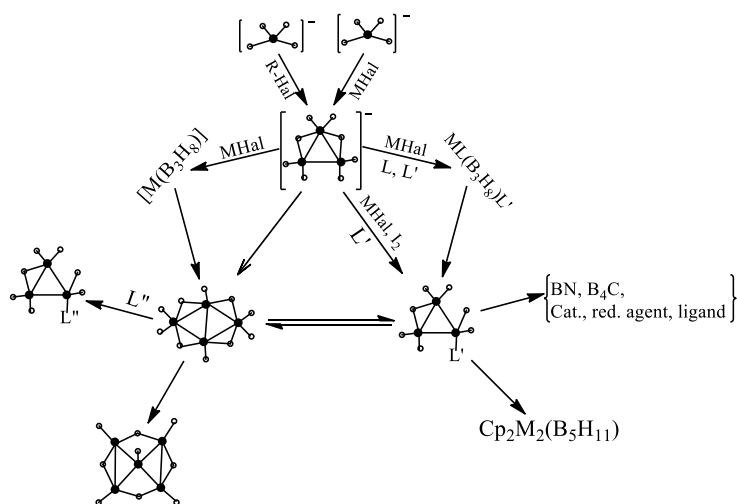
³РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий

⁴ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН

goovee@yandex.ru

Октагидротриборатный анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ представляет интерес в различных областях науки и техники. Соединения аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ могут быть использованы в водородной энергетике, выступают в качестве прекурсоров для боридов металлов; кроме того данный анион является важным интермедиатом в реакциях синтеза высших полиэдрических борных кластеров из низкомолекулярного сырья.

В данной работе были оптимизированы условия синтеза аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$. Так же был проведен ряд экспериментов с участием полученных солей.



Октагидротриборатный анион может выступать как внутрисферный так и как внешнесферный лиганд в реакциях комплексообразования с переходными металлами. Также он способен участвовать в реакциях электрофильно индуцируемого нуклеофильного замещения и в реакциях конденсации.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области
фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке
Совета по грантам Президента РФ НШ-2845.2018.3.*

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА И КОНСОЛИДАЦИИ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$
НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЁРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Симоненко Т.Л.^{1,5}, *Симоненко Н.П.*¹, *Симоненко Е.П.*¹, *Глумов О.В.*², *Мельникова Н.А.*²,
Шичалин О.О.^{3,4}, *Папынов Е.К.*^{3,4}, *Калинина М.В.*⁵, *Мурин И.В.*², *Шилова О.А.*^{5,6},
*Севастьянов В.Г.*¹, *Кузнецов Н.Т.*¹

¹ Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

³ ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия

⁴ ДВФУ, Владивосток, Россия

⁵ ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁶ СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, Россия

egorova.offver@gmail.com

С использованием методов совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей синтезированы нанопорошки составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.10, 0.15$ и 0.20) и $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.03; 0.05; 0.07$ и 0.10) со средним размером ОКР 7-14 нм и $S_{\text{уд}} 2,1\text{-}130 \text{ м}^2/\text{г}$. На их основе методом холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания получены среднетемпературные твёрдые электролиты (ОКР 48-71 нм; $\rho_{\text{отн}} 80\text{-}93\%$).

На примере системы $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ показано, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки (средний размер ОКР ниже на $\sim 30\%$, удельная площадь поверхности выше в 25 раз, средний размер пор меньше в 1,5 раза), а также формировать на их основе более плотные (на $\sim 7\%$) и малопористые (в 2-3 раза) объёмные среднетемпературные электролиты, обладающие ионной проводимостью в 2 раза выше ($\sigma_{700^\circ\text{C}} = 1,49 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$), чем при использовании метода совместной кристаллизации солей [1]. Установлено, что применение метода искрового плазменного спекания позволяет значительно снизить температуру (на 300 градусов) и сократить время (в 24 раза)

консолидации нанопорошков в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ по сравнению с методом холодного прессования с последующим спеканием (1300°C , 2 ч) при изготовлении нанокристаллических твердых электролитов, характеризующихся сопоставимыми значениями относительной плотности, более высокой дисперсностью (средний размер ОКР в случае искрового плазменного спекания на $\sim 10\text{-}30\%$ меньше) и в 1,5 раза более высокими значениями электропроводности [2].

Показано, что для полученных керамических образцов в системах $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ увеличение содержания оксидов иттрия (с 10 до 20 мол.%) и гадолиния (с 3 до 10 мол.%) приводит к уменьшению среднего размера ОКР на $\sim 10\%$ в случае использования в качестве метода консолидации холодного прессования с последующим спеканием (1300°C , 2ч) и на 35-40% при использовании искрового плазменного спекания ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$, 5 мин). Установлено, что увеличение концентрации допанта в указанных диапазонах способствует уменьшению среднего размера зерен полученных объемных твердых электролитов в $\sim 1,5\text{-}2$ раза (независимо от метода консолидации) и снижению величины их относительной плотности на 5-6% в случае холодного прессования с последующим спеканием и на 9% – искрового плазменного спекания.

Выявлено, что керамические образцы состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученные методом холодного прессования с последующим спеканием на основе нанопорошков, синтезированных методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, характеризуются более низкими значениями среднего размера ОКР (на 6%) и относительной плотности (на 7%), а также более высокими значениями открытой пористости (в ~ 4 раза) и ионной проводимости (в ~ 2 раза) по сравнению с твердыми электролитами состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$, полученными в аналогичных условиях [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-20248).

[1] *Egorova T.L.* Study of the Effect of Methods for Liquid-Phase Synthesis of Nanopowders on the Structure and Physicochemical Properties of Ceramics in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. No. 10. P. 1275.

[2] *Simonenko T.L.* Spark plasma sintering of nanopowders in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes // Ceram. Int. 2018. Iss. 16. V. 44. P. 19879.

[3] *Simonenko T.L.* Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ System // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. No. 4. P. 314.

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ

Станкова А.В.^{1,2}, Леснов А.Е.¹, Елохов А.М.²

¹ «Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

stankoval1@mail.ru

В аналитической химии широкое распространение получили экстракционные методы разделения и концентрирования, основанные на ограниченной взаимной растворимости органического растворителя и воды, основным недостатком которых является использование токсичных и пожароопасных растворителей. Целесообразным является применение экстракционных систем без органического растворителя, например, на основе водорастворимых полимеров (полиэтиленгликолей, блок-сополимеров этиленгликоля и пропиленгликоля, поливинилпирролидона), а также поверхностно-активных веществ, способных образовывать расслаивающиеся системы при действии неорганических солей и кислот. Одними из перспективных технических неионных ПАВ являются оксиэтилированные нонилфенолы $(C_9H_{19}(C_6H_4O)(CH_2CH_2O)_nH$, где $n = 12$ для неонола АФ 9-12 и $n = 25$ для неонола АФ 9-25) исследованию высаливающей и экстракционной способности которых посвящена настоящая работа.

С целью выбора оптимального высаливателя осуществлена оценка высаливающей способности неорганических солей переходных металлов по отношению к неоналам в политермических условиях визуально-политермическим методом и изотермических – методом изотермического титрования. Роль аниона соли изучена на примере солей натрия, лучшим высаливающим действием обладают соли многозарядных анионов. В ряде случаев, вследствие адсорбции анионов на поверхности оксиэтиленовых фрагментов ПАВ и появления отрицательного поверхностного заряда мицеллы, наблюдается всаливающее действие солей, что характерно для анионов с низкой энергией гидратации, например иодид-ионов.

Влияние природы катиона соли на ее высаливающую способность изучено на примере хлоридов. Показано, что хлориды однозарядных катионов, за исключением лития, не проявляют выраженного всаливающего действия. Соли многозарядных катионов и лития обладают выраженным всаливающим действием выше определенной концентрации, которая прямопропорциональна энергии гидратации катиона. В целом, высаливающая способность

солей по отношению к неолу АФ 9-25 ниже, чем по отношению к неолу АФ 9-12, так как рост степени оксиэтилирования увеличивает гидратацию мицелл ПАВ и, соответственно, минимальную концентрацию соли, необходимой для образования расслаивания. Таким образом, лучшими высаливателями при температурах близких к комнатной являются соли многозарядных анионов, а при повышенной температуре – хлориды щелочных металлов и аммония, обладающие средней высаливающей способностью и минимальным взаимодействием ионов соли с мицеллами ПАВ.

На основании изучения растворимости в системах вода – неол АФ-9-12 – высаливатель визуально-политермическим и изотермическим методом сечений определены оптимальные температурно-концентрационные параметры экстракции. Для исследований экстракционной способности при комнатной температуре в качестве высаливателя выбран сульфат аммония, а при температуре выше комнатной был выбран хлорид натрия.

Неол АФ 9-12 может экстрагировать ионы металлов в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов по анионообменному механизму, а также в виде комплексных соединений с органическими реагентами. Исследованы закономерности распределения галогенидных ацидокомплексов трехзарядных катионов таллия, железа, галлия и индия в зависимости от природы высаливателя (сульфаты аммония и натрия, хлорид натрия) и температуры осуществления экстракции (25 и 60°C). Установлено, что экстракция таллия во всех системах количественная, индий количественно извлекается только при использовании хлорида натрия в качестве высаливателя. В качестве примера концентрирования ионов металлов в присутствии органических реагентов рассмотрена разработанная методика спектрофотометрического определения свинца с сульфарсазеном с предварительным концентрированием в системе вода – неол АФ 9-12 – хлорид натрия.

Таким образом, оксиэтилированные неолы могут являться аналогами нейтральных кислородсодержащих экстракционных реагентов при экстракции галогенидных ацидокомплексов или фазообразователем при концентрировании комплексных соединений ионов металлов с органическими реагентами.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ГИДРОСУЛЬФАТОВ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ.

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Зайнуллин О.Б., Селезнева Е.В.

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук

selos93@mail.ru

Большое количество кислых солей однозарядных катионов являются перспективными протонными проводниками и привлекают внимание исследователей наряду с другими ионпроводящими соединениями. К этой группе относятся соединения с общей формулой $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot xH_2O$ (где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $A = S, Se, P, As$). Их отличительной особенностью являются структурные фазовые переходы при повышенных температурах, предшествующих плавлению. При фазовом переходе значения проводимости σ в данных кристаллах существенно увеличиваются и достигают величин, сопоставимых с проводимостью в расплаве, а само соединение по агрегатному состоянию остается твердым. Впервые высокая протонная проводимость была обнаружена в кристаллах $CsHSO_4$ [1], и это послужило отправной точкой для дальнейшего исследования кристаллического семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot xH_2O$.

Сочетание свойств высокой протонной проводимости ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) в твердом агрегатном состоянии при умеренных температурах (140–230°C) привлекает внимание к указанному семейству кристаллов с точки зрения возможности использования их в качестве материалов для протон-обменных мембран топливных элементов [2, 3].

С целью получения новых соединений указанного семейства были изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной водно-солевой системе $K_2SO_4-Rb_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$, определены условия получения сложных гидросульфатов в виде крупных монокристаллов. А также исследовано влияние состава на фазовые переходы в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ и $Rb_3H(SO_4)_2$.

Полученные результаты позволили представить диаграмму фазовых равновесий для данных условий. Получены монокристаллы твердых растворов с общими формулами $(K_xRb_{(1-x)})_3H(SO_4)_2$ и $(K_xRb_{(1-x)})_2SO_4$, выявлена область кристаллизации новой фазы неизвестного состава. Кроме того, полученные монокристаллы твердых растворов ряда

$K_3H(SO_4)_2-Rb_3H(SO_4)_2$ исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования
в рамках выполнения работ по Государственному заданию
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.*

[1] Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381;

[2] Norby T. // Nature. 2001. V.410.P.877;

[3] Fitzgerald R. // Physics Today. 2001. V.54.P.21.

КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТАННИЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

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

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

olga_tikhonova12@mail.ru

Гетерометаллические комплексы переходных металлов со станниленовыми лигандами используются в качестве прекурсоров гетерогенных катализаторов [1]. Состав продуктов реакций напрямую зависит от соотношения металлов. Так выход и состав продуктов прямой конверсии этанола в углеводороды определяется соотношением Pt : Sn в прекурсорах катализаторов [2]. Таким образом, получение комплексов переходных металлов, в частности более дешевых Fe, Ni, является актуальной задачей.

Введение станниленового лиганда в структуру комплекса может происходить разными путями. Наиболее распространенный – внедрение SnCl₂ по связи металл–галоген. Ограничением такого подхода может выступать неудобство получения галогенидных производных. Поэтому нами разработан метод введения SnCl₃ путем замещения тиолатных лигандов (Схема 1).

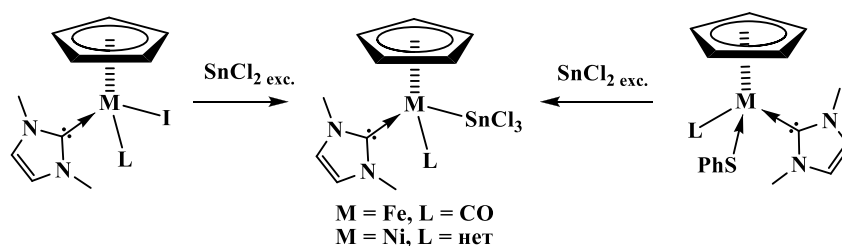


Схема 1. Способы введения станниленового лиганда.

В реакции карбенового комплекса рутения, содержащего два галогенидных лиганда, с избытком хлорида олова был получен продукт внедрения одной станниленовой группы, тогда как вторая связь рутений – галоген осталась неизменной [3].

Взаимодействие избытка SnCl₂ с биядерным карбеновым комплексом железа по связи металл–металл неожиданно привело к образованию пяти продуктов: двум моно- и трем биядерным комплексам (Схема 2). Стоит отметить, что в аналогичной реакции с карбонильным димером состава [C₅H₅Fe(CO)₂]₂ были выделены только мономерные соединения [4], что может служить доказательством дополнительной стабилизирующей способности карбена для получающихся биядерных комплексов.

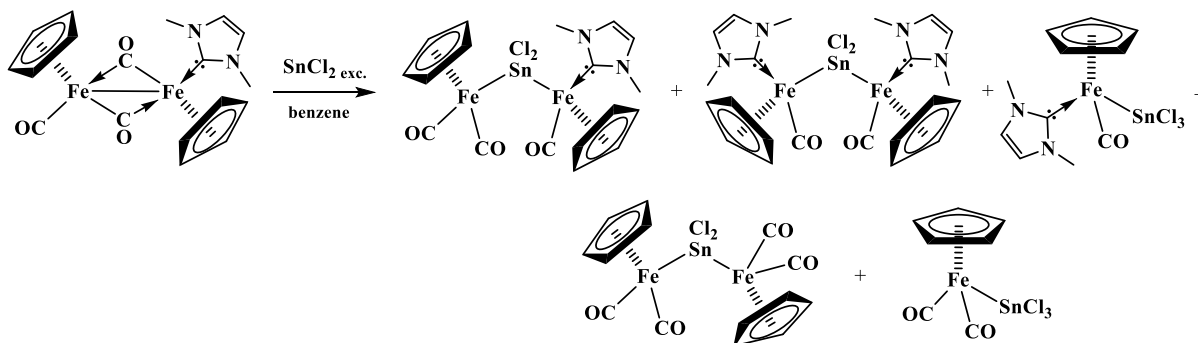


Схема 2. Взаимодействие $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_3(carb)$ с избытком $SnCl_2$.

Проведение этой же реакции в присутствии источника хлорид-иона позволяет получить только мономерные продукты с соотношением металлов 1:1.

Кроме того, выполнены электрохимические исследования полученных железо- и никель-оловянных комплексов. Комплекс $C_5H_5Fe(carb)CO(SnCl_3)$ окисляется квази-обратимо, тогда как $C_5H_5Ni(carb)SnCl_3$ демонстрирует необратимую волну окисления. Предположительно, такое отличие может объясняться различным электронным строением окисленного состояния комплексов.

[1] *Lindsey R. V. Jr., Parshall G. W., Stolberg U. G.* $SnCl_3^-$. A Strongly trans-Activating Ligand – *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, pp. 658-659.

[2] *Tsodikov M. V., Murzin V. Y., Chistyakov A. V., Yandieva F. A., Gubanov M. A., Zharova P. A., Shapovalov S. S., Tikhonova O. G., Pasynskii A. A., Paul S., and Dumeignil F.*, The Direct Ethanol Conversion to Hydrocarbons over Pt-Containing Catalysts – *Chem. Engineer. Trans.*, 2014, 37, p. 583.

[3] *Shapovalov S.S., Tikhonova O.G., Pasynskii A.A., Skabitskii I V., and Sakharov S. G.* *p*-Cymene Ruthenium Halide Complexes with a Heterocyclic Carbene – *Russ. J. Coord. Chem.*, 2018, 44 (12), pp. 709–715.

[4] *Bonati F. and Wilkinson G.*, Interaction of Tin(II) Chloride with Carbonyl- η -cyclopentadienyl Complexes of Iron, Molybdenum, and Tungsten – *J. Chem. Soc.*, 1964, pp.179-181.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА ИЗ ГИДРАЗИДА 4-ПИРИДИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-ПИРИДИНКАРБАЛЬДЕГИДА

Тюкачева Е.А., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

tyukachevae@mail.ru

Нами исследована возможность образования комплексов диспрозия(III), тербия(III), эрбия(III), гадолиния(III), гольмия(III), иттербия(III) с основанием Шиффа на основе гидразида 4-пиридинкарбонической кислоты и 2-пиридинкарбальдегида (HPCIN) и изучено строение и магнитные свойства полученных соединений.

Мономолекулярные молекулы-магниты (SMMs) потенциально могут быть использованы для создания магнитных устройств хранения данных с высокой плотностью, а также для разработки квантового компьютера. При поиске новых уникальных молекул-магнитов следует учитывать наличие сильной магнитной анизотропии молекулы. На сегодняшний день значительное внимание уделяется синтезу молекул, содержащих атомы лантаноидов [1-3], а в особенности атомы Dy^{III} или Tb^{III}, главным образом, из-за наличия больших магнитных моментов и значительной магнитной анизотропии [2, 4, 5]. В свою очередь HPCIN представляет собой N,N,O-тридентатный хелатирующий лиганд. Такого типа лиганды нашли широкое применение в координационной химии в качестве хелатирующих лигандов при получении соединений с переходными металлами [6-8].

В результате реакций нитрата соответствующего лантанида Ln^{III}(NO₃)₃·5H₂O с HPCIN в метаноле при соотношении реагентов 1:1 образуется комплекс состава [Ln(H₂O)(CH₃OH)(NO₃)₂(PCIN)] (Ln = Dy^{III} (1), Tb^{III} (2), Er^{III} (3), Yb^{III} (4) или Ho^{III} (5)). Изменение соотношения исходных реагентов нитрата металла(III) и HPCIN на 1:2,5 при одновременном введении Et₃N в систему ведёт к формированию комплекса с двумя анионами PCIN⁻ в составе [Ln(CH₃OH)(NO₃)(PCIN)₂]·CH₃OH (Ln = Dy^{III} (6), Tb^{III} (7) или Ho^{III} (8)) (рис. 1.a). Кристаллизация соединений (6) и (7) из системы метанол-ацетонитрил позволяет выделить комплексы состава [Ln(CH₃OH)(NO₃)(PCIN)₂]·CH₃CN (Ln = Dy^{III} (9) или Tb^{III} (10)). Замена нитрата лантанида(III) на ацетат при сохранении соотношения Ln^{III}:HPCIN = 1:2,5

позволила выделить соединения состава $[\text{Ln}(\text{PCIH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**11**), Tb^{III} (**12**), Er^{III} (**13**), Ho^{III} (**14**) или Yb^{III} (**15**)).

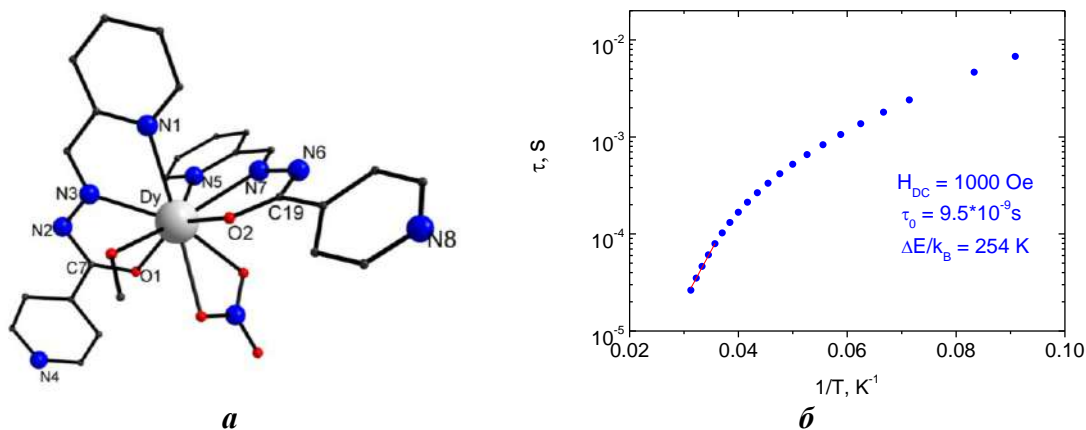


Рис. 1. Соединение **9** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны) (*a*); зависимость времени релаксации от обратной температуры соединения **9** в магнитном поле $H = 1000 \text{ Э}$ (*b*).

Все соединения были структурно охарактеризованы, для комплексов **1-7, 9, 11-12** также были исследованы их магнитные свойства в температурном интервале 2-300 К и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам этих измерений было показано, что характер поведения температурных зависимостей χT определяется спин-орбитальными взаимодействиями для ионов металлов, что выражается монотонным падением значения χT при снижении температуры. Измерения динамической магнитной восприимчивости выявили для ряда комплексов ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' во внешнем магнитном поле. По данным магнетохимических исследований, среди полученных соединений комплекс $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{MeOH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{MeCN}$ имеет наибольшую величину эффективного барьера перемагничивания $\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 254 \text{ K}$ (рис. 1.б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (16-13-10537).

- [1] *H.L.C. Feltham, S. Brooker // Coordination Chemistry Reviews, 2014. Т. 276. С. 1.*
- [2] *F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen et al. // Angew Chem. Int. Ed., 2015. Т. 54. С. 1504.*
- [3] *S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou et al. // Science, 2014. Т. 344. С. 1135.*
- [4] *D.D. Yin, Q. Chen, Y.S. Meng et al. // Chem. Sci., 2015. Т. 6. С. 3095.*
- [5] *C.M. Liu, D.Q. Zhang, D.B. Zhu // RSC Adv., 2015. Т.5. С. 63186.*
- [6] *C.M. Armstrong, P.V. Bernhardt, Piao Chin, D.R. Richardson // Eur.J.Inorg.Chem. 2003. С.1145.*
- [7] *C. Xu, H. Mao, X. Shen et al. // J.Coord.Chem. 2007. Т. 60. С. 193.*
- [8] *Polunin, R. A.; Kolotilov, S. V.; Kiskin, M. A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem., 2010. С.5055-5057.*

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОДИФИЦИРОВАННОМ МОЛИБДАТЕ НЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Чебышев К.А.¹, Селикова Н.И.¹, Пасечник Л.В.¹, Турченко В.А.²

¹ Донецкий национальный университет, Донецк

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

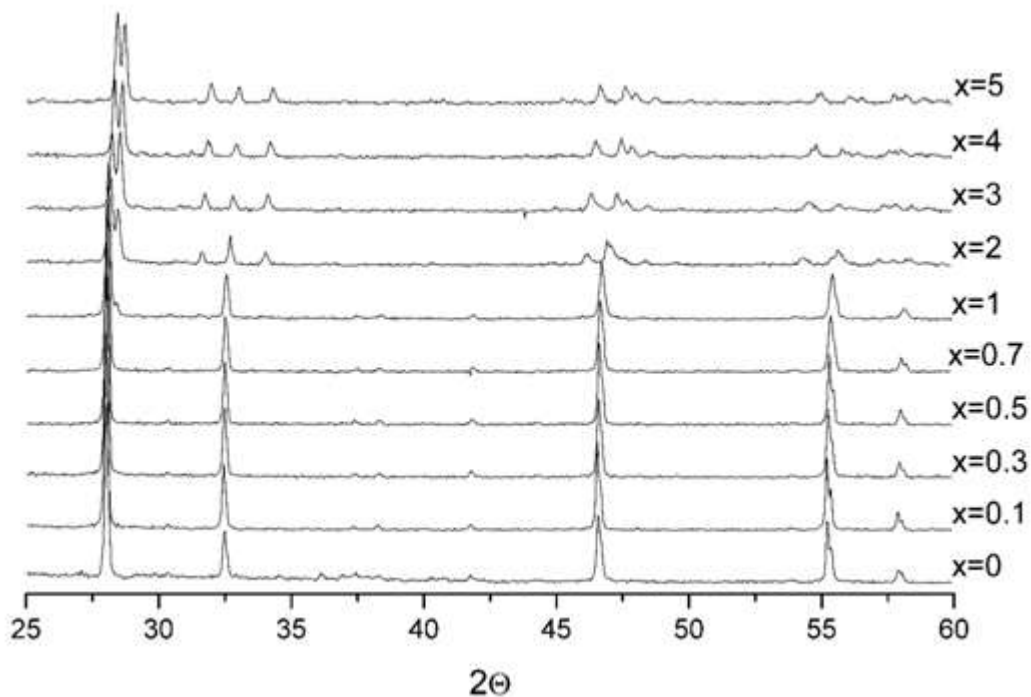
Chebyshev.konst@mail.ru

Соединения молибдатов со структурой флюорита привлекают внимание как эффективные ионные проводники по кислороду. Это достигается благодаря высокому соотношению анионы/катионы, благоприятному соотношению ионных радиусов структурных единиц и возможности образования большого количества структурных дефектов.

Для сложнооксидных соединений, содержащих значительно различающиеся катионы и имеющих различную кислородную стехиометрию, характерно искажение исходной структуры флюорита. В этом случае реализуются либо производные структуры типа пирохлора, $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и биксбиита с различным способом упорядочения, либо структуры с моноклинным или тетрагональным искажением. Родственность получаемых соединений определяет возможность фазовых и морфотропных переходов между такими структурами.

Перспективный кислород-ионный проводник $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ имеет структуру, производную от флюорита, в которой реализуется упорядочение тетраэдров MoO_4 и образуется сверхструктура $2 \times 2 \times 2$. При изоморфных замещениях неодима более тяжелыми РЗЭ отмечалось увеличение проводимости в средней области твердых растворов. Вероятно, это происходит за счет локальных искажений окружения катионов, что приводит к увеличению нестабильности структуры, подобное также наблюдается в молибдатах Ln_2MoO_6 с моноклинной структурой. Поэтому представляет интерес исследование фазовых переходов в модифицированных молибдатах со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Твердофазным методом синтезированы системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Установлено, что при 800°C образуются однофазные твердые растворы с моноклинной структурой. В немодифицированном образце $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при температуре 900°C происходит переход моноклинной фазы в кубическую. Температура фазового перехода для твердых растворов повышается с увеличением содержания в составе тяжелых РЗЭ. Конечная температура синтеза составляет 1050°C , при этом, по данным рентгенофазового анализа, в системах присутствуют две области твердых растворов на основе кубического и моноклинного молибдатов РЗЭ.



Дифрактограммы системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что выше 1050°C происходит фазовый переход в высокотемпературную фазу, также имеющую кубическую структуру. После закаливания в жидком азоте высокотемпературная фаза исследована методами ИК-, КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, проведено уточнение ее структуры. Установлено, что фазовый переход связан с искажением тетраэдрического окружения атомов молибдена, однако, сверхструктурные рефлексы, характерные для пространственной группы Pn-3n сохраняются в высокотемпературной фазе.

РЕТИКУЛЯРНЫЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

*Чистяков А.С.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Вологжанина А.В.², Сидоров А.А.¹, Кискин М.А.¹,
Ерёменко И.Л.¹*

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Координационные полимеры представляют собой соединения атомов металлов, связанных между собой в периодические структуры мостиковыми лигандами. Ретикулярный синтез подразумевает процесс получения полимеров со схожими по строению упаковками, но обладающих при этом разными геометрическими характеристиками. Такой синтетический подход позволяет получать соединения с заданным строением и физико-химическими свойствами [1-3]. Возможность варьирования структуры получаемых соединений, их свойств, а также относительная простота синтеза делает координационные полимеры одним из самых быстрорастущих классов веществ в современной координационной химии [4].

Была получена серия соединений цинка(II) с анионами диметилмалоновой (H_2Me_2Mal), диэтилмалоновой (H_2Et_2Mal) и аллилмалоновой кислот (H_2Amal) с мостиковыми N-донорными гетероароматическими лигандами: 4,4'-бипиридином (4,4'-bpy), 1,2-бис(4-пиридил)этаном (bpa), 1,2-бис(4-пиридил)этиленом bre). [5,6]. Большая часть соединений представляет собой координационные полимеры. Для комплексов с bre в составе было показана возможность протекания реакции [2+2]-циклоприсоединения под действием УФ-излучения.

По результатам анализа полученных данных с атомами цинка(II) и использованием подходов ретикулярного синтеза была синтезирована серия новых координационных полимерных соединений кобальта(II) и марганца(II) с замещёнными малонат-анионами и мостиковыми N-донорными лигандами: $[Co_2(H_2O-kO)_2(4,4'-bpy)(\mu_3-Me_2Mal-k^2O,O')_2]_n$ (1); $[Co_2(H_2O-kO)_2(bpa)(\mu_3-Me_2Mal-k^2O,O')_2]_n$ (2); $[Mn_2(H_2O-kO)_2(\mu-bpy)(\mu_3--Me_2Mal-k^2O,O')_2]_n$ (3); $[Mn_2(H_2O-kO)_2(\mu-bpy)(\mu_3-cbdc-k^2O,O')_2]_n$ (4); $[Mn_2(H_2O-kO)_2(\mu-bpy)(\mu_3-cbdc-k^2O,O')_2]_n$ (5) (где $cbdc^{2-}$ – дианионы циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты). Наибольший интерес представляют собой соединения марганца(II) и кобальта(II). Замена диамагнитного атома

металла на парамагнитный позволяет получать координационные полимеры, обладающие магнитными свойствами.

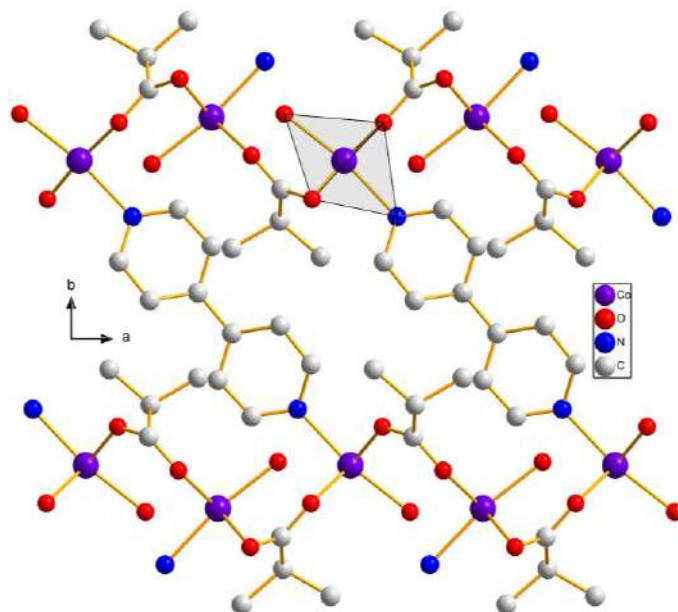


Рис. 1. Фрагмент соединения $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O}-\kappa\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})(\mu_3\text{-Me}_2\text{Mal}-\kappa^2\text{O},\text{O}')_2]_n$
(по оси С, атомы водорода не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (17-13-01442).

- [1] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N. W. et al. // Nature. 2003. V. 423. P. 705.
- [2] Barea E., Montoro C., Navarro J.A.R. // Chem. Soc. Rev. 2014. T. 43. P. 5419.
- [3] Hu Zh., Deibert B.J., Li J. // Chem. Soc. Rev. 2014. T. 43. P. 5815.
- [4] Ockwig N. W., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. 2005. V.38. P. 176.
- [5] Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin, M.A. et al. // IUCrJ. 2018. V.5. P. 293-303.
- [6] Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Chem. Commun., 2018, 54, P. 13861.

ГОМОГЕННЫЕ КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ PEDOT: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

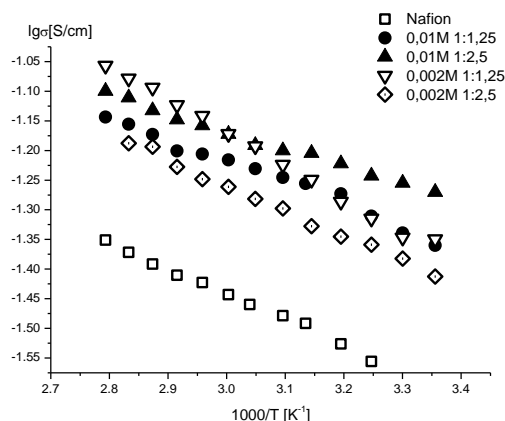
Юрова П.А., Стенина И.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

polina31415@mail.ru

С каждым годом возрастает интерес к экологичным способам получения энергии. Одним из таких методов является получение энергии с помощью топливного элемента на основе протонообменных мембран (PEMFC). Принцип работы PEMFC основан на электрохимическом преобразовании кислорода и водорода в воду с выделением электрической энергии. Для осуществления этого процесса используемые мембраны должны обладать определёнными свойствами, такими как высокая скорость и селективность переноса катиона, способность к ионному транспорту при пониженной влажности. В связи с этим весьма актуальной задачей является как поиск новых мембранных материалов, так и модификация коммерчески доступных мембран. Среди множества модифицирующих агентов следует выделить проводящие полимеры – полипиррол, поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), полианилин. Внедрение последнего в систему пор и каналов мембран приводит к увеличению селективности переноса катионов, ионной проводимости [1] и, как следствие, мощности топливного элемента [2]. Работы в области исследования влияния модификации других проводящих полимеров на транспортные свойства протонообменных мембран немногочисленны. Целью данной работы был синтез и исследование транспортных свойств гомогенных перфторированных мембран Nafion, модифицированных PEDOT.

Поли(3,4-этилендиокситиофен) в матрице мембран Nafion получали методом *in situ* полимеризации, варьируя концентрации и соотношение реагентов, а также порядок их смешения. Для композиционных материалов, при получении которых мембраны сначала обрабатывались раствором мономера, а затем окислителя, наибольшими величинами проводимости в контакте с водой характеризуются образцы с концентрацией мономера ≤ 0.01 М и невысоким отношением мономер/окислитель (рисунок).



Зависимость проводимости от температуры для полученных образцов мембран. В подписи указаны величины используемых концентраций мономера и отношения мономер:окислитель.

Введение PEDOT приводит к снижению содержания воды в композиционной мембране, что определяется вытеснением полимером части воды из системы пор и каналов мембраны. На основании данных по диффузионной проницаемости и взаимной диффузии катионов натрия и водорода полученных образцов показано увеличение скорости как катионного, так и анионного транспорта в кислой среде.

Для образцов, при получении которых мембраны выдерживались сначала в растворе окислителя, а после – мономера, были проведены исследования газопроницаемости водорода (таблица). Показано, что для всех модифицированных мембран при 30°C и для большинства при 50°C газопроницаемость по водороду снижается, что позволяет говорить об эффективности применения таких мембран в топливном элементе.

Таблица 1. Проницаемость по водороду (P , см²/с) полученных мембран при различной температуре и 30% относительной влажности.

Концентрация мономера / отношение мономер:окислитель	$P(\text{H}_2)$, 30°C	$P(\text{H}_2)$, 50°C
0 (Nafion)	$1,48 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$
0,01 / 1:1,25	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$
0,01 / 1:2,5	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$
0,002 / 1:1,25	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
0,002 / 1:2,5	$0,92 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$

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

[1] *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Voropaeva E.Yu., Ilyina A.A.* Ion transfer in composite membranes based on MF-4SC incorporating nanoparticles of silica, zirconia and polyaniline. // *Polym. Adv. Technol.* 2009. V. 20. P. 566-570.

[2] *Escudero-Cid R., Montiel M., Sotomayor L., Loureiro B., Fatas E., Ocon P.* Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests. // *Int. J. Hydr. En.* 2015. V. 40. P. 8182-8192.

СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, Eu, Gd, Tb): СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Япрынцев А.Д.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

a.yspryntsev@gmail.com

До недавнего времени единственным классом слоистых неорганических анионообменных соединений считались слоистые двойные гидроксиды – производные минерала гидроталькита $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. В последние годы были предприняты успешные попытки дополнительной функционализации этих соединений за счет внедрения в их структуру катионов различных РЗЭ. Интерес к СДГ, содержащим РЗЭ, рос одновременно с интересом к металл-органическим полимерам на основе РЗЭ и в итоге привел к открытию нового класса слоистых анионообменных соединений с неорганическим остовом - слоистых гидроксидов РЗЭ (СГ РЗЭ).

СГ РЗЭ являются удобной матрицей для исследования магнитных и оптических взаимодействий лантанид-лантанид, имеют потенциал в создании сенсорных, каталитических и биоматериалов. Однако к настоящему времени не существует универсальных методик получения СГ РЗЭ, и синтез этих соединений проводят в несколько продолжительных стадий.

Цель данной работы – разработка методов направленного синтеза СГ РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb), интеркалированных органическими и неорганическими анионами. В качестве основного синтетического подхода использовали метод гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина. Синтез СГ РЗЭ проводили, в том числе, в условия гидротермальной и, впервые, гидротермально-микроволновой обработки.

Метод гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки позволил в одну стадию (в течение нескольких минут) получить СГ РЗЭ (в том числе тройные), содержащие неорганические анионы (хлорид, нитрат и клозо-додекаборат) или анионы ряда алкансульфоновых, бензолкарбоновых, сульфобензойных и аминоксилот. Слоистые гидроксохлориды и нитраты РЗЭ были успешно модифицированы путем проведения анионообменных реакций с их участием. Впервые получено пероксопроизводное слоистого гидроксонитрата иттрия. Показано, что анионы бензолкарбоновых и сульфобензойных кислот приводят к сенсбилизации люминесценции катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в составе СГ РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№18-33-00117).

ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ

СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Биричевская К.В.^{1,2}, Шекунова Т.О.^{1,3}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

birichevskayakv@gmail.com

Кристаллические фосфаты редкоземельных элементов широко используются в высокотехнологичных отраслях промышленности, в частности, в качестве оптических материалов, термостойкой керамики, ионообменных материалов, люминофоров, сорбентов радиоактивных отходов и др. Фосфаты церия представляют особый интерес, поскольку они могут содержать ионы церия в степени окисления +3 и +4. В настоящее время кристаллографические данные и свойства ортофосфатов церия(III) – монацита (CePO_4) и рабдофана ($\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) – хорошо изучены. В то же время в литературных данных практически отсутствует информация о структуре и свойствах ортофосфатов церия(IV), хотя первые упоминания о таких соединениях появились еще в XIX веке. Данные об ортофосфатах церия(IV) довольно ограничены, так как эти соединения зачастую формируются в аморфном виде при синтезе из водных растворов. В свою очередь, их высокотемпературная обработка в конечном итоге приводит к разложению фосфатов Ce(IV) с образованием фосфатов Ce(III). Рациональным способом получения кристаллических ортофосфатов церия является гидротермальная обработка аморфных фосфатов церия(IV) [1].

Целью данной работы стало исследование путей кристаллизации церийсодержащих фосфорнокислых гелей в гидротермальных условиях. Для анализа полученных продуктов в первую очередь использовали растровую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ.

Для получения исходных церийсодержащих фосфорнокислых гелей 0.1 г нанокристаллического CeO_2 растворяли при 80°C в 5 мл концентрированной 85% ортофосфорной

кислоты в течение 1 часа. После охлаждения раствора к нему при интенсивном перемешивании добавляли 35 мл дистиллированной воды или водного раствора модификатора (HNO_3 , H_2SO_4 , уксусная кислота (CH_3COOH), диметилформамид ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), NH_4OH , гидроксид тетраметиламмония (CH_3) $_4\text{NOH}$, KOH , NaOH). В некоторых случаях исходные церийсодержащие гели, полученные при добавлении дистиллированной воды, промывали от избытка ортофосфорной кислоты и только затем добавляли к ним водные растворы модификаторов. Полученные гели подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч.

Было показано, что использование гидротермальной обработки позволяет селективно получать различные ортофосфаты церия путем простого изменения состава гидротермальной среды. В результате гидротермальной обработки исходных гелей в зависимости от модификатора и его концентрации были получены $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, монацит CePO_4 и ранее неизвестный фосфат $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$. Структура последнего соединения была определена с помощью порошковой рентгеновской дифракции [2]. Это соединение оказалось изоструктурным фосфату аммония-тория $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$, с большими каналами в структуре ($5.07 \times 3.79 \text{ \AA}$), расположенными вдоль оси c , содержащими ионы NH_4^+ . В то же время гидротермальная обработка промытых церийсодержащих фосфорнокислых гелей в среде HNO_3 позволила получить еще один новый ортофосфат церия(IV) CeOHPO_4 с туннельной структурой.

[1] *T.O. Shekunova, A.E. Baranchikov, O.S. Ivanova, L.S. Skogareva, N.P. Simonenko, Yu.A. Karavanova, V.A. Lebedev, L.P. Borilo, V.K. Ivanov.* Cerous phosphate gels: Synthesis, thermal decomposition and hydrothermal crystallization paths // *J. of Non-Crystalline Solids*, 2016, V. 447, P. 183–189.

[2] *T. Shekunova, S. Istomin, A. Mironov, A. Baranchikov, A. Yapryntsev, A. Galstyan, N. Simonenko, A. Gippius, S. Zhurenko, T. Shatalova, L. Skogareva, and V. Ivanov.* Cerium(IV) phosphates' crystallization pathways under hydrothermal conditions: a search for new phases with a tunnel structure // *Eur. J. Inorg. Chem.* DOI: 10.1002/ejic.201801182.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИАДЕРНЫХ АКВАМОСТИКОВЫХ КАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

*Блинов Д.О.¹, Ломовицкая М.В.¹, Никифоров А.А.¹, Лаптенкова А.В.²,
Гуржий В.В.², Панина Н.С.¹, де Векки Д.А.¹, Еремин А.В.³*

¹СПБГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

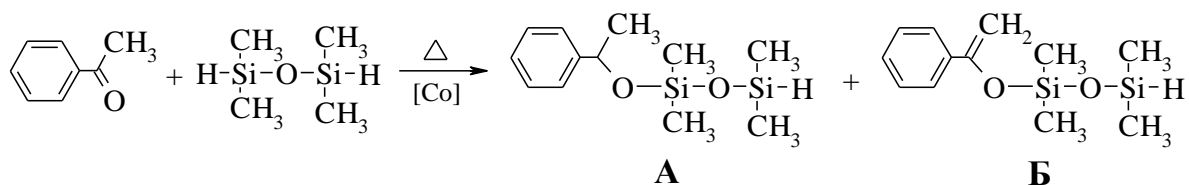
²Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

³СПБПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

diogen97@gmail.com

Одними из наиболее известных и широкоиспользуемых катализаторов в реакциях гидросилилирования являются комплексы подгруппы кобальта - катализатор Вилкинсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, схожий с ним $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Достаточно широко используются и биядерные комплексы родия(I) - $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Y}_4]$ (Y = этилен, 1,5-циклооктадиен, олефины, CO , $\text{P}(\text{OR})_3$ и Cp) [1, 2]. Работ, посвященных исследованию каталитической активности в реакциях данного типа других металлов триады – кобальта и иридия известно существенно меньше – вероятно, по причине как сложности синтеза, так и малой устойчивости низковалентных комплексов иридия и кобальта, содержащих лиганды сильного поля. Однако существует ряд устойчивых и легко синтезируемых полиядерных карбоксилатных комплексов кобальта(II) с остовом $\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{N}\cap\text{N})^{2+}$ ($\text{N}\cap\text{N}$ – бидентатный N-донорный лиганд), обладающих высокоподвижными амино- и карбоксилатными лигандами [3], потенциально способных селективно катализировать реакции гидросилилирования карбокси-производных.

В настоящей работе синтезирована серия биядерных комплексов $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{tmeda})_2(\text{RCO}_2)_2]$ (R = Et, *i*-Pr, Ph; = N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин) и исследована каталитическая активность серии с $\text{R} = \text{CF}_3$ [3], Et, *i*-Pr, *t*-Bu [4] и Ph в реакции гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном. Установлено, что основными продуктами реакции являются соответствующие силиловые эфиры спирта (А) и енола (Б):



$[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{tmeda})_2(\text{RCO}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Et}$ (**1**), $i\text{-Pr}$ (**2**), Ph (**3**)) были синтезированы взаимодействием синтетического карбоната кобальта(II), tmeda и соответствующей карбоновой кислоты в ацетонитрильном растворе. Полученные комплексы охарактеризованы элементным и структурным анализом, ИК- и электронной спектроскопией.

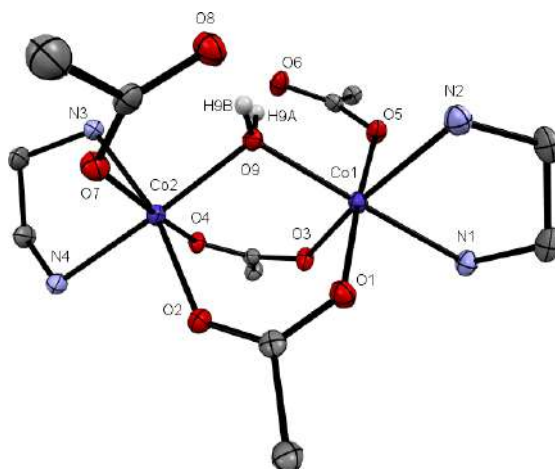


Рис. 1. Фрагмент остова комплексов **1-3**

Реакция гидросилилирования, катализируемая описанными комплексами, протекает в мягких условиях (80-120 °С), при мольном соотношении ацетофенон : $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$: $[\text{Co}]$ равным 1:3:0.01. В данных условиях селективность присоединения кремнийгидрида составляет 95-98%. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляют комплексы с $\text{R} = t\text{-Bu}$ и Ph , трифторацетатный комплекс показывает наименьшую активность. Обнаружено, что в ходе реакции происходит элиминирование tmeda-лиганда и окисление кобальта до Co(III) . Основным побочным процессом в реакции является диспропорционирование тетраметилдисилоксана, приводящее к образованию линейных силоксанов $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_m\text{H}$ ($m = 2-5$). Предложен возможный механизм реакции.

[1] *Marciniak B., et al.* Advances in Silicon Science – London: Springer, 2009.

[2] *Hofmann R.J., et al.* Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications// *Polymers*. 2017. V. 9. № 10. P. 534.

[3] *K.S. Hagen, et al.* Molecular Recognition within a Rigid Host: Structural Changes Induced in *p*-Carboxylato Dimetal(II) Complexes by Replacing Steric Repulsions with Hydrogen Bonds // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1993. V. 32. P. 1321.

[4] *D.A. Brown, et al.* Structural variations in dinuclear model hydrolases and hydroxamate inhibitor models: synthetic, spectroscopic and structural studies// *Inorg. Chim. Acta*. 2004. V. 357. P. 1411.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОПИСАНИЯ УХОДЯЩЕГО ЭЛЕКТРОНА НА РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА PAD

*Бодунов А.А.¹, Петрайкин Ф.А.², Авдонин И.С.¹, Щербинин А.В.¹, Безруков Д.С.^{1,3},
Боченкова А.В.¹*

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия

²Факультет фундаментальной медицины МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия

³Сколковский институт науки и Технологии, Россия

artembodunov@mail.ru

Мощным инструментом в изучении электронной структуры молекулярных систем является фотоэлектронная спектроскопия. Облучая образец монохроматическим излучением, можно наблюдать электронный спектр молекулярной системы, однако наблюдать непосредственно угловое распределение фотоэлектронов (PAD) впервые удалось только в 1987 году [1] в ходе исследования фотодиссоциации нейтральных молекул.

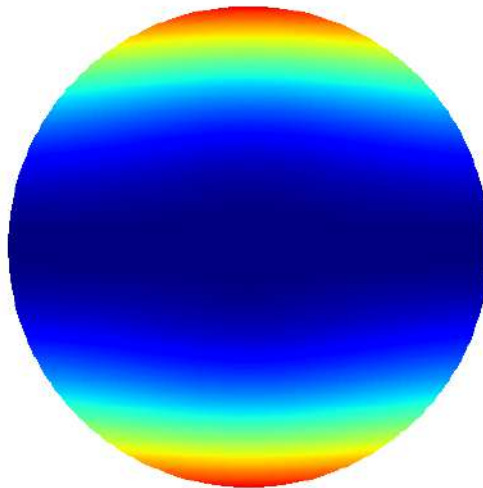


Рис. 1. Теоретически рассчитанный PAD-спектр для гидрид-иона H⁻

Анализ сечений вылета фотоэлектронов полностью основывается на анализе матричных элементах оператора дипольного момента. Явный вид данных матричных элементов зависит от способа описания вылетающего из молекулы фотоэлектрона. Имеющиеся на данный момент программных пакетах уходящий фотоэлектрон описывается плоской волной. Такое описание оправдано только если поле, создаваемое остальной молекулярной системой отсутствует или им можно пренебречь. В случае же когда молекула имеет большой дипольный

момент, что часто наблюдается в полярных молекулах с π -сопряжением, такое описание фотоэлектрона некорректно. В настоящей работе предложен способ описания уходящего электрона в терминах непрерывного спектра системы «электрон-диполь», что является естественным развитием существующих на сегодняшний день подходов. Была реализована более эффективная расчетная схема за счет улучшения способа усреднения матричных элементов перехода. В результате новый подход хорошо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными молекул с большим дипольным моментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-53-10003 КО_а.

Литература

- [1] Chandler, D. W.; Houston, P. L. Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization *Journal of Chemical Physics* 1987, 87, 1445.
- [2] C. M. Oana and A. I. Krylov, Dyson orbitals for ionization from the ground and electronically excited states within equation-of-motion coupled-cluster formalism: Theory, implementation, and examples, *J. Chem. Phys.* 127, 234106, 2007.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ АНИОНА $[B_3H_8]^-$ ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Бортников Е.О.^{1,2}, Шуляк А.Т.^{2,3}, Селиванов Н.А.², Григорьев М.С.⁴,

Быков А.Ю.², Жижин К.Ю.²

¹РХТУ им.Д.И.Менделеева, ВХК РАН

²ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН, лаборатория химии легких элементов и кластеров

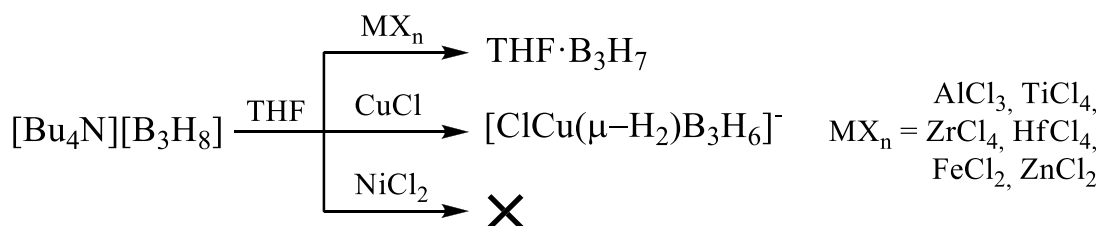
³РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий

⁴ИФХЭ им.А.Н.Фрумкина РАН

bortnikovevol@gmail.com

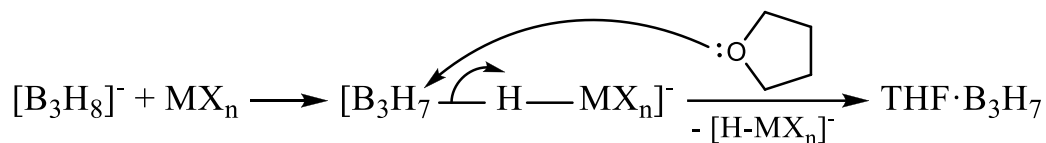
Октагидротриборатный анион представляет интерес в качестве прекурсора к соединениям, используемым для получения боридных покрытий методом CVD, а большое содержание водорода в анионе обуславливает возможность использования его солей в целях химического хранения водорода. Получение замещенных производных данного аниона позволяет значительно расширить круг соединений для решения упомянутых задач. В литературе приводятся данные о возможности получения замещенных производных октагидротриборатного аниона с использованием некоторых галогенидов металлов [1,2]. Однако эти исследования не являются достаточными для создания систематической картины.

В работе были изучены процессы взаимодействия аниона $[B_3H_8]^-$ с рядом хлоридов металлов в тетрагидрофуране. Основным продуктом данной реакции является тетрагидрофурановый аддукт триборана $THF \cdot B_3H_7$, однако его присутствие наблюдается не во всех случаях. Так, реакция с хлоридом никеля не дала видимых изменений в спектре ^{11}B ЯМР, а в смеси с хлоридом меди (I) отмечалось образование комплекса $[Cu(Cl)B_3H_8]^-$, описанного в литературе [3]:

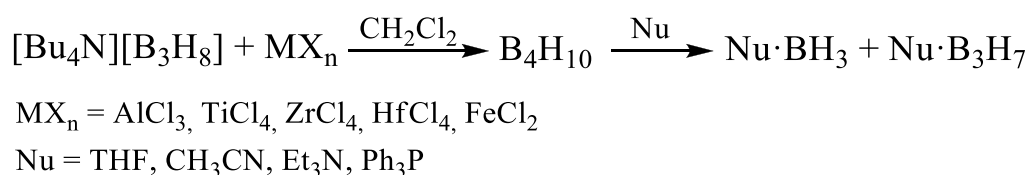


Кроме того, изменение структуры остаточного сигнала октагидротриборатного аниона в спектре ^{11}B ЯМР реакционной смеси с хлоридом алюминия также указывает на присутствие

комплекса, предположительно, являющимся интермедиатом процесса образования тетрагидрофуран-триборана:



Реакции с приведенными выше галогенидами были проведены и в дихлорметане – в условиях отсутствия нуклеофила в большинстве случаев наблюдается образование тетраборана, что свидетельствует о разрушении борного остова в ходе реакции и последующей конденсации частиц. При последующем добавлении нуклеофила наблюдается процесс «симметричного расщепления» тетраборана [4] с образованием соответствующих аддуктов борана и триборана:



В то же время реакции с хлоридом никеля не наблюдаются, а в реакционных смесях с хлоридом меди (I) и цинка происходит образование комплексов.

Образование перечисленных в работе продуктов подтверждается данными ЯМР- и ИК-спектроскопии, кроме того, методом РСА была установлена структура трифенилфосфин-замещенного $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$.

[1] *Drummond A., Morris J.H.* Reactions of the Octahydrotriborate (-1) Ion with Mercury Salts // *Inorg. Chim. Acta.* 1977. № 24. P. 191.

[2] *Davis C.M., Hamilton G.A., Schnee V.P.* Reactions Hydride Abstraction from the Octahydrotriborate Ion and Formation of Bridged Triborane(7)-Phosphane Complexes // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2007. № 182(7). P. 1641.

[3] *Serrar C., Es-sofi A., Boutalib A., Ouassas A., Jarid A.* Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Calculations of a New Copper(I)–Octahydrotriborate Complex // *Inorg. Chem.* 2000. № 39(10). P. 2224.

[4] *Parry R.W., Edwards L.J.* Systematics in the Chemistry of the Boron Hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. № 81(14). P. 3554.

СИНТЕЗ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ИОНОВ ФТОРА ИОНАМИ ХЛОРА И БРОМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ботезату А., Бреховских М.Н.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

tolik.botezatu@yandex.ru

Прозрачная стеклокерамика, представляющая собой двухфазную систему, состоящую из стеклянной матрицы с диспергированными в ней тонкодисперсными частицами кристаллической фазы, привлекает в последние годы повышенный интерес. Большой интерес к классу фторидных стекол был вызван возможностью создания световодов со сверхнизкими оптическими потерями. Несмотря на большое количество стеклообразующих фторидных систем, значительная часть исследований проводится на стеклах системы $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (стекла получили название ZBLAN). Хлоридные и бромидные кристаллические фазы выделения, активированные РЗ ионами, представляют значительный интерес в качестве активной матрицы для лазеров среднего ИК диапазона [1], визуализации рентгеновского излучения [2] и сцинтилляционных датчиков [3].

С целью изучения особенностей кристаллизации синтезированы стекла в системах на основе фторидов циркония $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (ZBLAN) и гафния $HfF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (HBLAN) с частичным замещением ионов фтора ионами хлора и брома. Исследованы их термические свойства, структура и фазы выделения после термообработки. Эксперименты по синтезу стекол с различным соотношением Cl/F показали, что концентрация хлора лимитируется частичной кристаллизацией расплавов при охлаждении после синтеза. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторидхлоридной системе при соотношении Cl/F менее 1/8 и во фторидбромидной системе – менее 1/15. Обнаружено, что введение хлора и брома приводит к снижению температуры стеклования (T_g) по сравнению с фторидным стеклом. Характерной чертой хлор- и бромсодержащих стекол является появление на кривых ДТА относительно слабого экзотермического пика (T_{x1}) при температуре ниже температуры кристаллизации (T_x) фторидных стекол (Рис. 1, 2). Следует отметить, что в хлорсодержащих стеклах этот пик имеет место в стеклах с высокой концентрацией хлора и отсутствует или слабо выражен в стеклах с относительно малой его концентрацией. В хлорсодержащих стеклах низкотемпературный экзотермический эффект

наблюдался при соотношениях Cl/F более 1/12, а в бромсодержащих – более 1/30. Во фторидхлоридных и фторидбромидных стеклах значительно бóльший экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией стеклянной основы, наблюдается при температурах близких к T_x фторидных стекол.

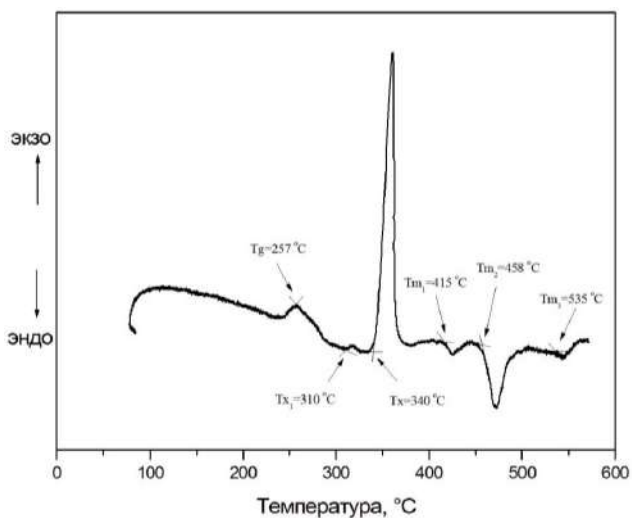


Рис.1 Кривая ДТА стекла состава $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$

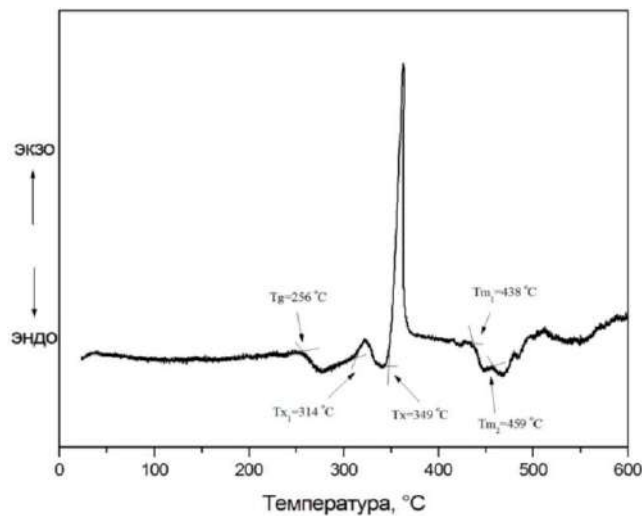


Рис.2 Кривая ДТА стекла состава $58\text{ZrF}_4 \cdot 15\text{BaF}_2 \cdot 5\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$

Определены первичные фазы выделения, образующиеся при термообработке синтезированных стекол. Для фторидных стекол первичными фазами выделения являются β - $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ и α - $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$, для фторидхлоридных - гексагон. BaCl_2 и для фторидбромидных гексагон. BaBr_2 . Полученные результаты о температурно-временных условиях образования фаз выделения позволяют получить стеклокерамику заданного состава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00149

- [1] Ahrens B., Eisenschmidt C., Johnson J. A., Miclea P. T., Schweizer S. Structural and optical investigations of Nd-doped fluorozirconate-based glass ceramics for enhanced up-converted fluorescence // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 061905.
- [2] Schweizer S., Henke B., Miclea P.T., Ahrens B., Johnson J. A. Multi-functionality of fluorescent nanocrystals in glass ceramics // Radiation Measurements. 2010. V. 45. № 3-6. P. 485-489.
- [3] Brekhovskikh M., Sukhoverkhov V., Fedorov V., Batygov S., Dmitruk L., Vinogradova N. // Influence of fluoroxidizers on scintillation properties of fluorhafnate glass, doped with Ce^{3+} . J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 277. No 11. P.68-71.

ГИБРИДНЫЕ ГАЛОВИСМУТАТЫ С НЕОБЫЧНЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Буйкин П.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

peterzzz@mail.ru

В последнее время гибридные галовисмутаты привлекают внимание исследователей благодаря своим необычным физическим свойствам. Низкие значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) синтезированных соединений делают их возможными кандидатами для использования в качестве поглощающих материалов в солнечной энергетике. Наиболее интересными с этой точки зрения являются гибридные галовисмутаты органических дикатионов. Величина E_g таких соединений достигает 1.59 eV [1]. За последние несколько лет было получено большое количество гибридных галовисмутатных соединений, содержащих в качестве катиона молекулы производных пиридина, соединенных между собой алкановой цепью из 2-10 атомов углерода (схема 1). Заместителями (R) при пиридиновом кольце обычно являются амидная и циано-группа [2], метильная группа [3] и др.

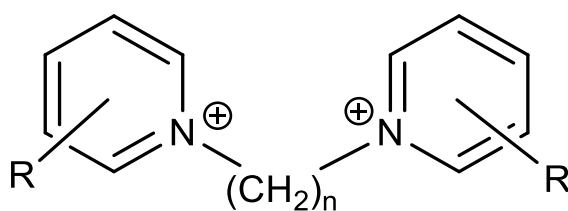


Схема 1. Дикатион бис(R-пиридино)-1,1'-алкана, $n = 2 - 6, 10$

Среди полученных ранее соединений низкими значениями E_g выделяются бромовисмутат бис(4-циано-1-пиридино)-1,1'-пропана [2] и иодовисмутат бис(4-метил-1-пиридино)-1,1'-пентана [3], 2.24 eV и 1.73 eV, соответственно. Резкое изменение оптических свойств этих соединений по сравнению с близкими к ним по составу соединениями объясняется наличием в их структуре линейных анионных 1-D цепей $[BiX_5]_n^{2n-}$.

Ранее при изучении факторов, влияющих на величины E_g , нами были получены и охарактеризованы гибридные бромовисмутаты органических дикатионов на основе

аминопиридинов [4]. Показано, что в трех полученных соединениях присутствует 1-D зигзагообразная цепь $(\text{BiBr}_5)_n$. В структуре бромовисмутата бис(2-аминопиридино)гексана - калия обнаружен новый тип 1-D цепей: $(\text{KBi}_2\text{Br}_{11})_n$. Однако оказалось, что оптическая ширина запрещенной зоны в полученных полупроводниках составляет порядка 2.7 eV и лишь на 0.1-0.2 eV меньше ширины запрещенной зоны в соединениях с изолированными (0-D) бромовисмутат анионами. Целью настоящей работы являлось получение новых гибридных галовисмутатов органических дикатионов, исследование их физических свойств и поиск новых перспективных для солнечной энергетики материалов.

Исследование бромовисмутатов кватернизованных метилпиридинов ($m\text{-CH}_3\text{PyC}_n$, C_n – длина углеродного мостика) и метиламинопиридинов ($2\text{-NH}_2\text{4-CH}_3\text{PyC}_n$) показало наличие изолированных анионов $[\text{Bi}_2\text{Br}_9]^{3-}$ в структуре бромовисмутатов $2\text{-CH}_3\text{PyC}_6$, $3\text{-CH}_3\text{PyC}_4$ и $3\text{-CH}_3\text{PyC}_6$, и $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ в структуре бромовисмутатов $2\text{-CH}_3\text{PyC}_3$, $2\text{-CH}_3\text{PyC}_5$ и $2\text{-NH}_2\text{4-CH}_3\text{PyC}_5$. Бромовисмутат $3\text{-CH}_3\text{PyC}_2$ содержит анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$, которые соединены между собой через молекулы воды и гидроксония, образуя тем самым 3-D каркас. Значения оптической ширины запрещенной зоны для этих соединений составляют 2.8 eV и выше.

Известно, что длина углеродного остова молекулы п-ксилола близка к длине молекулы пентана. В связи с этим мы решили синтезировать аналог катиона бис(4-метил-1-пиридино)-1,1'-пентана (E_g иодовисмутата = 1.73 eV), заменив пентановую цепь на п-ксилольную. Взаимодействие катионов $1,1'-(1,4\text{-phenylenebis(methylene)})\text{bis}(n\text{-methylpyridin-1-ium})$ с бромовисмутат-анионами привело к образованию гибридных бромовисмутатов, один из которых ($n = 4$) содержал в структуре изолированные анионы $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$. В структуре другого бромовисмутата ($n = 3$) присутствовали анионы $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и $[\text{BiBr}_5]^{2-}$, образующие 0-D линейный агломерат $[\text{BiBr}_6] \cdots [\text{BiBr}_5] \cdots [\text{BiBr}_6]$. Строение аниона $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ нетипично для бромидов и иодидов висмута, расстояние $\text{Bi-Br}_{(\text{ax})}$ в анионе $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ 2.587 Å является коротким для бромовисмутатов и может свидетельствовать о повышенной кратности связи $\text{Bi-Br}_{(\text{ax})}$ в этом соединении. Однако наличие изолированной линейной цепи также не приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны соединения (2.83 eV).

Более интересных результатов удалось достигнуть, используя в качестве органического катиона $1,1'-(1,4\text{-phenylenebis(methylene)})\text{bis}(\text{pyridin-1-ium})$ ($[\text{PyXK}]^{2+}$). При реакции бромовисмутат-анионов с дикатионами $[\text{PyXK}]^{2+}$ в кислой среде выпадают крупные желтые кристаллы гибридного бромовисмутата $[\text{PyXK}]\text{BiBr}_5$. Полученное соединение не содержит настоящей 1-D цепи, димеры анионов в его структуре разделены друг от друга (рис. 1а). Согласно данным топологического анализа (TorusPro 5.3.2.2) площадь взаимодействия Br-Bi (4.995 Å) составляет 1.87 \AA^2 (3.6 %) (рис. 1б), что говорит о возможном взаимодействии между

атомами. Образование линейной структуры может сильно сказываться на электронной структуре соединения, что подтверждается величиной $E_g = 2.43$ eV.

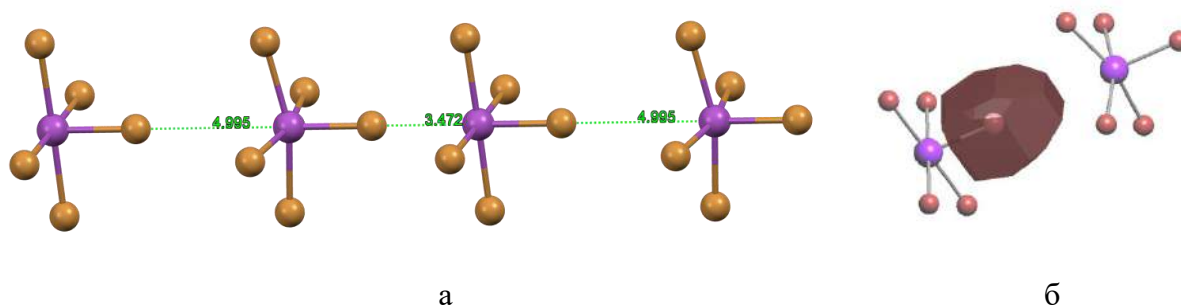


Рис. 1. Структура аниона $[\text{BiBr}_5]^{2-}$ (а) и полиэдр Воронова-Дирихле мостикового атома брома (б) в структуре бромовисмутата $[\text{PyXK}]\text{BiBr}_5$.

Известно, что замена атомов брома на атомы иода приводит к значительному уменьшению E_g . Добавление раствора иодида калия к гибридному бромовисмутату $[\text{PyXK}]\text{BiBr}_5$ приводит к уменьшению значения E_g для продукта реакции. Так, замена 7% бромид-ионов в соединении на иодид анионы (по данным EDX) приводит к уменьшению E_g на 0.19 eV. Для выяснения причин такого резкого изменения E_g нами был синтезирован ряд смешанных бромойодовисмутатов $[\text{PyXK}]^{2+}$. Методом РФА было показано наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов и удалось установить параметры решетки для каждого из образцов. Показано, что при последовательном увеличении доли иода в образце происходит сначала резкое изменение параметра a (до доли иода равной 0.3), а затем изменение параметра c . Исходя из анализа заселенности позиций было выяснено, что атомы иода сначала заселяют преимущественно мостиковые положения, и лишь затем терминальные. Так как в электронном переносе учувствуют именно p -орбитали мостикового галогена, его замена резко сказывается на величине E_g .

[1] Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P., Laurinavichyute V.K., Kotov V.Yu. Methyl viologen iodobismuthates // *Polyhedron*, 2018, V. 154, P. 430.

[2] Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Birin K.P., Laurinavichyute V.K., Sadovnikov A.A., Dobrokhotova Z.V., Kozyukhin S.A. A hybrid halobismuthate light-harvesting material with an optical band gap of 1.70 eV // *New J. Chem.*, 2016, V. 40, P. 10041

[3] Kotov V.Yu., Ilyukhin A.B., Korlyukov A., Smol'yakov A.F., Kozyukhin S. Black Hybrid Iodobismuthate Containing Linear Anionic Chains // *New J. Chem.*, 2018, V. 42, P. 6354

[4] Буйкин П.А., Руденко А.Ю., Баранчиков А.Е., Илюхин А.Б., Котов В.Ю. 1-D бромовисмутаты производных дипиридианоалканов // *Журн. Корд. Хим.*, 2018, Т. 44, No. 3, С. 169

УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ С ЗАДАНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Волкова О.Ю.¹, Леонтьев А.П.¹, Напольский К.С.^{1,2}

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

² Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

mv253@yandex.ru

Пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА) широко используются в качестве матриц для темплатного синтеза нанокomпозитов металл/диэлектрик, содержащих массивы одномерных металлических наноструктур. Металл-содержащие нанокomпозиты на основе АОА представляет значительный интерес для науки и техники благодаря высокой анизотропии их физико-химических свойств: вдоль длинной оси металлических наностержней они ведут себя как проводник, а в перпендикулярном направлении – как диэлектрик. Важной характеристикой композиционного материала является объёмная доля металла, которая при полном заполнении матрицы совпадает с пористостью плёнки. При необходимости увеличения объёмной доли пористость изменяют с помощью химического растравливания пор. С другой стороны, методы получения композитов на основе АОА с объёмной долей меньшей, чем пористость исходной матрицы, в литературе не описаны.

Целью работы стала разработка метода формирования пористых пленок анодного оксида алюминия для дальнейшего получения нанокomпозитов металл/диэлектрик с объёмной долей металла меньшей, чем пористость матрицы.

Для получения нанокomпозитов с объёмной долей металла (φ) меньшей, чем пористость исходной матрицы, в процессе формирования плёнки АОА напряжение анодирования увеличивали в k раз. В результате в k раз утолщается барьерный слой, что, в свою очередь, приводит к увеличению в k раз расстояния между соседними порами и, как следствие, к уменьшению плотности каналов в $1/k^2$ раз за счет блокирования роста части пор. В дальнейшем, такие каналы не могут быть заполнены электролитом, и следовательно, рост наностержней в них невозможен.

Матрицы АОА с узким распределением пор по диаметру получали с помощью метода двухстадийного анодирования алюминия в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре электролита 20 °С. Толщина жертвенного слоя составляла 20 мкм. На второй стадии окисления после достижения

пленкой толщины 20 мкм, напряжение увеличивали от 40 до 50 или 60 В. Анодирование при повышенном напряжении проводили до толщины оксида в 45 мкм, чтобы плотность пор достигла своего стационарного значения. Для упрощения процедур травления барьерного слоя и формирования проводящего контакта напряжение уменьшали до первоначальных 40 В. Суммарная толщина матрицы составляла 50 мкм. После селективного удаления неокисленного алюминия и барьерного слоя формировали в качестве токосъёмника слой меди толщиной 200 нм на верхней стороне плёнки с помощью магнетронного напыления.

Полученные матрицы АОА использовали для формирования массива золотых наностержней. Электроосаждение проводили при комнатной температуре в трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме из коммерческого электролита золочения 04-3Г (Экомет). Потенциал осаждения составлял -1 В относительно насыщенного Ag/AgCl (KCl) электрода сравнения. Для обеспечения мгновенного зародышеобразования подавали импульс $-1,2$ В в течение $0,1$ с. После электроосаждения золота медный токосъёмник селективно удаляли в $0,5$ М растворе H_2O_2 в 1 М H_2SO_4 . Объёмную долю металла в нанокompозите определяли при помощи статистической обработки микрофотографий. Согласно изображениям растровой электронной микроскопии управление морфологией матриц АОА с помощью параметров анодирования позволяет контролируемо изменять объёмную долю металла и получать нанокompозиты золото/анодный оксид алюминия с φ значительно меньшей, чем пористость оксидной пленки. Так увеличение верхнего предела напряжения анодирования от 40 до 60 В приводит к уменьшению объёмной доли металла от 19 до 9%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-01241.

ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Воропаева Д.Ю.^{1,2}, Голубенко Д.В.^{1,2}, Новикова С.А.¹

¹ Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

² ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

voropaeva-dd@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространенными портативными источниками энергии в настоящее время. Наряду с новыми электродными материалами, разработка новых электролитов, которые должны обеспечивать ионный транспорт, также имеет важное значение. Отказ от широко используемых жидких и переход к альтернативным видам электролитов может обеспечить большую безопасность, лучшую стабильность, а также более удобную геометрию аккумуляторов. Одним из наиболее перспективных видов электролитов являются полимерные электролиты, содержащие функциональные катионогенные группы, с порами, заполненными низкомолекулярными апротонными пластификаторами. Известно, что перфторированные катионообменные мембраны, такие как Nafion, характеризуются высокими значениями ионной проводимости, близкими к ионной проводимости жидких электролитов. Однако перфторированные мембраны характеризуются высокой стоимостью, поэтому поиск альтернативных материалов является актуальной задачей. Наибольшее распространение получили полимеры на основе сульфированного полистирола, однако такие полимеры характеризуются низкой ионной проводимостью. Одной из причин этого является низкая степень диссоциации функциональной группы SO_3^-Li^+ , обусловленная низкой делокализацией отрицательного заряда и низкой степенью сольватации мембраны апротонными растворителями. Для увеличения этих параметров эффективным оказывается модификация функциональной сульфо-группы путем введения электроотрицательных атомов. В данной работе была исследована ионная проводимость полимеров на основе промышленно выпускаемого блок-поли(стирол-этилен-бутилен-стирола) (SSEBS). Мембраны SSEBS-Li и SSEBS-TFSI-Li, содержащие (трифторметилсульфонил)имидный фрагмент в функциональной группе мембраны, были получены согласно схеме 1. Исходный полимер и все промежуточные продукты представляли собой пленки толщиной 120-150 мкм.

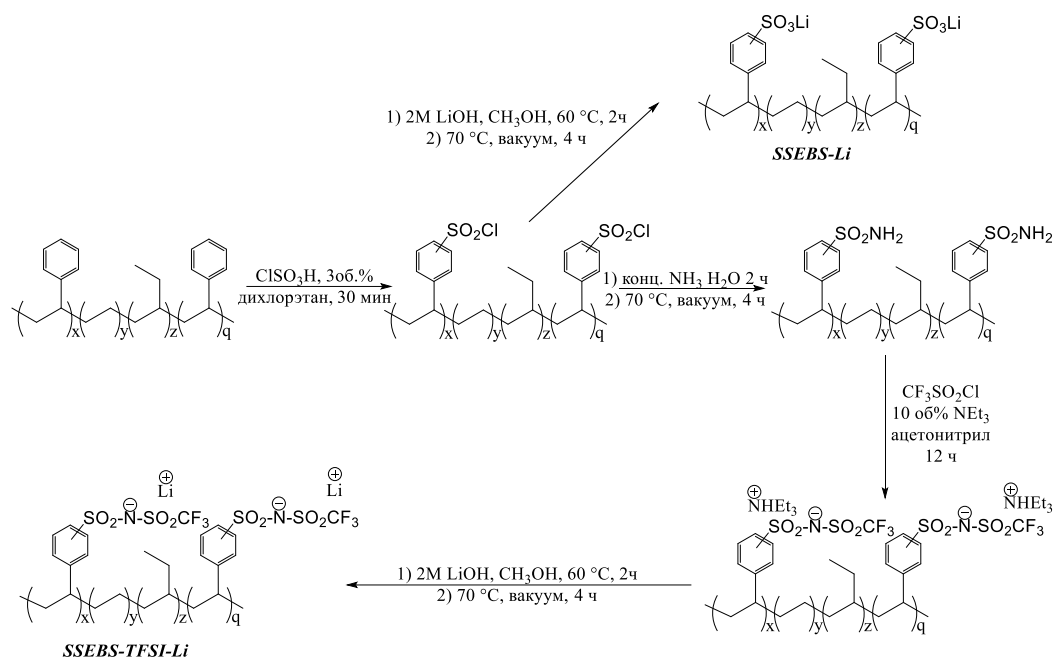


Схема 1. Получение полимеров SSEBS-Li и SSEBS-TFSI-Li

Промежуточные продукты и полученные полимерные электролиты были аттестованы методом ИК-спектроскопии с НПВО. Для заполнения пор мембран апротонными пластификаторами сухие полимеры в Li^+ форме переносили в аргоновый бокс (с уровнем влажности <10 ppm) и помещали в следующие смеси растворителей, содержащие равные объемы компонентов: этиленкарбонат – пропиленкарбонат (ЭК - ПК) и этиленкарбонат – пропиленкарбонат – диметилацетамид – тетрагидрофуран (ЭК - ПК - ДМА - ТГФ) на 2 суток. Степень набухания полученных полимеров была определена по разности масс сольватированной и сухой мембраны. Методом импедансной спектроскопии в атмосфере аргона на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод была определена удельная ионная проводимость полученных полимерных электролитов в температурном диапазоне $-20\dots+50$ °C. Показано, что полимер SSEBS-TFSI-Li характеризуется более высокими значениями ионной проводимости и степени сольватации по сравнению с полимером с функциональной сульфо-группой. Так, например, набухание и ионная проводимость при 25 °C полимеров, сольватированных смесью ЭК-ПК, составляет 24% и 0.01 мСм/см для мембраны SSEBS-Li и 65% и 0.05 мСм/см для мембраны SSEBS-TFSI-Li, соответственно. Полимеры, сольватированные смесью ЭК – ПК – ДМА – ТГФ, обладают более высоким содержанием растворителя и ионной проводимостью: 52% и 0.05 мСм/см для полимера SSEBS-Li и 108% и 0.18 мСм/см для полимера SSEBS-TFSI-Li, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда

(проект 17-79-30054).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$

Голодухина С.В.^{1,2}, Тюрин А.В.², Хорошилов А.В.², Егорышева А.В.²

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

² ИОНХ РАН, Москва, Россия

brightorangedandelion@gmail.com

Соединения f-элементов широко используются в различных областях науки и техники, что объясняет постоянный интерес исследователей к поиску новых и углубленному изучению свойств уже известных фаз. Несмотря на то, что сложные оксиды со структурой PbSb_2O_6 , с общей формулой $\text{LnA}^{\text{III}}_{0,5}\text{B}^{\text{V}}_{1,5}\text{O}_6$, реализуются в широкой области составов [1], что обуславливает разнообразие их возможных функциональных свойств, сведения об свойствах этих соединений крайне скудны. Поскольку для соединений лантаноидов характерно наличие высокотемпературных фазовых превращений, то для прогноза возможности их использования в качестве материалов недостаточно знаний об их функциональных свойствах. Важным аспектом является наличие сведений о их термодинамических параметрах. Ранее нами было показано, что соединение $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ является перспективным материалом для создания на его основе люминофоров видимого и ближнего ИК диапазонов. Целью данного исследования стало экспериментальное определение стандартных теплоемкости, энтропии и энтальпии соединения $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ в широком интервале температур.

Мы отказались от использования описанного в литературе твердофазного метода синтеза $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ [1], из-за необходимости проведения длительных отжигов при температурах, соответствующих высокой летучести сурьмы. Нами были разработаны две низкотемпературные методики получения $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ с использованием методов синтеза в расплаве солей и соосаждения с последующим отжигом. Наилучшие результаты были получены при соосаждении аммиаком гидроксидов лантана, галлия и сурьмы из азотнокислых растворов. Из-за наличия продуктов взаимодействия реактивов с расплавом NaCl/KCl или $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ образец, полученный из расплава солей не был достаточно «чистым» для термодинамических исследований.

Определение теплоемкости $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ было произведено по результатам двух экспериментов. В интервале 14–351 К теплоемкость соединения была измерена с помощью калориметрической адиабатической установки [2]. Измерения теплоемкости в интервале

температур 305 – 1305 К были проведены на установке синхронного термического анализа относительно синтетического сапфира.

Для расчета стандартных термодинамических функций в широком интервале температур была проведена обработка экспериментальных данных низко- и высокотемпературной теплоемкости путем экстраполяции теплоемкости к 0 К. Для этого использовалась аддитивная схема на основании моделей Дебая и Эйнштейна. Сглаживание экспериментальных данных проводилось методом сплайн-аппроксимации с учетом особенностей зависимости $C_p(T)$.

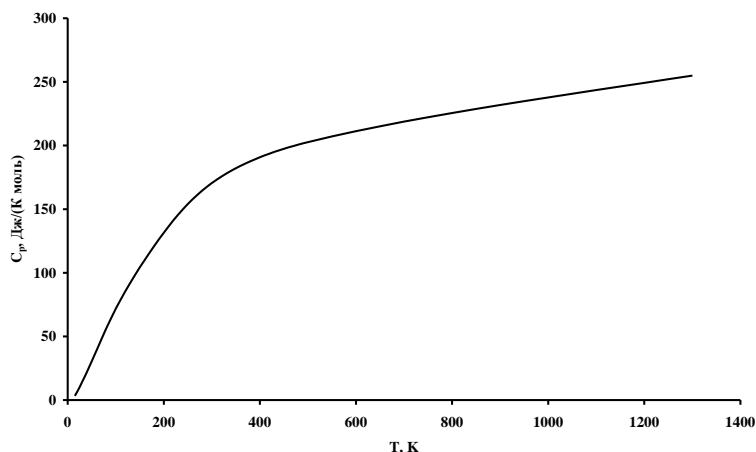


Рис. 1. Зависимость $C_p^0(T)$, полученная методом сплайн-аппроксимации экспериментальных данных.

Аномалий теплоемкости $\text{LaGa}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_6$ и фазовых переходов в исследованной области температур не обнаружено.

[1] Blasse G., De Pauw A.D.M., Compounds with lead antimonate structure // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. №8. pp 2533–2537.

[2] Malyshev V.V., Mil'ner G.A., Sorkin E.L., Shibakin V.F, Automatic low temperature calorimeter // Prib. Tekh. Eksp. 1985, № 6. pp 195–197.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ No 18-29-12009 МК

НИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Григорьева М.О.^{1,2}, Тихонова О.Г.¹, Шаповалов С.С.¹

¹ Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

² РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва, Россия

grimari2006@yandex.ru

Химия нитрозильных комплексов переходных металлов имеет большое значение в таких областях, как химия поверхностных явлений, биохимические системы и в особенности химия окружающей среды, где комплексы переходных металлов первого ряда с NO представляют интерес в качестве каталитических нейтрализаторов, снижающих загрязнение атмосферы [1].

На основе димерного комплекса $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ **I**, полученного из металлического кобальта по методике [2], в реакции с цвиттерионом диметилимидазолийкарбоксилатом был синтезирован карбеновый комплекс $(\text{Me}_2\text{Im})\text{Co}(\text{NO})_2\text{I}$ **II**.

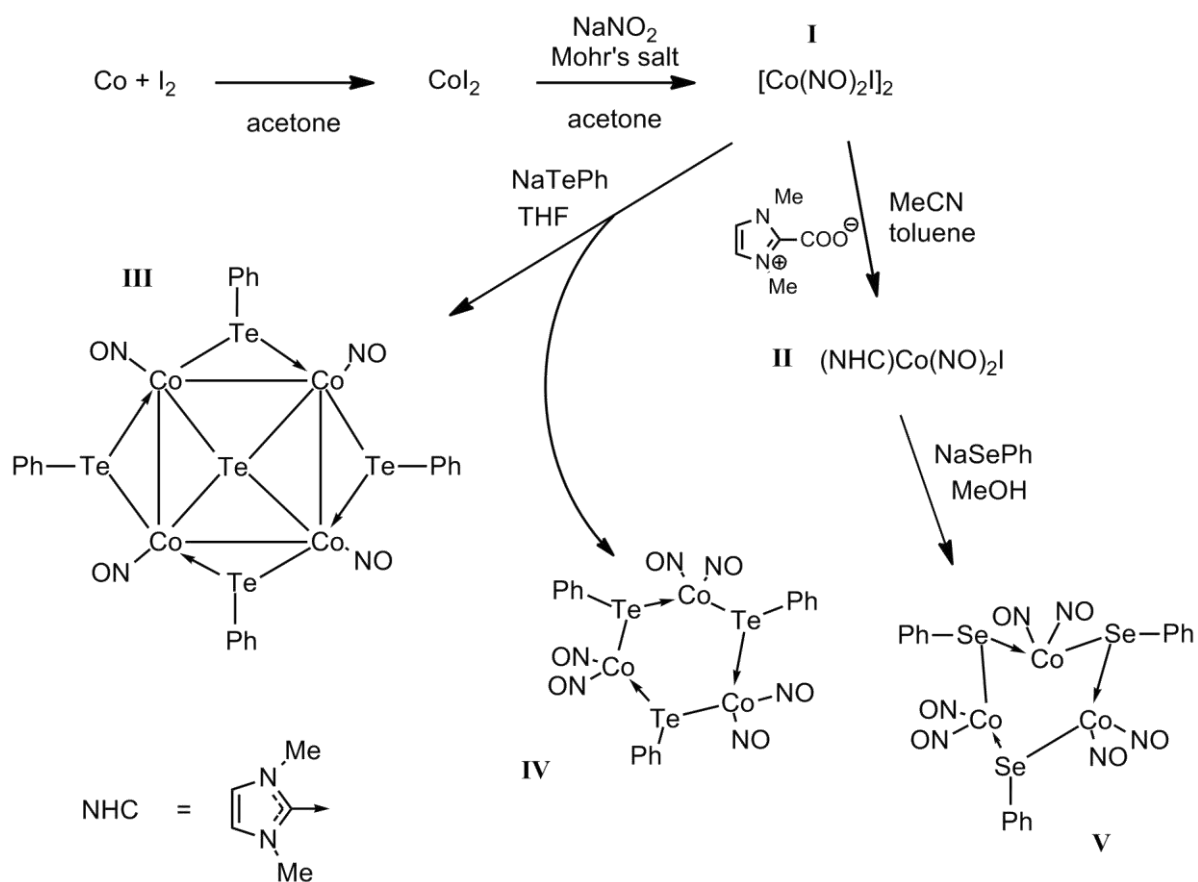


Рис. 1. Общая схема получения нитрозильных комплексов кобальта

В результате реакции соединения $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ **I** с теллурфенилом натрия был получен комплекс $\text{Co}_4(\text{NO})_4(\text{TePh})_4\text{Te}$ **III** в качестве основного продукта, а также тример $[\text{Co}(\text{NO})\text{TePh}]_3$ **IV**. В комплексе **III** атомы кобальта связаны одинарными связями металл-металл, а центральный атом теллура связан с каждым атомом металла. В тримере **IV** связи металл-металл отсутствуют. Комплекс $(\text{Me}_2\text{Im})\text{Co}(\text{NO})_2\text{I}$ **II** в реакции с NaSePh образует комплекс $[\text{Co}(\text{NO})\text{SePh}]_3$ **V**, аналогичный по строению **IV** (рис.1).

О прохождении реакций судили по ТСХ, а также применяя метод ИК-спектроскопии. Все три полученных комплекса – $[\text{Co}(\text{NO})\text{TePh}]_3$, $[\text{Co}(\text{NO})\text{SePh}]_3$ и $\text{Co}_4(\text{NO})_4(\text{TePh})_4\text{Te}$ – были выделены в индивидуальном виде и структурно охарактеризованы методом РСА.

[1] *Kaspar, J., Fornasiero, P., Hickey, N.* Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives – *Catal. Today*. 2003, 77, pp. 419–449.

[2] *Hieber, W., & Marin, R.* Stickoxydverbindungen von Kobalt(I)-halogeniden – *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939, 240(3), pp. 241–260.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ПЕРЕХОДОМ ДИЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

Иванов А.В.¹, Макаревич О.Н.², Бойцова О.В.^{2,3}, Макаревич А. М.²

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

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

³ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

ivanov_alexey13@mail.ru

Диоксид ванадия (VO_2) относится к классу «умных материалов», поскольку при температуре 68°C демонстрирует структурный фазовый переход, который сопровождается переходом диэлектрик-металл (ПДМ) между VO_2 (M_1) ($P2_1/c$) и VO_2 (R) ($P4_2/mnm$). Резкое снижение коэффициента пропускания инфракрасного излучения в металлической фазе делает VO_2 потенциальным кандидатом на использование в термохромных окнах и ряде других оптических устройств [1,2].

Разрушение крупных кристаллов материала при длительном использовании накладывало определенные трудности на практическое применение диоксида ванадия, но проблема может быть решена путем синтеза тонких пленок, устойчивых к многократному циклированию ПДМ. Однако система ванадий-кислород довольно сложна и методы получения пленок диоксида ванадия пока еще не получили промышленного развития. Это связано с тем что, известные физические методы требуют создания технически сложных установок, работающих в условиях высокого вакуума. При этом их использование ограничено образцами диаметром 1 дюйм. А методы химического осаждения из газовой фазы используют в качестве прекурсоров токсичные и дорогостоящие соединения. Для синтеза порошков диоксида ванадия широко применяются различные методики сольвотермального синтеза, в частности, гидротермальный метод, позволяющий получать хорошо закристаллизованные образцы при низких температурах [3]. Целью данной работы является исследование возможности применения метода гидротермального синтеза для получения пленок диоксида ванадия с переходом полупроводник-металл.

В качестве прекурсора для гидротермального синтеза использовался раствор, полученный путем взаимодействия пентаоксида ванадия и моногидрата лимонной кислоты в различных соотношениях. Состав твердых продуктов, полученных при концентрировании растворов прекурсора, исследовали методами РФА, ИК спектроскопии и ТГА.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом при температурах 190 – 200°C в течение 1 – 8 ч. Полученные пленки осаждались на подложки R-сапфира и исследовались методами РФА и СЭМ. Образцы в дальнейшем подвергались рекристаллизационному отжигу в инертной атмосфере с целью перевода диоксида ванадия в фазу M_1 и улучшения контактов между кристаллитами. В результате работы проведено исследование состава и термических свойств карбоксилатов ванадила, выделенных из растворов прекурсоров, изучено влияние условий термической обработки на рекристаллизацию пленок и их электрические свойства. Показано, что метод гидротермального синтеза с дополнительной температурной обработкой позволяет получать пленочные образцы с высокими характеристиками перехода полупроводник-металл: изменение удельного сопротивления в интервале 30-80°C составляет четыре порядка при ширине петли гистерезиса 5,2°C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00858 А.

- [1] Yang Z., Ko C., Ramanathan S. Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. Vol. 41, № 1. P. 337–367.
- [2] Li M. et al. Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows // Small. 2017. Vol. 13, № 36. P. 1–25.
- [3] Gao C. et al. Hydrothermal synthesis of high quality free-standing VO₂(B) thin film and its thermal resistance characteristics // Mater. Lett. 2018. Vol. 225. P. 29–32.

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ЭПР АТОМА ВОДОРОДА В МАТРИЦАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Измоденов Д.В.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

¹ Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва

² Сколковский институт Науки и Технологии, Москва

dan.izmodenov@yandex.ru

В области физической химии распространен метод матричной изоляции, который заключается в том, что частицы напыляют на твердую матрицу, состоящую из атомов, которые инертны по отношению к исследуемым. Исследование производят с помощью спектроскопии полученного образца. Одной из самых распространенных и в то же время простых реакций в химии является миграция протона, следовательно, крайне важно понимать, как проходит данный процесс в матрице.

К настоящему времени существует много экспериментальных данных касательно мобильности водорода в матрицах [1 – 3], а также касательно спектров ЭПР водорода в матрице [4]. Однако теоретических расчетов этих явлений существует крайне мало.

В экспериментальных работах говорится о существовании комплекса с водородом, когда последний находится в октаэдрическом сайте внедрения решётки. Спектр ЭПР, рассчитанный теоретически, показал совпадение с экспериментальными данными. Кроме того, была также рассчитана энергия активации реакции миграции водорода из между двумя октаэдрическими сайтами решётки для аргона, криптона и ксенона. Полученная величина энергетического барьера находится в согласии с величиной, полученной из эксперимента, путём построения кинетических кривых ослабления сигнала ИК-спектра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-13-0146

[1] V. E. Bondybey, G. C. Pimentel, Infrared absorptions of interstitial hydrogen atoms in solid argon and krypton. *The Journal of Chemical Physics* 56, 3832-3836 (1972).

[2] D. E. Milligan, M. E. Jacox, Infrared spectroscopic evidence for the stabilization of HAr⁺ in solid argon at 14 K. *Journal of Molecular Spectroscopy* 46, 460-469 (1973).

- [3] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. II. HXeH, HXeD, and DXeD in Xe. *The Journal of chemical Physics* 103, 205-210 (1995).
- [4] V.I. Feldman, F.F. Sukhov, A.Yu. Orlov. Hydrogen atoms in solid xenon: Trapping site structure, distribution, and stability as revealed by EPR studies in monoisotopic and isotopically enriched xenon matrices. // *J. Chem. Phys.* 128(2008)214511.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРЕТРОИДОВ В ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ТКАНЯХ

Истомина Л.И., Иванова А.О., Андреев С.В., Сахаров К.А.

ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора

luudvig-ist@mail.ru

Иксодовые клещи при кровососании могут передавать человеку такие опасные заболевания, как клещевой вирусный энцефалит и болезнь Лайма [1]. Одним из современных средств индивидуальной защиты от клещей является одежда, изготовленная из ткани, импрегнированной пиретроидами [2].

В этой работе предложен метод количественного определения перметрина и циперметрина в импрегнированных тканях. Ранее для этих целей использовали экстракцию с помощью ультразвука в толуол [3] и метанол [4]. Однако, при воспроизведении метода [3] полученные значения коэффициента извлечения для циперметрина не превышали 60 %, а метод [4] непригоден, поскольку в метаноле циперметрина подвергается деградации [5].

В этой работе для извлечения перметрина и циперметрина использовали экстракцию с помощью ультразвуковой ванне и кипячение с обратным холодильником.

Для извлечения определяемого вещества были выбраны растворители, представляющие разные классы органических соединений, в которых они хорошо растворяются, а именно: гексан, бутанол, этилацетат, ацетон, четыреххлористый углерод. Образцы хлопчатобумажной ткани, содержащей 3 г/м² действующего вещества с растворителем, помещались в ультразвуковую ванну на одинаковое время. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения циперметрина в тканях, полученные при экстракции различными растворителями на УЗВ (среднее из двух параллельных определений).

<i>Растворитель</i>	<i>Время экстракции, ч</i>	<i>Концентрация циперметрина, г/м²</i>
Гексан	2	1,98
Бутанол	2	1,94
Ацетон	2	1,97
Тетрахлорметан	2	2,09
Этилацетат	2	2,10

Поскольку ни один из растворителей не дал результатов, близких к номинальному содержанию циперметрина, была проведена последовательная экстракция на ультразвуковой ванне сначала ацетоном, чтобы «вымыть» удерживающие пиретроид вещества, а затем гексаном, чтобы извлечь его из ткани. Искомое количество действующего вещества было

получено только после 4-часовой экстракции. Для сокращения общего времени пробоподготовки была проведена попытка экстракции циперметрина кипячением с обратным холодильником с этилацетатом и тетрахлорметаном – растворителями, показавшими наилучшие результаты при экстракции с помощью ультразвуковой ванны.

Таблица 2. Результаты определения циперметрина в тканях, полученные при экстракции различными растворителями кипячением с обратным холодильником

<i>Растворитель</i>	<i>Время экстракции, ч</i>	<i>Концентрация циперметрина, г/м²</i>
Тетрахлорметан	2	1,84
Этилацетат	2	2,20
Этилацетат	3	3,07
Этилацетат	4	3,19

Суть предложенного метода заключается в экстракции действующего вещества из ткани кипячением мелко нарезанного образца в этилацетате с обратным холодильником в течение 3 часов. Экстракт концентрируют с помощью вакуумно-роторного испарителя, затем фильтруют и проводят количественное определение перметрина или циперметрина методом газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием в режиме программирования температуры. Чувствительность методики составляет 0,01 г/м² для перметрина и 0,15 г/м² для циперметрина.

Разработана методика количественного определения циперметрина и перметрина в тканях, предназначенных для изготовления защитной одежды от клещей. Использование данной методики при разработке новых моделей защитной одежды позволит снизить риски ее негативного влияния на потребителей, сохранив при этом ее эффективность. Простота аппаратного оформления методики позволяет надеяться на ее распространение по всей территории Российской Федерации.

[1] Шестопалов Н.В., Шашина Н.И., Германт О.М., Пакскина Н.Д., Царенко В.А., Веригина Е.В., Бойко Л.С., Дез. дело, 99, 1, 43-48 (2017).

[2] Шашина Н.И., Германт О.М., Зоологический журнал, 89, 1, 115-120 (2010).

[3] Faulde M.K., Uedelhoven W.M., Robbins R.G. Contact Toxicity and Residual Activity of Different Permethrin-Based Fabric Impregnation Methods, J. Med. Entomol. Vol. 40, № 6. P. 935–941 (2003)

[4] Dieval F., Bouyer J., Fafet J.F. An improved extraction method for surface dosage of insecticides on treated textile fabrics, Malar. J. BioMed Central, Vol. 16, № 1. P. 1–10 (2017)

[5] Nillos M.G. et al. Epimerization of cypermethrin stereoisomers in alcohols, J. Agric. Food Chem., Vol. 57, № 15. P. 6938–6943 (2009)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА И МЕЗОПОРИСТОГО МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКАТА SBA-15

Камидолла Б.С., Лысова А.А.

Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ РАН

kamidolla.baglan@gmail.com

В связи с борьбой с глобальным потеплением исследования в области альтернативной энергетики привлекают все большее внимание научной общественности. Использование водородных топливных элементов (ТЭ), в которых твердым электролитом являются полимерные протонообменные мембраны, в качестве альтернативных источников энергии на сегодняшний день является одним из способов уменьшения негативного влияния на состояние окружающей среды. Протонообменные мембраны на основе полибензимидазола (ПБИ), допированного фосфорной кислотой (ФК), считаются перспективными для использования в качестве полиэлектролита в высокотемпературных ТЭ (от 120 до 200 °С). Они обладают превосходной термохимической стабильностью, низкой газопроницаемостью и хорошими проводящими свойствами при $T > 150$ °С. Стабилизация ФК в полимерной матрице является одной из главных задач при разработке композиционных мембран на основе ПБИ. Одним из способов увеличения протонной проводимости и улучшения функциональной стабильности мембраны является введение в матрицу ПБИ наноразмерных или мезопористых неорганических частиц. Таким образом, целью данной работы стало получение и изучение свойств композиционных мембран на основе карбонового полибензимидазола ПБИ-О-ФТ и мезопористого оксида кремния SBA-15 с функционализированной поверхностью, допированных ФК.

В ходе исследования был синтезирован мезопористый оксид кремния SBA-15, а также образцы SBA-15, на поверхность которого привиты функциональные группы (сульфо-, имидазолин- или аминопропильная). Гибридные мембраны были получены отливкой из растворов ПБИ-О-ФТ, содержащих различное количество оксида кремния (от 2 до 30 мас.%). Для придания проводящих свойств все полученные образцы выдерживали в течение 7 сут. при 25°С в 75% ФК.

Методом сканирующей электронной микроскопии был проведен анализ микроструктуры оксида кремния SBA-15. С помощью метода БЭТ и ИК-спектроскопии было доказано наличие на поверхности оксида кремния функциональных групп.

Введение мезопористого оксида приводит к росту степени допирования мембраны фосфорной кислотой. Методом импедансной спектроскопии была изучена протонная проводимость гибридных мембран в зависимости от температуры, состава и относительной влажности воздуха. Было показано, что введение 30 мас.% SBA-15 приводит к росту проводящих свойств.

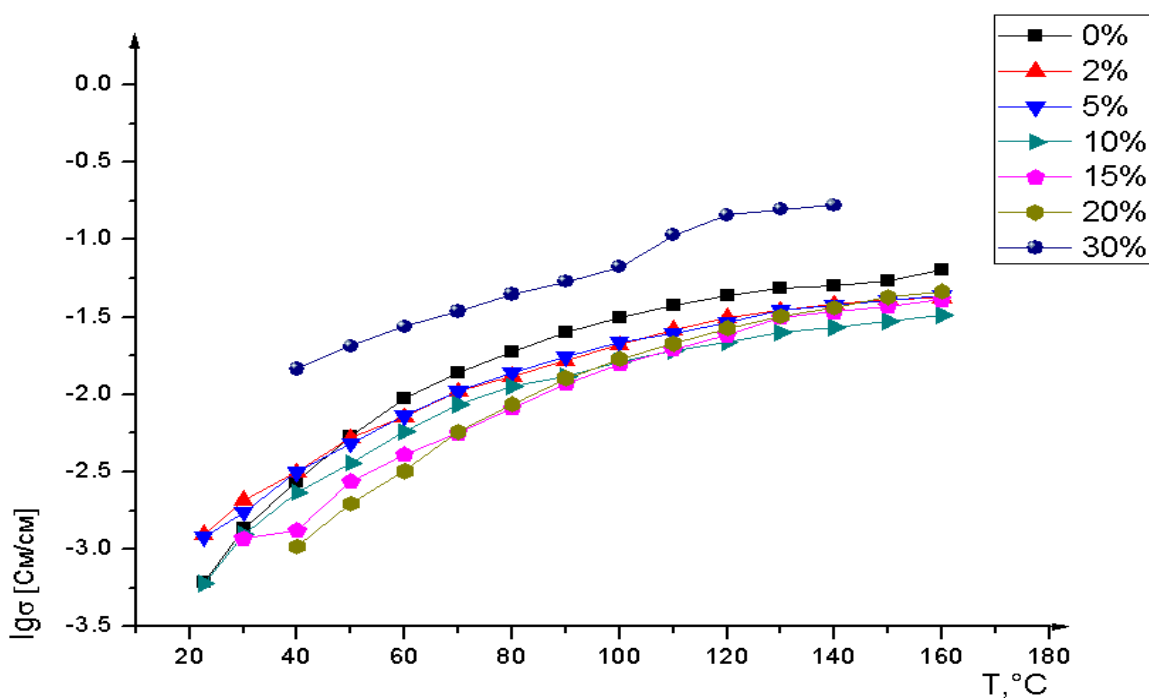


Рис. 1. Зависимость проводимости от температуры гибридных мембран ПБИ-О-ФТ/SBA-15.

В дальнейшем планируется модификация ПБИ оксидом SBA-15 с функционализированной поверхностью и изучение физико-химических свойств полученных материалов.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Eu, Gd, Yb

Камилов Р.Х.¹, Ёров Х.Э.¹, Иванов В.К.²

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

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

rustamk-99@mail.ru

Аэрогели (АГ) – уникальный класс пористых материалов, характеризующиеся высокой пористостью и удельной поверхностью, низкой плотностью и теплопроводностью. Основой для получения аэрогелей служат оксиды кремния, титана, алюминия, железа и некоторых других элементов, в том числе лантаноидов. Аэрогели получают золь-гель методом, заключающийся в том, что в ходе реакции из раствора получается золь, который затем превращается в гель. В качестве прекурсоров для получения АГ в основном используют алкоксиды металлов, которые характеризуются крайне высокой склонностью к гидролизу.

В последнее время, для синтеза аэрогелей стал применяться новый золь-гель метод – эпоксидный. Метод заключается в использовании неорганических солей и эпоксидов в качестве гелирующего агента. Преимущество эпоксидного метода состоит в том, что он позволяет увеличить продолжительность гелирования, что делает возможным получение прозрачных гелей.

Аэрогели на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) можно использовать в качестве катализаторов или носителей катализаторов для различных реакций; например, димеризации метана, гидрирования 1,3-бутадиена, ацетон-альдольного присоединения и изомеризации 1-бутена [1]. Однако в литературе не имеется данных о получении индивидуальных аэрогелей на основе оксидов РЗЭ путем высокотемпературной сверхкритической сушки.

Целью работы является разработка методов получения аэрогелей путем низко- и высокотемпературной сверхкритической сушкой лиогелей на основе оксидов Eu, Gd, Yb, основанных на использовании оксида пропилена в качестве гелирующего агента.

В качестве прекурсора были использованы нитраты Eu, Gd, Yb, в качестве растворителей был использован изопропанол (ИПС). В качестве сверхкритических растворителей были использованы CO₂, ИПС, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Определены условия формирования монолитных гелей на основе оксидов Eu, Gd, Yb. Было установлено, что необходимым компонентом реакционных смесей, обеспечивающие формирование

монолитных гелей, является лимонная кислота, выступающая в роли стабилизатора золя. Сверхкритической сушкой лиогелей в CO₂, ИПС, МТБЭ были получены соответствующие аэрогели, удельная поверхность которых составляет 260-405 м²/г, а геометрическая плотность 0,101-0,125 г/см³. Все полученные аэрогели являются рентгеноаморфными.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда
(грант 14-13-01150).*

Литература

[1] Synthesis and characterization of monolithic Gd₂O₃ aerogels // H.D. Zhang, B. Li, Q.X. Zheng, M.H. Jiang, X.T. Tao // Journal of Non-Crystalline Solids; V 354; (2008); P 4089–4093

ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ

Козлов М.И.¹, Асландуков А.Н.¹, Ващенко А.А.³, Уточникова В.В.²

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

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

³ Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

makariy.kozlov@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку они задействуют триплетные экситоны, а также обладают узкими эмиссионными полосами (до 10 нм), что гарантирует высокую чистоту света. В настоящее время среди различных КС лантанидов, обладающих электролюминесцентными свойствами, наиболее стабильными являются ароматические карбоксилаты. В нашей группе был предложен способ увеличения электрон-транспортных свойств КС лантанидов за счёт введения нейтральных лигандов, обладающих высокой подвижностью носителей заряда и способных сенсibilизировать люминесценцию ионов лантанидов.

В ходе развития этого подхода в нашей работе в качестве нейтральных лигандов, обладающих электрон-транспортными свойствами, выбраны производные 1,10-фенантролина BPhen, PyPhen, DPPZ и BDPZ (Рис.1). Исходя из полученных нами энергий триплетного уровня выбранных лигандов, лиганды BPhen и PyPhen способны сенсibilизировать люминесценцию Eu^{3+} (энергия резонансного уровня Eu^{3+} составляет $E_{\text{Eu}} = 17200 \text{ см}^{-1}$), в то время как лиганды DPPZ и BDPZ – люминесценцию Yb^{3+} ($E_{\text{Yb}} = 10000 \text{ см}^{-1}$). Для обеспечения растворимости КС в качестве анионного лиганда был выбран пентафторбензоат анион (pfb^-).

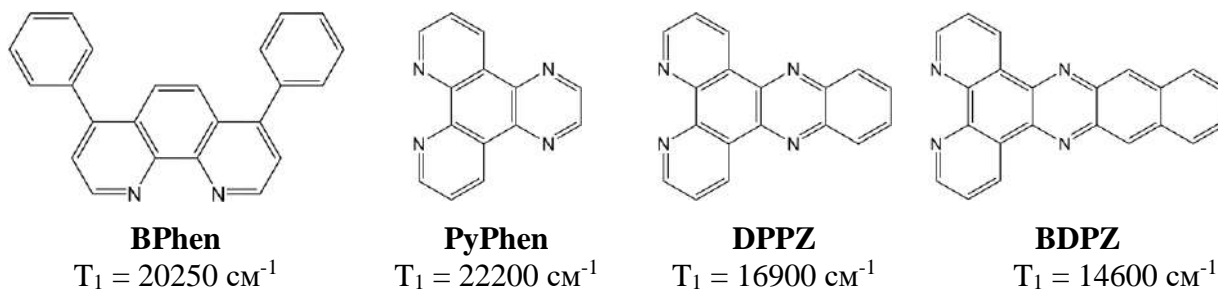
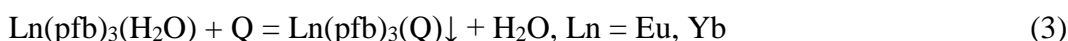
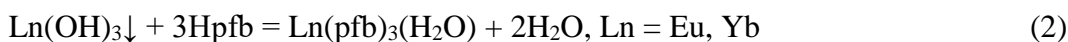
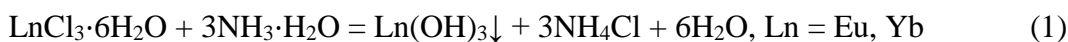


Рис.1. Энергии триплетного уровня производных 1,10-фенантролина

Таким образом, в качестве объектов исследования были выбраны разнолигандные комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$, $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{PyPhen})$, $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{BDPZ})$. Целью данной работы стало исследование возможности использования производных 1,10-фенантролина как лигандов, сенсibiliзирующих люминесценцию Eu^{3+} и Yb^{3+} и повышающих электрон-транспортные свойства комплексов.

Комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{BPhen}, \text{PyPhen}$) и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{DPPZ}, \text{BDPZ}$) были синтезированы согласно реакциям 1-3:



Индивидуальность полученных соединений была подтверждена данными рентгенофазового анализа, а состав комплексов определён по совокупности данных термического анализа и ^1H ЯМР спектроскопии. Изучение фотофизических свойств показало, что комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{BPhen}, \text{PyPhen}$) и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{DPPZ}, \text{BDPZ}$) обладают типичной ионной люминесценцией европия в видимой области и иттербия в ИК диапазоне, соответственно.

Комплексы $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{PyPhen})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{BDPZ})$ обладают растворимостью только в сильно донорных тяжелолетучих растворителях, таких как ДМФА и ДМСО, в то время как $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$ растворимы во многих низкокипящих растворителях, например, в хлороформе, что позволило нанести тонкие пленки комплексов $\text{Eu}(\text{pfb})_3(\text{BPhen})$ и $\text{Yb}(\text{pfb})_3(\text{DPPZ})$ в качестве эмиссионных слоев (EML) и протестировать в OLED (Рис.2).

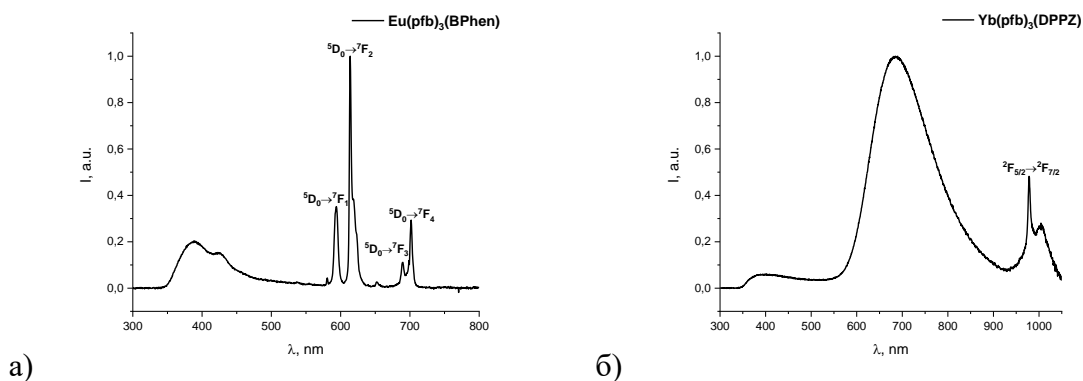


Рис.2. Спектры электролюминесценции а) OLED1 и б) OLED2

Наличие узких эмиссионных полос ионов европия и иттербия в спектрах электролюминесценции OLED1 и OLED2 (Рис.2) свидетельствует о том, что полученные комплексы обладают электрон-транспортными свойствами. В спектре электролюминесценции OLED2 (Рис.2б) присутствует полоса эмиссии эксиплекса, что говорит о том, что область рекомбинации находится на границе дырочно-транспортного и эмиссионного слоя.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИМЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ-4-КАРБОКСИЛАТА

Колос А.В.^{1,2}, Шаповалов С.С.¹, Тихонова О.Г.¹, Скабицкий И.В.¹.

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

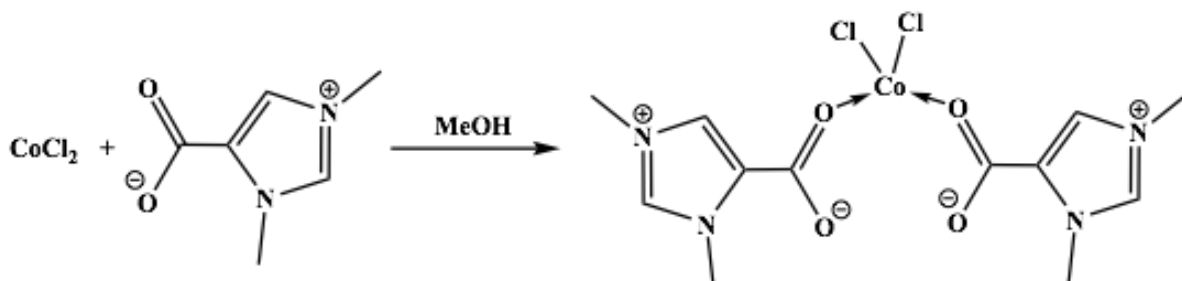
² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

kolos.andreij@gmail.com

Комплексы переходных металлов, содержащие в качестве лиганда цвиттерион широко описаны в литературе. В частности известно большое количество комплексов глицина и бетаина, некоторые из которых обладают фунгицидными [1] и антибактериальными [2] свойствами.

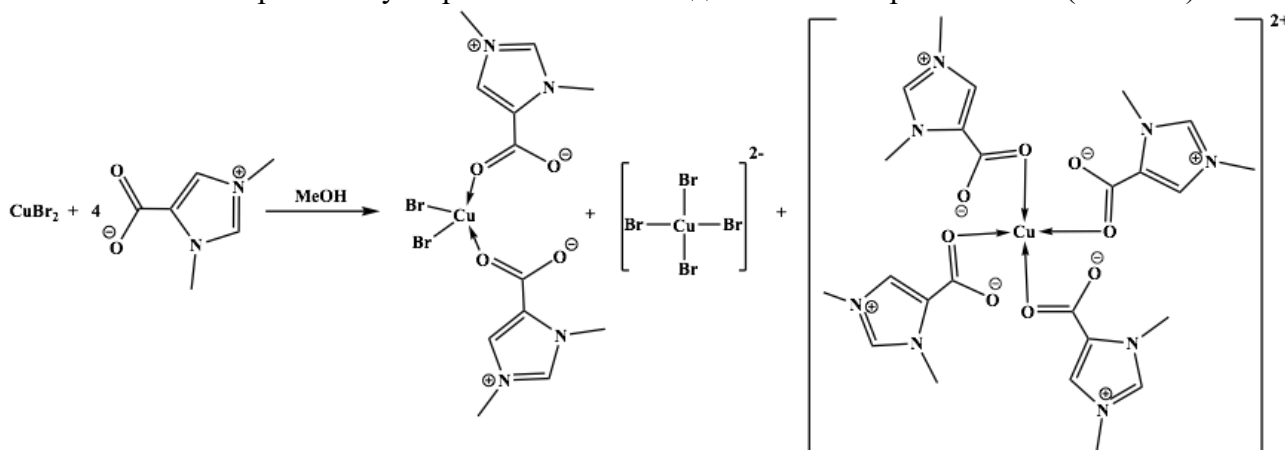
Нами получены комплексы переходных металлов на основе 1,3-диметилимидазолий-4-карбоксилата (норзооанемонина), который является гетероциклическим бетаином. Данный лиганд также проявляет антибактериальную активность [3]. Кроме того при термическом отщеплении CO₂ образуется биполярная восьмиелектронная структура, которая является абнормальным карбеном [4]. Комплексы переходных металлов с таким гетероциклическим бетаином не были ранее описаны в литературе.

При взаимодействии 1,3-диметилимидазолий-4-карбоксилата с хлоридом кобальта (II) образуется нейтральный комплекс, в котором к хлориду кобальта координировано две молекулы 1,3-диметилимидазолий-4-карбоксилата через атомом кислорода. При этом лиганд сохраняет свою бетаиновую форму (Схема 1).



В результате реакции 1,3-диметилимидазолий-4-карбоксилата с безводным бромидом меди помимо комплекса, изоструктурного кобальтовому, образуются еще два ионных комплекса. Нейтральный комплекс имеет форму искаженного квадрата, структура катионного

комплекса плоскоквдратная, противоположные лиганды располагаются попарно над плоскостью. Все три молекулы располагаются в одной элементарной ячейке (Схема 2).



Работа поддержана грантом РФФ № 17-73-10503 «Синтез и изучение строения карбеновых комплексов-предшественников наноразмерных материалов»

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

- [1] *Indira Devi G., Smitha P., Synthesis and Antifungal studies of Glycine and Glycine-metal complexes on Phytophthora Capsici – International Research Journal of Biological Sciences, 2013 Vol. 2(6), pp. 16-21.*
- [2] *Faliah Hassan Ali Al-Jeboori, Thaera Abdulridha Mussa Al-Shimiesawi, Synthesis and investigation of complex formation between amino acid (glycine) and various metal ion by using spectroscopic methods – Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2013, Vol 5(11), pp. 318-321.*
- [3] *Koenig G. M., Wright A. D., Franzblau S. G., Assessment of Antimycobacterial Activity of a Series of Mainly Marine Derived Natural Products - Planta Medica, 2000, vol. 66(4), pp. 337 - 342.*
- [4] *Schmidt A., Beutler A., et al Imidazol-2-and-4-ylidene by decarboxylation. Studies on the cross-conjugated mesomeric betaine-alkaloid norzooanemonine and its pseudo-cross-conjugated isomer – Org. Biomol. Chem., 2008, vol 6, pp. 287-295.*

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

Котцов С.Ю.¹, Ёров Х.Э.², Баранчиков А.Е.³

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

sergey12-17@yandex.ru

Аэрогели представляют собой особый тип материалов с открытой пористой трехмерной структурой, который получают из лиогелей путем полного замещения жидкой фазы на газообразную. Благодаря такой структуре аэрогели имеют высокие пористость и удельную площадь поверхности, а также низкую плотность. Значительный интерес представляет получение аэрогелей, обладающих фотокаталитической активностью, главным образом из-за перспективы их применения для очистки воды и воздуха. Одним из типичных вариантов получения фотокаталитических аэрогелей являются композитные SiO₂-TiO₂ аэрогели. При их синтезе золь-гель методом чаще всего сначала получают комплекс алкоксида титана с ацетилацетоном (асасН) или другим β-дикетоном для замедления его гидролиза и получения однородной микроструктуры, однако влияние различного содержания ацетилацетона на свойства получаемых аэрогелей оставалось без должного внимания.

Целью работы является установление влияния содержания ацетилацетона в реакционных смесях на структурные и фотокаталитические свойства получаемых с его помощью аэрогелей.

В ходе работы было получено пять образцов смешанных лиогелей на основе TiO₂-SiO₂ TAS_x { $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ }. Раствор состава асасН : Ti(ⁱPrO)₄ = $x : 1$ в изопропанолу сливали с раствором Si(OMe)₄ и добавляли плавиковую кислоту для гелирования. Мольное отношение Ti/Si для всех образцов составляло 0.2. После старения гелей проводили замену растворителя в гелях на метил-третбутиловый эфир (МТБЭ). Аэрогели получали путем сверхкритической сушки лиогелей в МТБЭ ($T_{крит} = 397$ К, $P_{крит} = 3,37$ МПа) при температуре ~500К и давлении ~ 15 МПа.

По данным рентгенофазового анализа все полученные образцы содержали в себе кристаллический TiO₂ в форме анатаза. Однородность распределения анатаза по образцу подтверждалась растровой электронной микроскопией в режиме композиционного контраста

и рентгеноспектральным микроанализом в режиме картрирования. Исследование микроструктуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показало высокую удельную площадь их поверхности ($625 - 1074 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) и выявило, что кумулятивный объем пор скачкообразно изменяется с увеличением молярного отношения $\text{асасН}:\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ (рис. 1).

Фотокаталитические свойства полученных образцов аэрогелей определяли по модельной реакции фоторазложения красителя кристаллического фиолетового при облучении ксеновой лампой. Все образцы аэрогелей были сопоставимы по фотокаталитической активности с коммерческим фотокатализатором Evonik Aeroxide[®] TiO₂ P25, а образец с $x = 1.5$ существенно его превосходил (рис. 2).

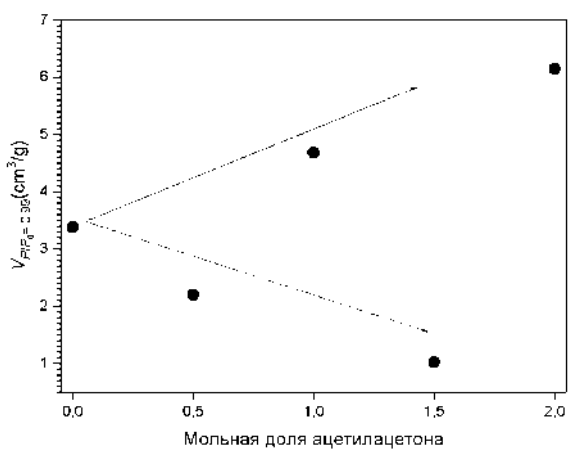


Рис.1. Зависимость кумулятивного объема пор в образцах аэрогелей от молярной доли асасН

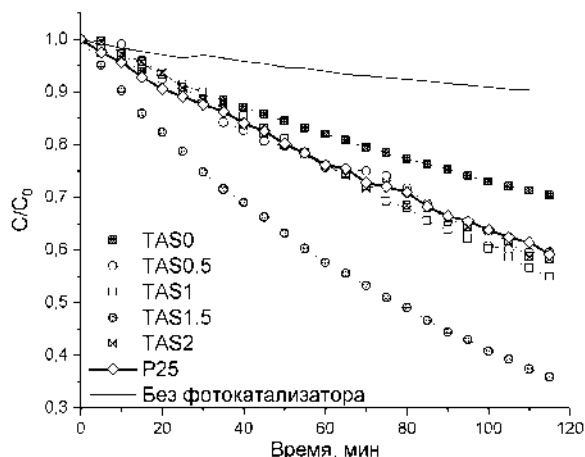


Рис.2. Кинетические кривые фоторазложения красителя кристаллического фиолетового образцами аэрогелей, а также коммерческим фотокатализатором Evonik Aeroxide[®] TiO₂ P25

Таким образом, добавление различного содержания ацетилацетона на стадии получения золя TiO₂-SiO₂ заметно влияет на микроструктуру получаемого аэрогеля, а также на его фотокаталитические свойства. По-видимому, это вызвано формированием различных комплексов алкоксида титана с ацетилацетоном на стадии золь-гель перехода.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 18-29-06014*

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА

Куликов П.К.¹, Семёнов С.А.¹, Джардималиева Г.И.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

jlocb15@gmail.com

Карбоксилаты металлов – известный класс металлосодержащих органических соединений, которые находят широкое применение в различных областях деятельности человека, в науке и технике [1]. Исследованию их термического поведения в последние годы придается большое значение. Промышленный интерес к этим исследованиям связан с широкой областью применения продуктов термолиза (наночастиц металлов, металлооксидов или их карбидов) в качестве катализаторов реакций основного органического синтеза, керамических материалов, неорганических пигментов и др. [2]. Ранее термическое разложение ненасыщенных карбоксилатов кобальта было изучено в работах [3, 4]. В настоящей работе осуществлен синтез насыщенных карбоксилатов кобальта (II) муравьиной, масляной, валериановой, капроновой, энантовой и каприловой кислот. Синтез формиата, бутирата и валерата кобальта проводили из водных растворов соответствующих кислот с постепенным добавлением моногидрата карбоната кобальта при температуре 70-80 °С. Для синтеза капроата, энантата и каприлата кобальта использовали предварительно полученные натриевые соли соответствующих кислот и ацетат кобальта. Полученные результаты приведены в табл. 1.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали в области 4000–500 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре, модель EQUINOX 55, фирма Bruker (Германия). Элементный анализ проводили на автоматическом элементном CHNS-анализаторе, фирма Thermo Finnigan (Италия). Содержание кобальта определяли прямым титрованием ЭДТА с мурексидом [5]. Термоаналитические исследования карбоксилатов кобальта проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей (Q-1500 D, фирма MOM, Венгрия) при нагревании образцов в аргоне (порошки, m = 0.03–0.04 г) со скоростью 10°С/мин в интервале 20–500°С. Полученные карбоксилаты были охарактеризованы с использованием элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термическое разложение указанных карбоксилатов, а также ацетата кобальта, проводили в среде аргона в течение 9 часов при температуре 335°С.

Таблица 1. Данные элементного анализа и выход карбоксилатов кобальта

Соль кобальта	С _{теор} , %	С _{эксп} , %	С _{теор} , %	С _{эксп} , %	Н _{теор} , %	Н _{эксп} , %	η, %
Формиат кобальта Co(HCOO) ₂ *2H ₂ O	31.89	30.98	12.97	13.03	3.24	3.37	61.37
Бутират кобальта Co(C ₄ H ₇ O ₂) ₂ *H ₂ O	22.61	24.86	38.25	39.37	6.37	6.21	50.81
Валерат кобальта Co(C ₅ H ₉ O ₂) ₂ *H ₂ O	22.61	23.60	43.01	44.40	7.17	6.90	73.86
Капроат кобальта Co(C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂ *H ₂ O	19.34	24.41	46.91	47.51	7.81	7.49	53.46
Энантат кобальта Co(C ₇ H ₁₃ O ₂) ₂ *H ₂ O	18.61	20.36	49.85	49.62	8.90	7.73	77.54
Каприлат кобальта Co(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂ *H ₂ O	17.10	18.70	52.89	52.65	8.82	8.92	81.62

Полученные продукты термического разложения были исследованы с использованием элементного, энергодисперсионного анализов, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Проведены магнитные исследования продуктов термического разложения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект № [19-03-00237](#)).*

- [1] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009.
- [2] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконпозиты – М: Наука, 2015.
- [3] Семенов С.А., Дробот Д.В., Мусатова В.Ю., Пронин А.С. и др. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов кобальта (II) – прекурсоров металлополимерных наноконпозитов // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 8. С.991.
- [4] Пронин А.С, Семенов С.А., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. Синтез и термические превращения ненасыщенных монокарбоксилатов кобальта (II) – прекурсоров металлополимерных наноконпозитов // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1005.
- [5] Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА В МАТРИЦАХ Kr, Xe

Лейбин И.В.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.²

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

² Сколковский институт Науки и Технологии, Москва, Россия

iosif.leibin@gmail.com

Реакция образования молекулярного кислорода в результате димеризации атомов в условиях матричной изоляции является удобным объектом для изучения диффузионно-контролируемых реакций в твердой фазе. Согласно экспериментальным данным [1,2], процесс диффузии атомов кислорода в матрицах Kr и Xe имеет как минимум два различных температурных порога активации. Объяснение этого факта возможно лишь с привлечением данных численного моделирования, при этом слабое дисперсионное взаимодействие внедренных частиц с матрицей, известная кристаллическая структура и низкие температуры позволяют предполагать, что результаты моделирования будут достаточно близко воспроизводить экспериментальные данные при адекватной модели. Известные в литературе попытки моделирования миграции атома кислорода в матрице с использованием достаточно грубых приближений [3, 4] дают барьеры активации, на порядок величины превосходящие устанавливаемые из эксперимента.

В настоящей работе предложена более точная модель процесса миграции. С использованием разработанного ранее подхода [5] и прецизионных неэмпирических потенциалов были определены термодинамически стабильные сайты захвата. В матрице Xe обнаружено пересечение термов, соответствующих разным компонентам основного состояния 3P , вырождение которых снимается при движении между сайтами захвата. За счет адиабатического расщепления активационный барьер миграции снижается.

В матрице Kr этого расщепления не наблюдалось в случае нерелятивистского моделирования, однако включение в расчет спин-орбитального взаимодействия приводит к описанию более точной электронной структуры, которое привело к появлению новых термов, отвечающих за уменьшение барьера миграции.

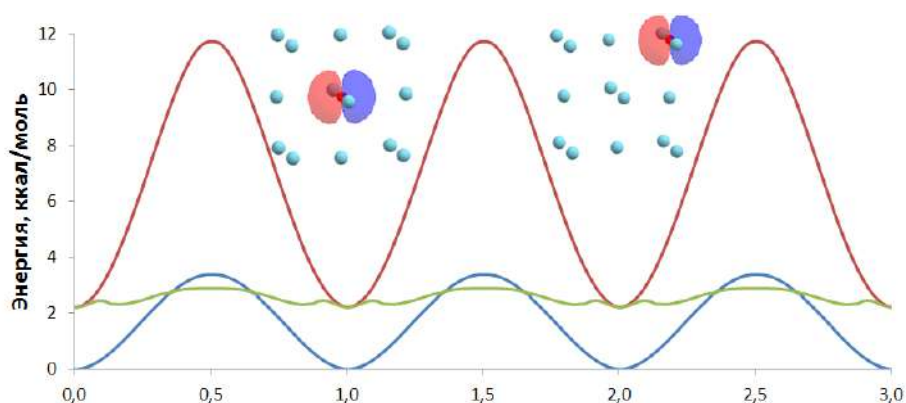


Рис. 1. Компоненты состояния 3P при движении атома О в кристалле Хе

При миграции атома кислорода возможны сильные неадиабатические эффекты, поэтому для оценки константы скорости процесса рекомбинации недостаточно иметь численные значения барьеров на адиабатических поверхностях. В данной работе в явном виде получены траектории движения атома кислорода между сайтами захвата по пути минимальной энергии с учетом квазипересечений по формуле Ландау-Зинера. Это позволило использовать классическую вариационную теорию переходного состояния для расчета константы скорости рекомбинации атомарного кислорода и сравнения ее температурной зависимости с исходными экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-13-01466)

- [1] Danilychev A., Apkarian V. Temperature induced mobility and recombination of atomic oxygen in crystalline Kr and Xe. I. Experiment// J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 8657.
- [2] Krueger H., Weitz E. $O(^3P)$ atom lifetimes and mobilities in xenon matrices// J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2846.
- [3] Danilychev A., Apkarian V. Atomic oxygen in crystalline Kr and Xe. II. Adiabatic potential energy surfaces// J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5556.
- [4] Ford M., Foxworthy A., Mains G., Raff L. Theoretical Investigations of O_3 Vibrational Relaxation and Oxygen Atom Diffusion Rates in Ar and Xe Matrices// J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12134.
- [5] Kleshchina N.N., Korchagina K.A., Bezrukov D.S., Buchachenko A.A. Modeling of Manganese Atom and Dimer Isolated in Solid Rare Gases: Structure, Stability, and Effect on Spin Coupling// J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 2429.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ С АЛКИЛИЗОЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Лецев А. А., Каткова С. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии, кафедра физической органической химии

st012578@student.spbu.ru

Изучение нековалентных взаимодействий, в частности металлофильных (МС), галогенных (ГС), халькогенных (ХС) связей и π - π -стекинга ($\pi\pi$ -С) – это интенсивно развивающаяся область знаний. Такие взаимодействия находят широкое применение в материаловедении: образование сэндвичевых структур в жидких кристаллах ($\pi\pi$ -С), создание супрамолекулярных структур (МС, ГС и ХС) [1, 2].

Наиболее интересными являются ГС, отличающиеся направленностью, настраиваемостью и гидрофобностью. Изучение процессов создания супрамолекулярных систем (со-кристаллизаторы), управляемых ГС в твердом состоянии, привело к созданию ряда структур с привлекательными физическими свойствами: модифицированные поверхности, органические гели, соединения с переносом заряда жидкие кристаллы [3]. Так со-кристаллизация люминесцирующих комплексов металлов платиновой группы с различными донорами ГС приводит к увеличению эффективности излучательного процесса за счет усиления спин-орбитального взаимодействия.

В рамках исследования получены циклометаллированные комплексы платины $[\text{Pt}(\text{ppy})\text{Cl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{R})]$ **3a-c** взаимодействием $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})_2]$ (ppy – 2-фенилпиридин) **1** с изоцианидами $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{R}$ (R = H (**2a**), CPh (**2b**), C-TMS (**2c**)) (60–70 %). Строение полученных соединений установлено на основании данных комплекса физико-химических методов анализа включая HR-ESI⁺ масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹⁵Pt{¹H}.

Комплексы **3b** и **3c** сокристаллизованы с донорами галогенной связи (1-бром-2,3,4,5,6-пентафторбензол, 1-иод-2,3,4,5,6-пентафторбензол, 1,2-дибром-3,4,5,6-тетрафторбензол, 1,4-дибром-2,3,5,6-тетрафторбензол) (рис.1) и изучены методом РСА, который подтвердил предполагаемую структуру соединений и наличие нековалентных взаимодействий в сокристаллизатах.

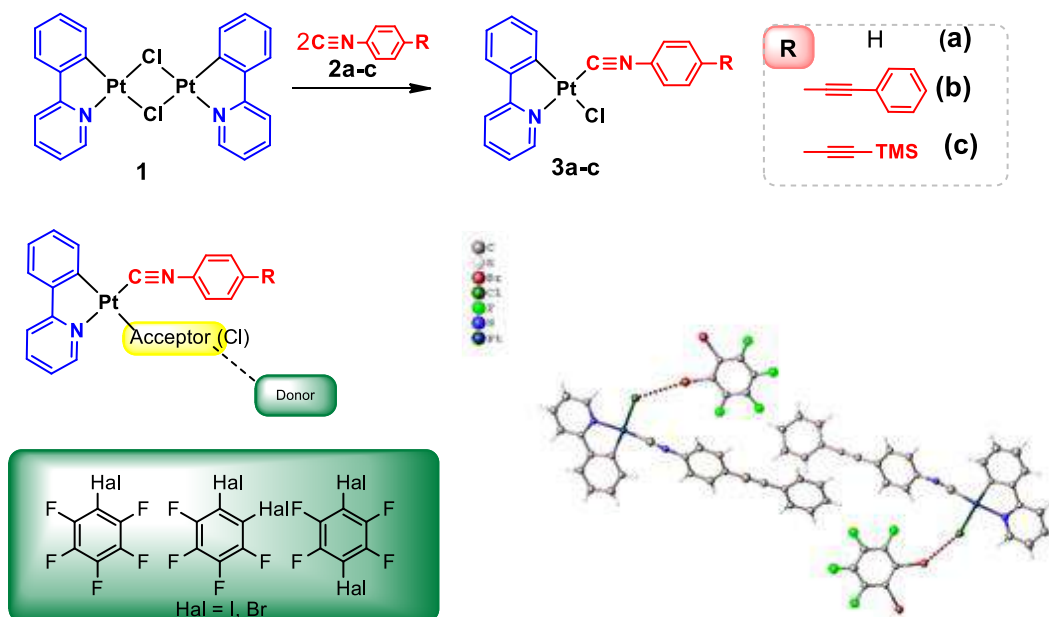


Рис. 1 Синтез и структура комплексов и сокристаллизатов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-33-20073) и РНФ (17-73-10130).

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра

Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»,

«Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

[1] Yao, Z.-F., Wang, J.-Y., & Pei, J. (2017). Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals// *Crystal Growth & Design*, 18(1), 7–15.

[2] Calvo-Castro, J., Morris, G., Kennedy, A. R., & McHugh, C. J. (2016). Fluorine Directed Two-Dimensional Cruciform π - π Stacking in Diketopyrrolopyrroles// *Crystal Growth & Design*, 16(9), 5385–539.

[3] Christopherson, J.-C., Topić, F., Barrett, C. J., & Friščić, T. (2018). Halogen-Bonded Cocrystals as Optical Materials: Next-Generation Control over Light–Matter Interactions// *Crystal Growth & Design*, 18(2), 1245–1259.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Макаров Д.А.^{1,2}, Шмелев М.А.², Сидорова А.А.², Кискин М.А.², Нелюбина Ю.В.²,
Вараксина Е.А.^{3,4,5}, Тайдаков И.В.^{3,4,5}, Еременко И.Л.^{2,3}.*

¹ Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Высший Химический Колледж Российской Академии Наук

² Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

³ ИНЭОС РАН, Москва, Россия

⁴ Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН

⁵ Московский физико-технический институт, Долгопрудный

dmitmakarov_97@mail.ru

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы РЗЭ с атомами Cd^{II} и Zn^{II} привлекают внимание исследователей благодаря нетривиальным фотолюминесцентным и магнитным свойствам. Тогда как варьирование РЗЭ и лигандного окружения металла в структуре синтезируемых комплексов позволяет направлено изменять физические свойства образующихся соединений и проводить корреляцию структура-свойство.

При использовании аниона пивалиновой кислоты (Hpriv) был получен гетерометаллический полимерный комплекс состава $[\text{Cd}_2\text{Ln}(\text{priv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Ho}(\mathbf{1})$, $\text{Yb}(\mathbf{2})$, $\text{Sm}(\mathbf{3})$, в структуре которого соседние трехъядерные $\{\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\}$ фрагменты формируют полимерную цепь за счет координации хелатно-мостиковых анионов пивалиновой кислоты концевыми атомами кадмия. Было показано, что использование хелатирующих и монодентатных N-донорных лигандов, в аналогичных с **1-3** условиях, способствует разрушению гетерометаллического $\{\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}\}$ металлофрагмента и формированию гомометаллических комплексов. Первоначально в качестве исходных соединений для синтеза комплексов **1-3** были выбраны пивалаты соответствующих лантанидов, однако данный подход оказался неэффективным, поскольку в конечных продуктах присутствовали примеси побочных продуктов реакции. Использование нитратов лантанидов в качестве исходных реагентов и варьирование условий синтеза позволило нам выделить однофазный продукт.

При взаимодействии калиевой соли 2-фуранкарбоновой кислоты (Hfur) с нитратами $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Tb}(\text{III})$, в присутствии 2,4-лутидина, был получен $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-K}^{\text{I}}$ комплекс состава

[K₄Tb₂(fur)₁₀](4), тогда как формирование Cd^{II}-Ln^{III} координационных соединений не наблюдалось. Замена N-донорного лиганда на 2,2'-дипиридил (bpy), в аналогичных с 4 условиях, позволила выделить и структурно охарактеризовать тетраядерный комплекс состава [Cd₂Sm₂(fur)₈(NO₃)₂(bpy)₂] (5). В структуре полученного соединения концевые атомы Cd(II) связаны с атомами Sm(II) мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми анионами кислоты, образуя биядерные металлофрагменты. Атомы Sm(III) связываются между собой двумя хелатно-мостиковыми и двумя мостиковыми анионами кислоты, формируя линейный тетраядерный металлоостов.

На следующей стадии работы нами была предпринята попытка получения координационного полимера на основе ранее синтезированного трёхядерного гетерометаллического комплекса с анионом 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты (dtbbnz) состава [Cd₂Eu(dtbbnz)₇(solv)₄](6). При действии на выделенный комплекс 6 1,2-бис-(2-пиридил)этиленом (bpe) удалось получить 1D полимерный комплекс состава [Cd₂Eu(dtbbnz)₇(bpe)(H₂O)₂]_n(7), в структуре которого концевые атомы Cd(II) двух соседних {Cd₂Ln} фрагментов координируют атом N молекулы bpe, формируя полимерную цепь.

Магнитные и люминесцентные свойства синтезированных комплексов будут подробно рассмотрены в докладе.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СУЛЬФАТНЫМИ ГРУППАМИ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Макулова С.А.^{1,2}, Караванова Ю.А.², Пономарев И.И.³, Ярославцев А.Б.²

¹ Химический факультет МГУ

² Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

³ Лаборатория синтеза гетероциклических соединений ИНЭОС РАН

akula149@rambler.ru

В современном мире все острее встает вопрос поиска источника энергии, альтернативного сжиганию природных ископаемых, из-за повышения их стоимости вследствие истощения легкодоступных залежей и существенного ущерба окружающей среде. Одним из активно развивающихся направлений в этой области является водородная энергетика. Современные водородные топливные элементы (ВТЭ) превосходят по эффективности двигатель внутреннего сгорания, а единственным продуктом его работы является вода. Данный прибор работает при довольно высокой температуре для минимизации отравления катализатора примесями в водороде, что приводит к снижению ионной проводимости и деструкции большинства существующих ионообменных мембран. Для повышения их термостойкости используют различные методы модификации. Одним из наиболее перспективных является синтез композитных материалов органика-неорганика, в которых внедрение наночастиц неорганического оксида приводит к расширению пор и каналов мембраны, снижая энергию активации ионного переноса, а гидрофильная поверхность частиц лучше удерживает воду, необходимую для этого процесса. Также поверхность частиц может быть дополнительно модифицирована кислотными группами, которые участвуют в переносе протонов и повышают ионную проводимость.

Целью данного исследования является изучение ионной ряда мембранных материалов на основе полинафтоиленимида, допированных наночастицами оксида циркония с поверхностью, модифицированной сернокислыми группами.

В ходе работы образцы сополимера были допированы оксидом циркония методом *in situ* и отливкой. В последнем случае готовые частицы диспергировали ультразвуком в ДМСО,

смешивали с раствором полимера и высушивали на стекле при 60°C. В методе *in situ* исходную пленку выдерживали в водном растворе оксихлорида циркония различной концентрации с последующим гидролизом в растворе щелочи и обработкой раствором серной кислоты. Полученные образцы были исследованы с помощью импедансной спектроскопии. Были определены влагосодержание, содержание допанта и ионная проводимость.

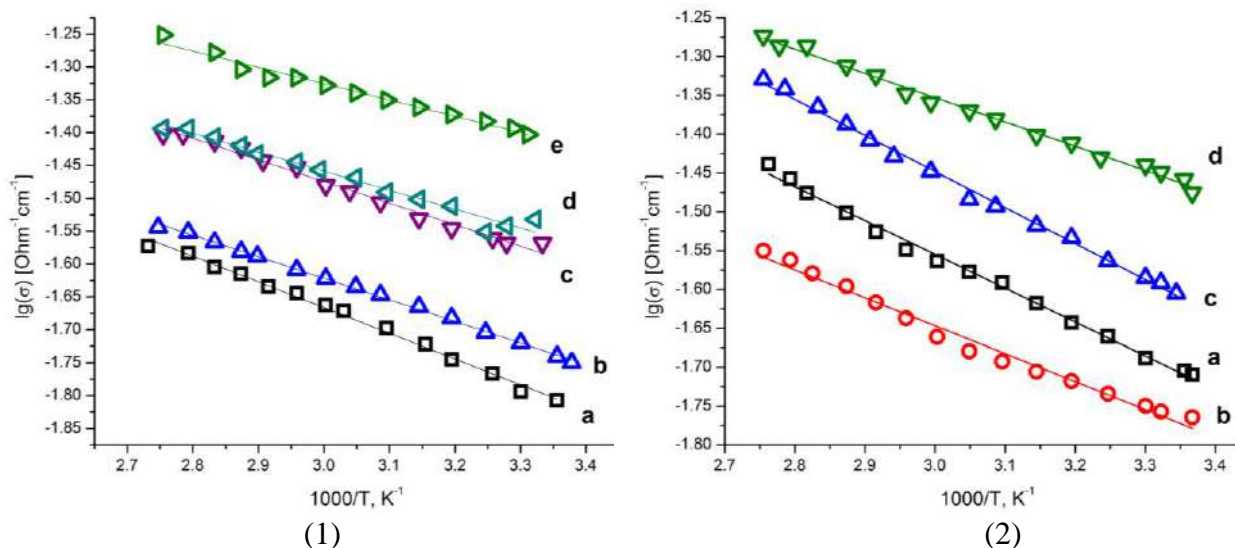


Рис.1. Зависимость ионной проводимости от температуры исходного (a) и модифицированного мембранного материала, полученного (1) методом *in situ* обработкой 0,005M (b, d) и 0,01M (c, e) раствором прекурсора и 0,02M (b, c) и 0,2M (d, e) раствором серной кислоты; (2) отливкой с 2% оксида, обработанного водой (b), 0,02M (c) и 0,2M (d) раствором серной кислоты, в водной среде.

Почти для всех модифицированных образцов наблюдается рост ионной проводимости по сравнению с исходной пленкой. Максимальная проводимость наблюдается для образцов, обработанных более концентрированной кислотой, что может быть связано с более эффективной модификацией поверхности частиц дополнительными ионообменными группами. Также для мембран, допированных методом *in situ*, можно заметить значительный рост проводимости при увеличении концентрации прекурсора. В соответствии с теорией ограниченной эластичности пор это означает, что при используемой концентрации образуются частицы средних размеров. При дальнейшем повышении концентрации будут получаться более крупные частицы, которые блокируют узкие каналы между порами мембраны, снижая ионную проводимость.

Результаты исследования свойств полученных мембран показали максимальную эффективность модификации мембранных материалов внедрением 2-3% наночастиц оксида с обработкой его поверхности 0,2M кислотой. Такие материалы имеют ионную проводимость примерно в два раза превышающую проводимость исходной мембраны.

ЗАМЕЩЁННЫЕ МАЛОНАТЫ Co^{II} И Ni^{II} С ОДНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

*Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Вологжанина А.В.², Карноухова В.А.²,
Сидоров А.А.¹, Ерёмченко И.Л.^{1,2}*

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

matyukhinaanya@gmail.com

Были проведены исследования по синтезу соединений Ni^{II} и Co^{II} с анионами диметилмалоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислот с атомами щелочных металлов и органическими катионами. Варьирование заместителей малоновых кислот приводит к образованию соединений различного строения. 2D и 3D полимерные системы с атомами 3d-металлов, содержащие полиядерные структурные фрагменты, широко исследуются для использования в качестве магнитных материалов^[1,2].

В данной работе представлены результаты синтеза соединений полимерного строения Ni^{II} и Co^{II} с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и атомами рубидия и цезия $[\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{cpdc})_2]_n$ (где M^{II} – никель(II) (1) и кобальт(II) (2)), $[(\text{Rb}_6\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{cpdc})_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (3), $[\text{RbNi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (4) (где cpdc^{2-} – дианионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты).

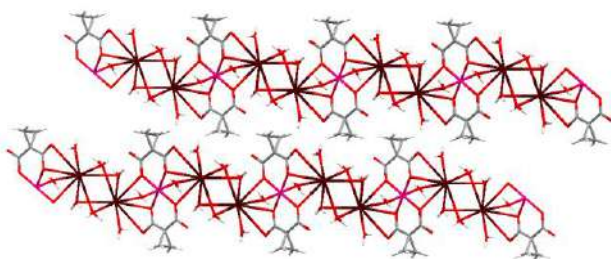


Рис. 1.1
Фрагмент слоя $[\text{Cs}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{cpdc})_2]_n$

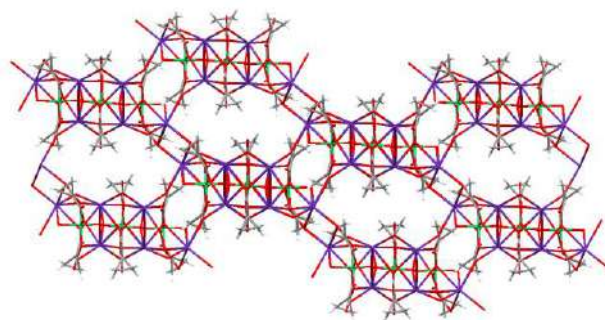


Рис. 1.2
Фрагмент каркаса $[\text{RbNi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]_n$

В изоструктурных соединениях **1** и **2** атомы переходного металла находятся в искажённом октаэдрическом окружении шести атомов кислорода. Четыре атома кислорода принадлежат двум дианионам кислоты cpdc^{2-} , формирующим два хелатных цикла с образованием бисхелатного фрагмента $\{\text{M}^{\text{II}}(\text{cpdc})_2\}^{2-}$, а два других являются атомами

кислорода мостиковых молекул воды. В соединениях **3** и **4** также наблюдается образование подобного фрагмента. Атомы цезия связывают бисхелатные фрагменты в слои (рис. 1.1), а атомы рубидия – в каркас (рис. 1.2).

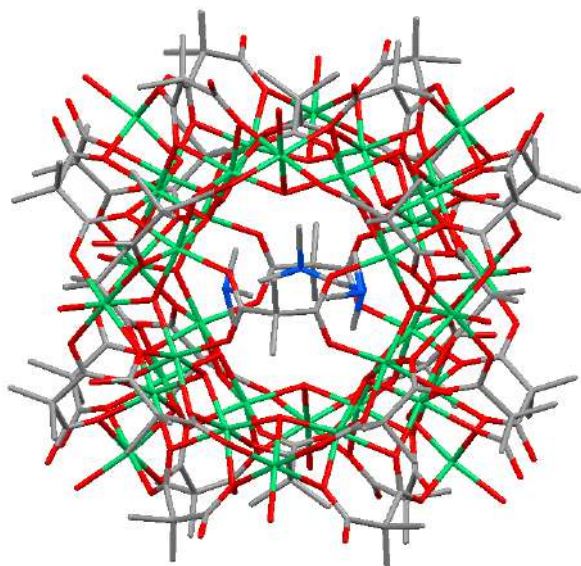


Рис. 2 $[\text{Ni}_{36}(\text{NHEt}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12.25}(\text{OH})_{20}(\text{HMe}_2\text{mal})_4(\text{Me}_2\text{mal})_{26}]$

Замена циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты на диметилмалоновую в системах $\text{M}^{\text{II}}:\text{R}_2\text{Mal}^{2-}:\text{Kt}^+$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ или Ni , $\text{R}_2\text{Mal}^{2-}$ – дианионы замещённых малоновых кислот) позволяет получать 36-ядерные комплексы кобальта (II) и никеля (II)^[3,4]. В частности, с катионом триэтиламмония было выделено соединение $[\text{Ni}_{36}(\text{NHEt}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12.25}(\text{OH})_{20}(\text{HMe}_2\text{mal})_4(\text{Me}_2\text{mal})_{26}]$ (рис. 2). Каждый атом никеля (II) находится в искаженном октаэдрическом окружении атомов кислорода дианионов кислоты, гидроксогрупп и координированных молекул воды. Катион триэтиламмония находится внутри сферы.

Были проведены исследования магнитных свойств полученных соединений. Было показано, что для соединений $\{\text{Ni}_{36}\}$ наблюдаются обменные взаимодействия как ферро-, так и антиферромагнитного типа между парамагнитными центрами^[4]. Для соединения $[(\text{Rb}_6\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{cpdc})_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ поведение магнитных кривых типично для изолированных ионов кобальта(II), не связанных друг с другом обменными взаимодействиями, что так же обосновано данными РСА, расстояния между ионами кобальта(II) составляют 6.47 Å. При анализе полевых зависимостей для при гелиевых температурах и ненулевых полях наблюдается появление вне-фазового частотно-зависимого сигнала $\chi''(T)$. По результатам частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости было показано, что комплекс является представителем одно-ионных магнитов (SIM) со следующими характеристиками: величина эффективного барьера ($\Delta E_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$) составляет 48 К, время релаксации – $5.2 \cdot 10^{-8}$ с.

[1] Ungur, L., Thewissen, M., Costes, J.-P. et al. // *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 11, 6328.

[2] Nathalie, G., Livage, C., Férey, G. et al. // *EurJIC.*, 2006, 24, 4963.

[3] Vologzhanina, A. V., Zorina-Tikhonova, E. N., Matyukhina, A. K., et al. // *Russ. J. Coord. Chem.*, 2017, 43, 12, 801.

[4] E.N. Zorina-Tikhonova, N.V. Gogoleva, A.A. Sidorov et al. // *Polyhedron*, 2017, 130, 67.

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГРАНУЛ ОКТОКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ПРИ ВЫДЕРЖКЕ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ВНЕКЛЕТОЧНУЮ ЖИДКОСТЬ ОРГАНИЗМА

Михеева П.В., Тетерина А.Ю., Смирнов И.В., Федотов А.Ю., Комлев В.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Лаборатория Керамических композиционных материалов,

mikheevap7@gmail.com

С увеличением частоты получения травм опорно-двигательного аппарата существует необходимость в создании новых материалов для регенеративной медицины. Для заполнения костных дефектов разрабатывается широкий спектр материалов. Materialien на основе фосфатов кальция, которые характеризуются биологической совместимостью, проявляют хорошую соединительную активность с костной тканью и способствуют формированию ткани *de novo* уделяется большое внимание [1]. Особый интерес представляет материал на основе октакальциевого фосфата (ОКФ), прекурсора биологического гидроксиапатита, отличающегося хорошей скоростью резорбции, близкой к образованию новой костной ткани, повышенными остеоиндуктивными и остеокондуктивными свойствами [2]. В данной работе проведены исследования влияния состава и концентрации растворов, моделирующих внеклеточные жидкости организма на кинетику деградации, свойства и состав гранул ОКФ.

Гранулы ОКФ получали методом химической трансформации в растворе гранул трикальций фосфата (α -ТКФ), размером от 1000 до 2000 мкм [3]. В качестве буферных растворов использовались: физиологический раствор (NaCl 0,9%), supersaturated calcification solution (SCS), simulated body fluid (SBF (2M)) и Dulbecco's Phosphate Buffered Saline (DPBS). Оценку кинетики деградации проводили согласно ГОСТ Р ИСО 10993·13—2009, в замкнутой системе, при физиологической температуре 37 °С, в течение 42 суток (с отбором пробы на 1, 3, 7, 14, 28 и 42 сутки).

С использованием современных методов исследования, таких как растровая электронная микроскопия (SEM), химический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА) и инфракрасная спектроскопия (ИК) были установлены закономерности изменения состава и свойств гранул ОКФ от концентрации буферных растворов, времени выдержки и температуры (Рис. 1).

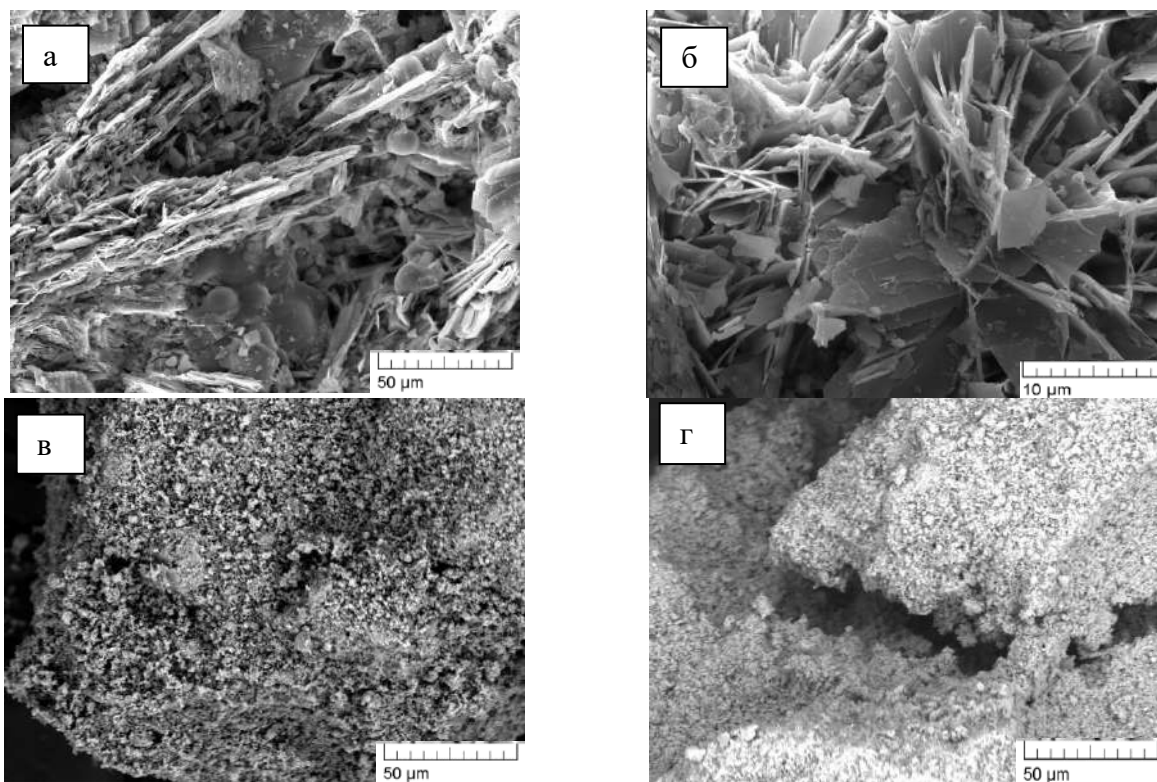


Рисунок 1. SEM изображения исходных гранул ОКФ - (а, б), и после выдержки в SBF в течение: (в) - 3 суток, (г) - 6 суток

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Тетериной А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а).

- [1] Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005.
- [2] Samavedi S., Whittington A.R., Goldstain A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior. — Acta Biomater; (9): 8037-45; 2013.
- [3] Komlev, V.S., Barinov, S.M., Bozo, I.I., Deev, R.V., Eremin, I.I., Fedotov, A.Y., Gurin, A.N., Khromova, N.V., Kopnin, P.B., Kuvshinova, E.A., Mamonov, V.E., Rybko, V.A., Sergeeva, N.S., Teterina, A.Y., Zorin, V.L. Bioceramics composed of octacalcium phosphate demonstrate enhanced biological behavior. — American Chemical Society, 2014.

ГОМОГЕННЫЙ ГИДРОЛИЗ НИТРАТА ЕВРОПИЯ В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ

Мороз Ю.Д.¹, Япрынцева А.Д.²

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

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

juliya_moroz@mail.ru

Структура слоистых гидроксосоединений редкоземельных элементов (СГ РЗЭ, англ. LRNs) характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть достаточно легко заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. СГ РЗЭ сочетают в себе оптические, магнитные, каталитические свойства РЗЭ и свойства интеркалированных в межслоевое пространство лигандов, что делает их перспективными для создания полифункциональных материалов, включая средства доставки лекарственных препаратов и тонкопленочные люминесцентные покрытия.

Основным подходом к синтезу к СГ РЗЭ являются реакции ионного обмена. Однако они позволяют интеркалировать в СГ РЗЭ лишь ограниченное число анионов, характеризуются большой продолжительностью синтеза и невысоким выходом продуктов. В качестве альтернативного варианта синтеза гибридных соединений на основе СГ РЗЭ используют гидролиз солей РЗЭ в присутствии интеркалируемых органических анионов. В том числе проводят гомогенный гидролиз солей РЗЭ (в частности, в гидротермальных условиях) с целью получения кристаллических СГ РЗЭ с заданным катионным и анионным составом.

Целью работы является установление влияния условий (присутствие ароматических карбоксилатов) гомогенного гидролиза нитрата европия в условиях гидротермально-микроволновой обработки на состав, структуру и люминесцентные свойства получаемых слоистых соединений. Задачи включают в себя проведение гидротермально-микроволновой обработки смешанных растворов нитрата европия, ГМТА и солей различных ароматических карбоновых кислот (бензойной, изоникотиновой, бензол-1,3,5-трикарбоновой, бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой) при температуре 140°C; установление зависимости люминесцентных свойств (параметров люминесценции) от состава полученных соединений.

Анализ состава, структуры и люминесцентных свойств полученных продуктов проводится с использованием методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, электронной микроскопии и люминесцентной спектроскопии.

Было установлено, что в результате гидротермально-микроволновой обработки смеси водно-ацетонитрильных растворов нитрата европия, ГМТА и бензоата калия формируется производное слоистого гидроксида европия с базальным межплоскостным расстоянием 17.1Å. Микроморфология полученного соединения представляет собой полые микросферы, состоящие из пластинчатых частиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№18-33-00117).

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА СТРУКТУРНОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА ХЛОРМИНИТ И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Муртазоев А.Ф., Бердоносков П.С., Долгих В.А.

Лаборатория направленного неорганического синтеза МГУ, ФНМ

murtazoevalisher@gmail.com

Соединения с пониженной магнитной размерностью на сегодняшний день вызывают большой теоретической и прикладной физики. В кристаллической структуре подобных соединений ионы обладающие собственным магнитным моментом, образуют отдельные группировки, такие как нуль мерные, одномерные или двумерные. Так как ряд известных соединений с низкоразмерными магнитными свойствами весьма узок, то возникает важная задача о направленном поиске подобных соединений.

Одним из удобных инструментов для получения низкоразмерных систем являются селениты. Селенитная группировка SeO_3^{2-} , обладая стереохимически активной парой электронов, проявляет свойства так называемых кристаллохимических ножниц. Из-за которых такие пары имеют тенденцию к объединению между собой, в результате чего в структуре возможно наблюдать образование различных полостей, каналов или даже слоёв. Внедрение в такую структуру 3d металлов способствует к образованию соединений с низкоразмерными магнитными свойствами.

С точки зрения теории одним из удобных 3d металлов является Cu^{2+} ($3d^9 S = 1/2$). Анализ литературы показывает, что описано достаточно много структур минералов – селенитов меди различного состава – для которых магнитное поведение не охарактеризовано, а структурные данные позволяют ожидать спин-спин взаимодействия между Cu^{2+} катионами.

Целью нашей работы является разработка методики синтеза структурного аналога минерала *хлорминит*[1] ($\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$) и изучение его магнитных свойств.

В настоящий момент нами разработано методика твёрдофазного синтеза $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$, из стехиометрической смеси CuO , CuCl_2 и SeO_2 . На порошке полученным твердофазным методом, проведен РСА ($P \ 2_1/n$, $a = 12.9305(6) \text{ \AA}$, $b = 6.26529(10) \text{ \AA}$, $c = 14.0459(7) \text{ \AA}$, $\beta = 112.8815(11)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.03827$, $wR = 0.05598$), которая подтверждает образование искомой структуры. Транспортом через газовую фазу в присутствии Cs_2TeCl_6

были получены кристаллы целевой фазы, которые были охарактеризованы методами EDS и рентгеновской дифракции.

Исследования магнитных свойств полученных образцов проводятся на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (группа проф. А.Н. Васильева).

[1] В. Bastide, P. Millet, M. Johnsson, J. Galy // Materials Research Bulletin 35 (2000) 847–855

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА ИЗ РАСТВОРА $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ В ИЗБЫТКЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА В СОСТАВЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ДАТЧИКА

*Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹, Горобцов Ф.Ю.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹*

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

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

il.nagornov.chem@gmail.com

Оксид цинка (ZnO) – широкозонный полупроводник с уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, относящийся к группе прозрачных проводящих оксидов, т.н. TCO (transparent conducting oxide) [1]. Композиты на основе оксида цинка могут применяться как прозрачные электроды, люминесцентные материалы, катализаторы, чувствительные слои газовых и биологических сенсоров и др. В последнее время большое внимание уделяется нанотехнологиям, что в свою очередь обостряет интерес к нанокристаллам оксида цинка, в частности. В качестве прекурсоров для получения неагрегированных наночастиц оксидов в литературе [2,3] рекомендуют использовать ацетилацетонаты металлов. Целью данного исследования является изучение влияния условий термической обработки раствора прекурсора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в этиленгликоле на морфологию частиц наноразмерного оксида цинка и газочувствительные свойства рецепторных материалов на его основе.

В результате реализации работы синтезирован и аттестован прекурсор – ацетилацетонат цинка $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$. Варьируя условия термической обработки (температура 125-185°C, время термической обработки 2-6 ч) раствора прекурсора в избытке этиленгликоля, получен нанокристаллический оксид цинка. Методом рентгенофазового анализа установлено, что для всех образцов образуется гексагональная сингония оксида цинка по типу вюрцита. Размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле Шеррера по рефлексам (100) и (002), лежат в диапазоне от 10 до 32 нм и свидетельствуют об анизотропном росте кристаллов. С помощью ИК-Фурье-спектроскопии изучен механизм деструкции хелатного лиганда в растворе этиленгликоля. Изучено термическое поведение синтезированных порошков токе воздуха с помощью совмещённого ДСК-ТГА анализатора.

Показана перспективность применения наноразмерного оксида цинка для создания газочувствительного слоя, полученного с помощью метода трафаретной печати с применением синтезированных наноразмерных порошков оксида цинка, химических газовых сенсоров на диоксид азота. Для нанесения рецепторного слоя готовилась паста путем растирания синтезированного нанопорошка ZnO раствора этилцеллюлозы в терпенеоле; полученная паста через шаблон нанесена на специализированные подложки [2,3]. Далее образцы высушивались и прокаливались на воздухе при температуре 350°C в течение 1 ч. Для полученных образцов отмечалась высокая чувствительность на низкие концентрации NO₂ (1-10 ppm) – рис. 1.

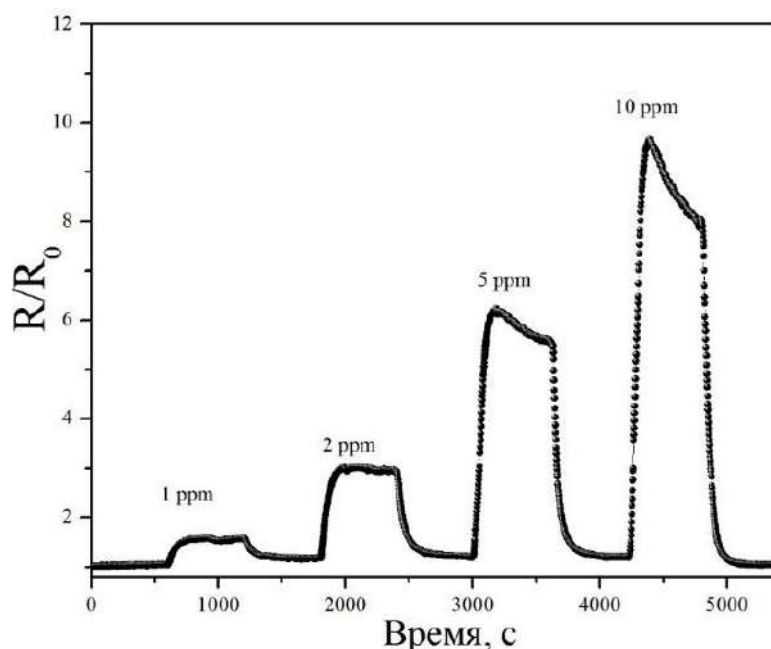


Рис.1. Чувствительность датчика на NO₂, полученного на основе нанопорошка ZnO

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2432.2018.3.

Литература

- [1] Özgür Ü., et al. Comprehensive review of ZnO materials and devices. // J. Appl. Phys., 2005, v. 98, p. 041301 (103 pages).
- [2] Simonenko E.P., et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO by the thermal decomposition of [Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] in isoamyl alcohol // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. №. 11. P. 1413–1423. DOI: 10.1134/S0036023617110195.
- [3] Simonenko E.P., et al. Nanocrystalline ZnO Obtained by the Thermal Decomposition of [Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] in 1-Butanol: Synthesis and Testing as a Sensing Material // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519–1528. DOI: 10.1134/S0036023618110189.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА МАКРОЧАСТИЦЫ TiO_2 В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Нечаев Е.Г.^{1,3}, Садовников А.А.¹, Бойцова О.В.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

³ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, НПМ

Использование высокоориентированных неорганических материалов в различных сферах, таких как катализ, энергетика, оптика, медицина и т.д., говорит о больших перспективах практического применения мезокристаллов и порождает интерес к их дальнейшему последовательному изучению.

В данной работе получены мезокристаллы диоксида титана путём ступенчатого синтеза с использованием в качестве темплатирующей матрицы полимеров линейного строения (PEG-400, PPG-400, BrijC10). Содержание полимера в исходной смеси подобрано экспериментально с целью увеличения качества и количества полученных макрочастиц, состоящих из наночастиц диоксида титана в полимерной оболочке. Все образцы были подвержены термообработке при 450°C в течение 2 часов в присутствии ванадата аммония для введения в диоксид титана от 1 до 3% ванадий-содержащих примесей с целью повышения фотоактивности.

Полученные образцы охарактеризованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Каждый образец подвергся деструкции под действием ультразвука при одинаковых условиях (частота 35кГц; время – 20 минут). В ходе работы были зафиксированы значения площади адсорбирующей поверхности и фотоактивность каждого из образцов до и после воздействия УЗ.

В ходе анализа полученных результатов установлены зависимости влияния ультразвуковой деструкции и добавления различных количеств ванадия на фотокаталитические свойства мезокристаллов TiO_2 . Наибольшую активность проявляют порошки, полученные в матрице BrijC10 после воздействия УЗ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-73-10212

КОИНТЕРКАЛЯЦИЯ АНИОНОВ 4-СУЛЬФОБЕНЗОАТА И РЯДА АЛИФАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОНАТОВ В СЛОИСТЫЕ ГИДРООКСИДЫ РЗЭ (Eu, Gd, Tb)

Окопная Е.В.¹, Япрынцев А.Д.²

¹Факультет материаловедения МИРЭА - Российский технологический университет,
Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

eka061297@yandex.ru

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) – новый класс слоистых анионообменных соединений состава $Ln_2(OH)_5X \cdot nH_2O$ (где Ln = редкоземельный элемент и X = интеркалированный анион). Интерес к СГ РЗЭ обусловлен возможностью сочетания специфических свойств РЗЭ (оптических, магнитных, каталитических) и интеркалированных в их межслоевое пространство анионов с целью создания полифункциональных материалов. В частности, интеркаляция ряда органических и неорганических анионов в структуру СГ РЗЭ позволяет управлять их люминесцентными свойствами. Среди интеркалируемых органических анионов особый интерес представляют бензолкарбоксилаты, поскольку люминесцентные свойства и структура их комплексов с катионами РЗЭ хорошо изучены. Сульфобензоаты – аналоги бензолдикарбоксилатов, наличие сульфогруппы в которых предполагает их более активное участие в реакциях анионного обмена с СГ РЗЭ и образование более упорядоченных структур с РЗЭ по сравнению с бензолдикарбоксилатами.

Особый интерес представляет коинтеркаляция нескольких функциональных анионов в СГ РЗЭ. Так, в СГ РЗЭ часто интеркалируют люминофоры и сенсibilизаторы люминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} вместе с октансульфонат-анионом, присутствие которого позволяет производить эксфолиацию СГ РЗЭ.

Целью данной работы стала разработка методов синтеза и изучение люминесцентных свойств слоистых гидроксидов РЗЭ (Eu, Gd, Tb), содержащих 4-сульфобензоат анион и анионы алифатических сульфонов ($C_6H_{13}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$).

На первом этапе работы был проведен гомогенный гидролиз хлоридов РЗЭ (Eu, Gd, Tb) в присутствии 4-сульфобензоат, гексасульфоноват либо октансульфонат анионов в условиях гидротермально-микроволновой обработки при различном рН (6-7) и температуре

(140-200°C). Анализ состава, структуры и морфологии полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, РСМА и ИК-спектроскопии.

Было установлено, что гомогенный гидролиз хлоридов Gd и Tb в присутствии 4-сульфобензоат, гексасульфонат либо октансульфонат анионов в условиях гидротермально-микроволновой обработки приводит к формированию слоистых гидроксидов Gd и Tb, интеркалированных 4-сульфобензоат, гексасульфонат либо октансульфонат анионами. Показано, что увеличение температуры гидротермально-микроволновой обработки приводит к увеличению выхода слоистых гидроксидов гадолиния, интеркалированных гексасульфонат и октансульфонат анионами. Гомогенный гидролиз хлорида европия в присутствии 4-сульфобензоат аниона в условиях гидротермально-микроволновой обработки приводит к формированию смеси гидроксида европия и слоистого гидроксида европия, интеркалированного 4-сульфобензоат анионом. Показано, что уменьшение pH приводит к снижению выхода продуктов гомогенного гидролиза хлорида иттрия в присутствии 4-сульфобензоат аниона.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
(№18-33-00117).*

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ САМАРИЯ-ДИСПРОЗИЯ С ТЕРЕФТАЛАТ-ИОНОМ В КАЧЕСТВЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРА

Орлова А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФНМ

lea.rosa.17@mail.ru

В настоящее время всё больше возрастает потребность в развитии бесконтактной термометрии, так как при работе с объектами небольших размеров и измерении температур в очень узком интервале контактные термометры не позволяют достичь необходимой точности. Таким образом бесконтактная термометрия, в том числе – люминесцентная, является одной из наиболее перспективных и активно развивающихся областей науки. При этом особое место в этой области занимают люминесцентные термометры, в которых температурнозависимой характеристикой является соотношение интенсивностей эмиссионных полос. Подобные термометры обладают так называемым «эффектом внутреннего стандарта», позволяющим избавиться от погрешностей, влияющих на абсолютные значения интенсивности. Для многих применений необходимы термометры, использующие ИК-излучающие люминофоры, однако существующие на данный момент термометры на основе классических ИК-излучателей, таких как Er^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , показывают низкие чувствительности (меньше $1\% \text{ K}^{-1}$). Кроме того, большой зазор между триплетным состоянием органического лиганда и резонансным уровнем данных лантанидов ($7\ 000\text{-}10\ 000\ \text{cm}^{-1}$) затрудняет поиск новых эффективных сенсibilizаторов.

В качестве альтернативы классическим ИК-излучателям могут быть предложены самарий и диспрозий, соединения которых обладают люминесценцией как в видимом, так и в ИК-диапазоне, благодаря чему крайне удобны в изучении. Более того, их резонансные уровни достаточно близки по энергии к триплетным уровням большинства органических лигандов, что облегчает подбор эффективного сенсibilizатора, а также открывает возможность повышения чувствительности термометра за счет включения лиганда в температурно-зависимые процессы. В качестве лиганда был выбран терефталат-ион, так как он уже зарекомендовал себя как эффективный сенсibilizатор люминесценции выбранных лантанидов[1].

Благодаря многим уникальным свойствам КС, они являются достаточно распространенным термометрическим материалом. Однако расширение потенциальных сфер применения термометра требует получения его в форме, пригодной для клеточных измерений.

Подобным требованиям удовлетворяют поверхностно модифицированные наночастицы фторидов. Они воспроизводимо могут быть получены в форме наночастиц, при этом яркость люминесценции им обеспечивает лиганд, расположенный на поверхности. Для изучения фундаментальных особенностей температурно-зависимой люминесценции соединений самария-диспрозия и получения эффективного термометра на их основе необходимо рассмотрения соединений обоих этих классов. Поэтому целью данной работы является создание люминесцентных термометров на основе терефталатов и поверхностно модифицированных фторидов самария-диспрозия с терефталат-ионом в качестве сенсibilизатора.

Исходя из люминесцентных свойств $(\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ можно утверждать, что подобные соединения обладают температурно-зависимой люминесценцией, так как при соотношении металлов порядка 1:1 соотношение интенсивностей полос меняется в зависимости от температуры. Однако предложить соединения такого состава в качестве термометрических материалов нельзя, так как из-за низкой интенсивности определение термометрических характеристик будет некорректно. Детальное изучение проблемы концентрационного гашения, с которым это связано, показало, что внедрение в систему оптически нейтрального иона (Gd^{3+}) позволяет значительно повысить интенсивность люминесценции, причём максимум её приходится на расстояние между люминесцирующими ионами около 20-25 Å (25-20%). На основании полученных данных были синтезированы соединения состава $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})$, люминесценция которых меняется с температурой. Максимальная достигнутая температурная чувствительность при этом составила $0.5\%K^{-1}$ в видимом диапазоне и $1.2\%K^{-1}$ в ИК для соединения состава $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2\text{tph}_3(\text{H}_2\text{O})$.

Так как в неорганических соединениях проблема концентрационного гашения выражена ярче, нежели в КС, значительной задачей при работе с $\text{tph}@\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ было изучение концентрационного гашения в системе $\text{Ln}_x\text{Gd}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}$). При этом наибольшая интенсивность люминесценции достигалась при доле люминесцирующего иона 7% для Dy и 5% для Sm, что в дальнейшем было учтено при синтезе триметаллических фторидов, по аналогии с КС. Однако в отличие от КС, в случае фторидов интенсивная люминесценция обоих ионов становилась заметна лишь при соотношении самарий-диспрозий 4:1, и лишь при соотношении 9:1 – сопоставима. При этом наблюдалось изменение соотношения полос с изменением температуры, благодаря чему можно говорить о создании термометра на основе соединений обоих исследуемых классов.

[1] V. Y. Khudoleeva, V. V Utochnikova, and A. S. Goloveshkin, "Surface Modified $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) Nanoparticles : Toward Bright NIR Luminescence," *Dye. Pigment.*, vol. 3, pp. 21–27.

НАНОКОМПОЗИТЫ $\text{In}_2\text{O}_3@Au$ И $\text{In}_2\text{O}_3@Au-Ag$ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Осипова А.А.

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

alesya_o@bk.ru

Нарастающие потребности в детектировании опасных примесей в воздухе, а также выявлении экологических угроз, связанных с утечкой токсичных химических веществ, сделали отрасль газовых сенсоров одной из интенсивно развивающихся в последние годы. Жёсткие требования, предъявляемые к газовым сенсорам – высокая чувствительность, малые размеры, относительная дешевизна и простота конструкции, а также возможность передачи информации в виде электрического сигнала обуславливают высокий интерес к полупроводниковым газовым сенсорам резистивного типа.

Летучие органические соединения (volatile organic compounds, VOCs) представляют распространённую группу загрязняющих веществ, которые характеризуются исключительным разнообразием состава, строения и химических свойств. Значительное число VOCs представляют опасность для здоровья человека или причиняют вред окружающей среде. Основной проблемой при детектировании VOCs является необходимость определять низкие целевые концентрации.

Большое распространение в качестве материала чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа получили нанокристаллические широкозонные полупроводниковые оксиды металлов: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др. Электропроводность полупроводниковых оксидов чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который изменяется в результате реакций хемосорбированного кислорода и компонентов газовой смеси. Для активации химических реакций, происходящих на поверхности полупроводникового оксида и отвечающих за формирование сенсорного сигнала, необходим термический нагрев или облучением светом УФ или видимого диапазона спектра.

Введение в полупроводниковую матрицу наночастиц золота и серебра является эффективным способом увеличения сенсорной активности полупроводниковых оксидов при использовании обоих способов активации.

В связи с этим целью данной работы стало исследование влияния биметаллических наночастиц $Au-Ag$ на реакционную способность нанокристаллического In_2O_3 во

взаимодействии с формальдегидом в диапазоне температур от 300°C до 25 °C и в темновых условиях и при UV подсветке. Были поставлены следующие задачи:

1. получение биметаллических частиц Au-Ag;
2. получение нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au-Ag}$;
3. исследование физико-химических свойств полученных наноматериалов;
4. исследование сенсорных свойств наноматериалов по отношению к формальдегиду в диапазоне температур от 300°C до 25 °C в темновых условиях и при UV подсветке.

В ходе исследования было показано, что в темновых условиях нанокompозиты не проявляют чувствительность к НСНО при низких температурах (25 °C , 60 °C, 90 °C), в то время как при UV подсветке нанокompозиты демонстрируют воспроизводимый сенсорный сигнал. Наибольшую чувствительность проявили образцы, содержащие биметаллические частицы Au@Ag.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С ИЗОЦИАНИДНЫМИ И ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Парфенова С.Н., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,
кафедра физической органической химии.

st049294@student.spbu.ru

Гетеролептические циклометаллированные комплексы иридия(III) $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L},\text{L}')^Z]$ способны люминесцировать во всем видимом диапазоне, поэтому являются перспективными соединениями для создания органических светоизлучающих диодов, сенсоров на кислород и биологических меток [1]. В качестве вспомогательных лигандов в работе выбраны диалкилцианамиды и изоцианиды изучено их влияние на структуру и фотофизические характеристики иридиевых комплексов.

Монодиалкилцианамидные комплексы **3a–c** получены взаимодействием комплекса $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**) с 10-кратным избытком соответствующего диалкилцианамида NCNR_2 (R = метил **2a**, этил **2b**, $\frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_{10}$ **2c**) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре (выход 74–85%) [2]. Бисдиалкилцианамидный комплекс (**4**) синтезирован замещением хлоридного лиганда в (**1**) диметилцианамидом (**2a**) в присутствии AgOTf в при комнатной температуре (выход 88%) [2]. Изоцианидные комплексы $[\text{IrCl}(\text{ppy})_2(\text{CNR})]$ **6d–h** синтезированы взаимодействием прекурсора **1** с двукратным количеством изоцианида CNR (R = 2,4-диметилфенил (Xyl) **5d**, 2,4,6-триметилфенил (Mes) **5e**, 4-хлорфенил **5f**, 4-бромфенил **5g**, 4-иодфенил **5h**) в растворе CH_2Cl_2 (выход 80–85%). Комплексы $[\text{IrI}(\text{ppy})_2(\text{CNR})]$ **7d–h** получены из $[\text{IrCl}(\text{ppy})_2(\text{CNR})]$ **6d–h** реакцией метатезиса с KI в ацетоне (выход 76–80%).

Комплексы **4**, **6d–h** и **7d–h** устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворе на воздухе. В отличие от них монодиалкилцианамидные комплексы **3a–c** в растворах CH_2Cl_2 , CHCl_3 или MeOH превращаются в исходные соединения **1** и **2a–c**. Соединения **4**, **6d–h** и **7d–h** охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (HRESI⁺-MS ИК-спектроскопия и ¹H, ¹³C{¹H} спектроскопия ЯМР). Структуры **3a–c**, **6d–g**, **7d–h** подтверждены методом монокристалльного РСА. Установлено, что соединения **6e/7e** и **6g/7g** образуют изоструктурные пары кристаллов.

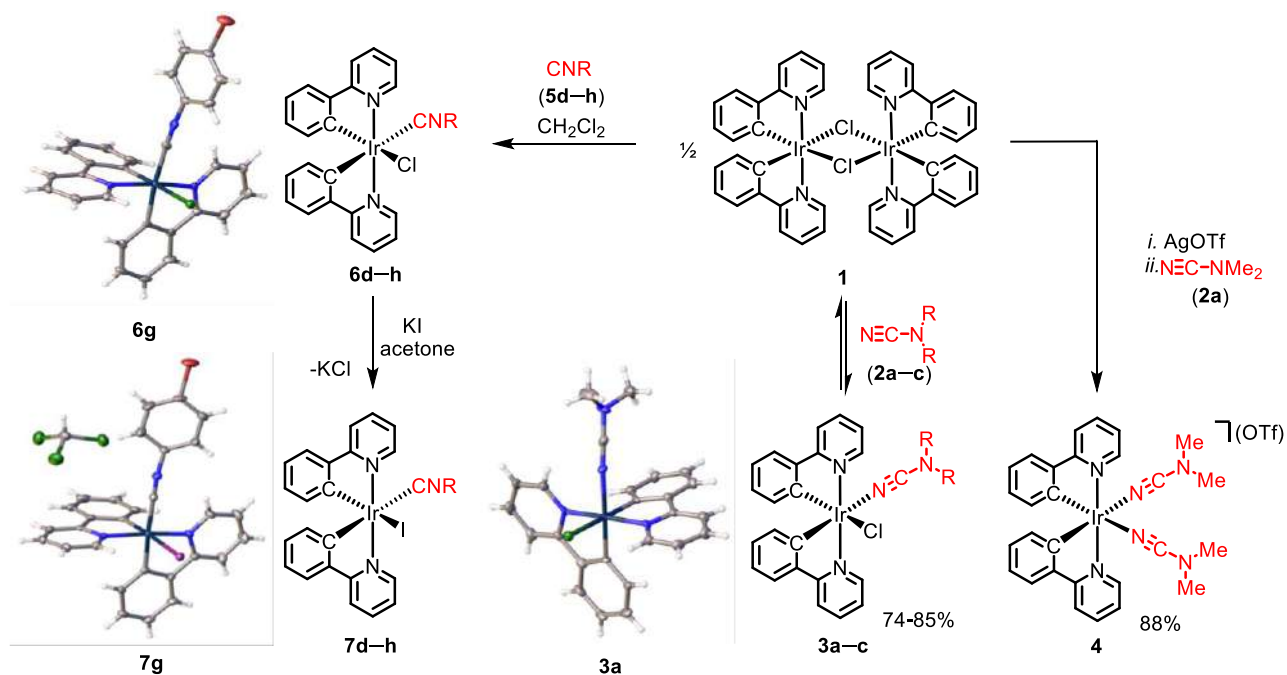


Рис. 1. Схема синтеза комплексов и структуры по данным РСА

Синтезированные соединения люминесцируют в сине-зеленой области видимого спектра. Комплексы **3a–c** люминесцируют при 522 ± 2 нм с временем жизни люминесценции 5 мкс. Замена хлоридного лиганда на Me₂NCN дает смещение максимума излучения в синюю область спектра на 36 нм и увеличивает время жизни на 3 мкс. В случае изоцианидных комплексов иридия(III), **6d** излучает с максимумами эмиссии при 470 и 502 нм. При переходе к иодидному комплексу **7d** максимумы эмиссии сохраняются, но интенсивность падает. Использование изоцианидных лигандов вместо диалкилцианамидных, приводит к смещению максимума излучения на 20-50 нм.

Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073) и Совета на науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3) и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия».

[1] D.Ma, Prof. Y. Qiu, Dr. L. Duan, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 3.

[2] M. A. Kinzhalov, S. N. Parfenova, A. S. Novikov, E. A. Katlenok, M. V. Puzyk, M. S. Avdontceva, N. A. Bokach, *ChemistrySelect*, 2018, 3, 42, 11875–11880.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ХЕЛАТИРУЮЩИХ ГРУПП

Пашанова А.В., Зубенко А.Д., Федорова О.А.

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

1404an99@mail.ru

Азакраун-соединения широко применяются во многих областях: в качестве контрастных агентов для МРТ [1], флуоресцентных зондов [2], компонентов радиофармпрепаратов [3], агентов для хелатотерапии [4] и хемосенсоров [5]. Такое многообразие практического применения азакраун-эфиров обусловлено их способностью растворяться как в органических, так и в водных средах, а также возможностью настройки свойств комплексона путем введения различных координирующих групп.

Целью нашей работы является синтез бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств. Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных соединений (Схема 1) по реакции макроциклизации между диэтиловым эфиром 1,2-фенилендиоксидиэтановой кислоты с различными аминами в этаноле с последующим восстановлением комплексом борана с ТГФ.

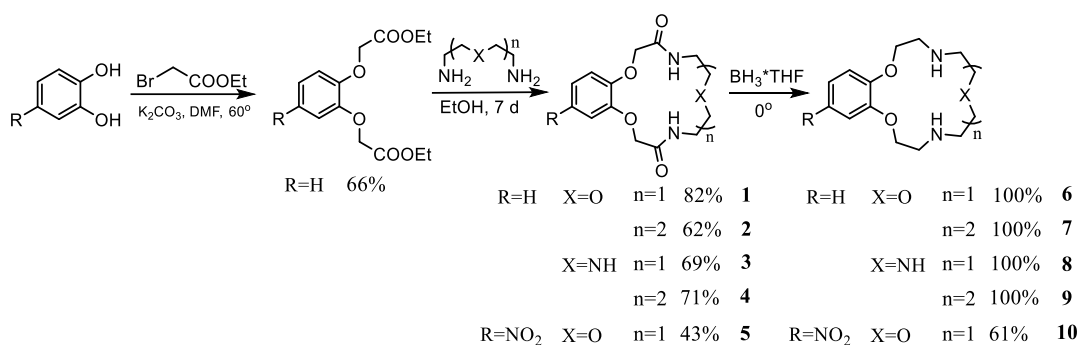
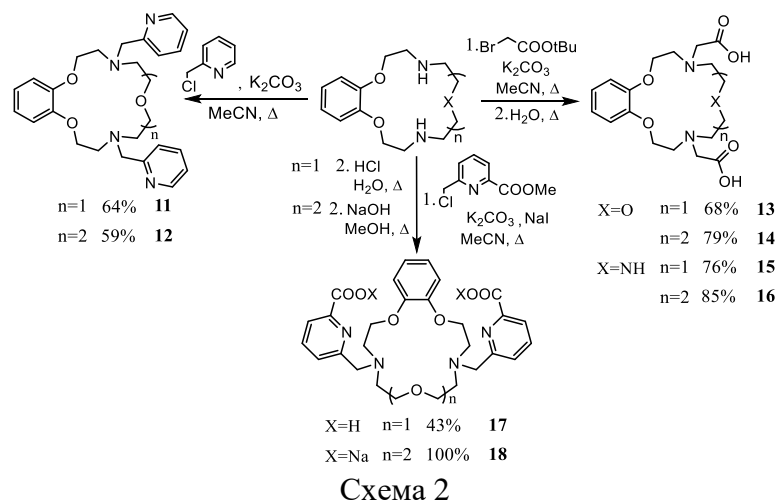


Схема 1

В полученные соединения путем алкилирования были введены различные хелатирующие группы – карбоксильные, пиридинные и пиколилатные (Схема 2).



Для полученных производных бензоазакраун-эфиров была исследована структура комплексов с катионами металлов методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в комплексах $11 \cdot Ni^{2+}$ и $11 \cdot Zn^{2+}$ катион располагается внутри полости, координируясь со всеми гетероатомами макроцикла и хелатирующими группами, расположенными над и под его плоскостью. Комплексы 15-членных лигандов $13 \cdot Pb^{2+}$ и $17 \cdot Na^+$ имеют строение типа «гнездо», при этом хелатирующие группы находятся с одной стороны макроцикла. Для больших по размеру 18-членных лигандов **12** и **18** с катионом Cu^{2+} появляется возможность образовывать биядерные комплексы. Таким образом, строение образуемых комплексов зависит от размера макроцикла, а их устойчивость обусловлена макроциклическим и хелатным эффектом.

В настоящее время проводится исследование устойчивости комплексов бензоазакраун-соединений с катионами тяжелых металлов методом потенциметрического титрования. Результаты позволят охарактеризовать влияние размера полости и природы донорных атомов, а также наличия различных хелатирующих групп на комплексообразующие свойства бензоазакраун-эфиров.

- [1] F. Oukhatar, S. Meme, W. Meme, F. Szeremeta, N. K. Logothetis, G. Angelovski, E. Toth, *ACS Chem. Neurosci.*, **2015**, 6, 219 – 225.
- [2] I. Takashima, A. Kanegae, M. Sugimoto, A. Ojida, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7080 – 7082.
- [3] B.V. Egorova, E.V. Matazova, A.A. Mitrofanov, G.Yu. Aleshin, A.L. Trigub, A.D. Zubenko, O.A. Fedorova, Yu. V. Fedorov, S. N. Kalmykov, *Nucl. Med. Biol.*, **2018**, 60, 1 – 10.
- [4] M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gomez, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas, C. Platas-Iglesias, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3974 – 3981.
- [5] C. Chen, W. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6246 – 6247.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Перанидзе К.Х.

Группа электронной микроскопии, Химический факультет МГУ имени Ломоносова

perika5@mail.ru

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является создание композитных материалов нового поколения на основе биосовместимых полимеров и синтетических фосфатов кальция, предназначенных для использования в медицине в качестве резорбируемой пористой основы в конструкциях тканевой инженерии, в качестве субстратов для культивирования и дифференцировки клеток или в качестве носителей лекарственных средств. В настоящее время ключевые задачи исследований состоят в получении имплантатов, соответствующих ряду характеристик: заданный химический и фазовый состав; наличие проницаемой архитектуры при сохранении гибкости и достаточной прочности, а также рельефа поверхности, необходимого для прорастания костной ткани. Однако существующие материалы для имплантации и технология их изготовления на сегодняшний день не являются совершенными, что делает разработку новых материалов медицинского назначения актуальной проблемой научных исследований.

Композитные материалы с полимерной гидрофильной матрицей и синтетическим наноразмерным кальцийфосфатным наполнителем могут стать решением данной проблемы. Среди многообразия полимеров, которые могут быть использованы в качестве матрицы (полилактиды, полигликолиды, поликапролактон и т.д.), выделяют поливиниловый спирт (ПВС), наиболее широко используемый в биомедицинской инженерии благодаря биосовместимости и способности образовывать сшитые структуры без добавления токсичных добавок. В связи с этим целью данной работы являлось получение новых композитных материалов, включающих в качестве наполнителя фосфаты кальция (ФК) ($0,5 < Ca/P < 1,5$), синтезированные в вязких водных растворах поливинилового спирта, образующего впоследствии эластичную матрицу пленок и нановолокон, полученных электроформованием. Для достижения поставленной цели необходимо было исследовать физико-химические свойства ПВС различной молекулярной массы, осуществить синтез биорезорбируемых фосфатов кальция в водных растворах ПВС, получить пленки на основе композитного

гидрогеля «ПВС/ФК/Н₂О» и исследовать их свойства, включая фазовый состав, термическую устойчивость и морфологию.

Синтезы композитных материалов состава «ПВС/ФК/Н₂О» проводили в водных растворах ПВС с различным массовым содержанием полимера (5%, 10%, 14%) при температуре 70-85⁰С. В качестве объектов исследования были выбраны ФК с мольным соотношением Са/Р=1 и 1,5 (СаНРО₄*хН₂О и Са₃(РО₄)₂*хН₂О), полученные исходя из Са(СН₃СОО)₂*Н₂О и (NH₄)₂НРО₄ (а также Н₃РО₄) заданной концентрации путем добавления раствора анионного прекурсора к раствору, содержащему ионы Са²⁺. В ходе работы придерживались двух вариантов синтеза: 1) растворы ПВС без наполнителя готовились предварительно при температуре 70-85⁰С до полного растворения полимера, после чего в растворы добавляли соли; 2) к водным растворам солей при комнатной температуре добавляли ПВС и нагревали до полного растворения. По окончании синтеза из полученных суспензий были сформованы пленки, которые затем исследовались методами рентгенофазового анализа, термического анализа (ТГ и МС) и растровой микроскопии. Физико-химические свойства растворов ПВС без наполнителя характеризовали методами вискозиметрии и электроформования.

В ходе проделанной работы было получено несколько серий образцов ФК модификаций брусит СаНРО₄*2Н₂О и монетит СаНРО₄. Частицы кальцийфосфатного наполнителя, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, имеют пластинчатую морфологию и латеральные размеры от 30 до 160 мкм, что значительно затрудняет волокнообразование. В рамках исследований, также были изучены свойства трех видов частично гидролизованного ПВС с помощью вискозиметра Уббелодде и синусоидального вибровискозиметра.

Таким образом, были получены новые композитные материалы на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция в форме пленок, которые могут быть использованы в качестве композитной основы в конструкциях тканевой инженерии для устранения дефектов костной ткани.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СЛОЖНЫХ ТАНТАЛАТОВ РЗЭ

Попова Е.Ф.^{1,2}, Веселова В.О.², Гайтко О.М.², Егорышева А.В.²

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

² Институт общей неорганической хими им. Н.С. Курнакова РАН

lenapopoval1a@yandex.ru

$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ – новое соединение с пироклороподобной структурой типа цирконолита, которое по своим функциональным характеристикам значительно превосходит хорошо известный стабилизированный иттрием оксид циркония YSZ. $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ обладает в два раза меньшей теплопроводностью в интервале температур 25-1000°C, меньшим значением модуля Юнга, лучшим показателем вязкости разрушения и фазовой стабильностью при более высоких температурах по сравнению с YSZ. Все перечисленные преимущества дают основание полагать, что $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ является перспективным материалом для термобарьерных покрытий [1]. Изоструктурные $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ соединения практически не изучены. Поэтому задачей данного исследования является синтез и первичная характеристика соединений изоструктурного ряда $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$.

Ранее [1, 2] синтез соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ проводился путем твердофазного синтеза (1400°C) с предварительной обработкой прекурсоров в планетарной мельнице или золь-гель методом. Существенным недостатком этих методов является наличие технологической примеси. Нами разработана две новые низкотемпературные методики получения $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ методами осаждения с последующим отжигом и синтезом в расплаве солей. Для этого изучено взаимодействие водноспиртовых растворов лантаноидов и тантала с аммиаком и определено влияние условий соосаждения на реакционную способность полученных осадков. Установлена зависимость температуры и продолжительности отжига на фазовый состав продукта реакции. Использование метода соосаждения с последующим отжигом привело к снижению температуры синтеза на 500°C и получению продукта реакции, не содержащего технологическую примесь. Метод синтеза в расплаве солей NaCl/KCl позволил снизить температуру на 700°C (по сравнению с твердофазным методом). Были определены оптимальные составы флюса, соотношение флюс/шихта, а также температура и продолжительность синтеза.

В ходе исследования было доказано, что соединения $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ со структурой типа цирконолита реализуются в широком ряду $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$, включая Y . Синтезированы соответствующие образцы, в том числе 4 ранее неизвестных фаз с $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$. Попытки получить соединение с лантаном и церием не имели успеха.

Изучение процесса синтеза методами ДСК/ТГ и РФА показало, что синтез цирконолита протекает через образование метастабильной фазы флюорита. Этому процессу соответствует экзотермический пик с началом при 700°C на кривой ДСК. Увеличение температуры приводит к необратимому переходу флюорита в фазу цирконолита. На кривых ДСК этот переход наблюдался в виде широкого экзотермического эффекта с началом в 850°C . Исследование температурных зависимостей теплоемкости цирконолита показало, что вплоть до $1320-1450^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава) на кривых ДСК $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ отсутствуют тепловые эффекты. В интервале температур $1390-1450^\circ\text{C}$ наблюдаются один или два обратимых эндотермических эффекта, что связано, по-видимому, с различными характерами плавления соединений разного состава.

Изучение морфологии образцов флюорита, синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом, показало, что они состоят из кристаллитов размером 25 ± 5 нм агрегированных в сложные ячеистые структуры. Микроструктура образцов цирконолита, унаследованная от фазы флюорита, имела вид сетки из сросшихся ограненных частиц с размерами $75-200$ нм. При этом размер частиц цирконолита $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ не зависел от состава соединения. Метод синтеза в расплаве солей позволил получить образцы, состоящие из менее агломерированных частиц. Однако благодаря лучшему массопереносу в жидкой фазе размер частиц при использовании этого метода оказался больше ($50-100$ нм флюорит и $100-200$ нм цирконалит), несмотря на меньшие температуры синтеза.

Расчет структуры $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ в предположении пр. гр. C_2/c подтвердил, что все синтезированные фазы имеют структуру цирконолита. При этом было показано, что параметры решетки a , c и угол β монотонно возрастают с увеличением ионного радиуса лантаноида, в отличие от параметра b , практически одинакового для всех членов ряда. Это указывает на большее искажение решетки пирохлора для лантаноидов начала ряда.

- [1] Yang J., Hana Y., Shahid M., et al. A promising material for thermal barrier coating: Pyrochlore-related compound $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ // Scripta Materialia. 2018. V. 149. P. 49-52.
- [2] Torres-Martínez L. M., Ruiz-Gómez M. A., Figueroa-Torres M. Z. Synthesis by two methods and crystal structure determination of a new pyrochlore-related compound $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 133. P. 839-844.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Ag-Ag}_3\text{PO}_4\text{-TiO}_2$

Ревенко А.О.¹, Козлов Д.А.^{1,2}, Лебедев В.А.¹, Гаршев А.В.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

arevenko27@gmail.com

Одним из важных применений диоксида титана является гетерогенный фотокатализ. Наиболее часто TiO_2 используется в процессах очистки водных растворов от примесей, разложения воды, восстановления углекислого газа. За счет широкой запрещенной зоны и поглощения только в ультрафиолетовом диапазоне, область применимости материалов на его основе значительно ограничена. Создание композитных материалов на основе диоксида титана уже на протяжении долгого времени является успешным способом увеличения его фотокаталитической активности и смещения области применимости в видимый диапазон. При возникновении контактов диоксида титана с другими полупроводниковыми и металлическими частицами происходит разделение носителей зарядов, что увеличивает время жизни фотогенерированных электрон-дырочных пар.

На основании этого, основной целью нашей работы является синтез и исследование идентичных по химическому и фазовому составу нанокompозитов на основе диоксида титана в системе $\text{Ag-Ag}_3\text{PO}_4\text{-TiO}_2$ на примере композитов составов $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ для установления различий в фотокаталитической активности, связанными с формированием различных контактов.

Композиты состава $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ получали путём облучения светом ультрафиолетового диапазона композитов Ag/TiO_2 и $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ в разных условиях. Результаты выполненной работы указывают на то, что композиты состава $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ обладают большей фотокаталитической активностью вследствие лучшего разделения процессов окисления и восстановления органических примесей на композите, что вытекает из хороших проводниковых свойств серебра и реализации Z-схемы, в которой участвуют полупроводниковые наночастицы фосфата серебра и диоксида титана.

Также показана стабильность полученных композитов в течение циклической работы фотокатализатора при разложении органического красителя метилового оранжевого в водной среде. Кроме этого, процесс был проведён в присутствии конкурентного ингибитора – изопропилового спирта. Уменьшение скорости разложения органического красителя подтверждает протекание процессов фотокатализа.

ТРОЙНЫЕ СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСОХЛОРИДЫ РЗЭ (Eu, Gd, Tb)

*Родина А.А.*¹, *Япрынцев А.Д.*²

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

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

anfisarodina@yandex.ru

Слоистые гидроксо соединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов. Общая формула СГ РЗЭ - $Ln_2(OH)_5A \cdot xH_2O$ ($Ln=Y, Nd-Tm, A=Cl^-, NO_3^-$). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и находящихся в их межслоевом пространстве анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений.

Слоистые гидроксохлориды (СГХ) редкоземельных элементов обладают известной структурой и выраженными анионообменными свойствами, что позволяет интеркалировать в них целый ряд органических и неорганических анионов. При этом управление свойствами продуктов интеркаляции можно осуществлять как подбором анионов, так и изменением катионного состава, в том числе получая твердые растворы слоистых гидроксидов РЗЭ.

Целью данной работы стало установление закономерностей изменения структуры твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ $Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$), получаемых методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки, в зависимости от их состава.

Синтез СГХ РЗЭ проводили методом гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) в условиях ГТМВ обработки при 140 °С. Гидролиз ГМТА инициирует гидролиз соли РЗЭ, приводящий к образованию слоистого гидроксо соединения, при этом анион, находящийся в избытке в реакционной смеси, встраивается в его межслоевое пространство. Анализ структуры полученных порошков осуществляли с помощью рентгенофазового анализа с последующим уточнением параметров кристаллической решетки. Состав порошков подтверждали методами рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии.

В результате работы впервые методом гомогенного осаждения в условиях ГТМВ-обработки получены тройные твердые растворы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$). Параметры кристаллической решетки a и b твердых растворов СГХ РЗЭ возрастают с увеличением усредненного радиуса катиона РЗЭ, что указывает на равномерную деформацию металл-гидроксидного остова в плоскости слоев. Параметр кристаллической решетки c , который коррелирует со степенью гидратности СГХ, меняется нелинейно в зависимости от усредненного радиуса катиона РЗЭ, достигая максимума в области составов твердых растворов СГХ $Gd_{0.3}Eu_{1.6}Tb_{0.1}(OH)_5Cl \cdot nH_2O$. Тем самым, параметр c для твердых растворов СГХ РЗЭ в широкой области составов превышает аналогичную величину для индивидуальных СГХ РЗЭ.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
(№18-33-00117).*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОКСИЛАТА НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Сапрыкин Р.В.¹, Семёнов С.А.¹, Мусатова В.Ю.¹, Джардималиева Г.И.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

romaj47j@gmail.com

Материалы на основе наноразмерных частиц, благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам находят широкое применение в самых разнообразных областях химии, физики и биологии, в том числе в преобразовании и хранении энергии, катализе, измерительных приборах, формировании изображений, в магнитных носителях с высокой плотностью записи информации на их основе, люминесценции, биомедицине и многих других [1, 2].

В последние годы заметно возрос интерес к карбоксилатам металлов ввиду возможности получать на их основе перспективные нанокompозитные материалы [3]: катализаторы реакций основного органического синтеза, новые типы материалов, включая магнитные, электрические, оптические, сенсорные и др., а также потенциальные реагенты для улучшения свойств традиционных полимеров [4].

Термолиз металлополимеров и их предшественников предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов нанокompозитов и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас.% коллоидных частиц металла [5].

Термические характеристики карбоксилатов не всегда известны, их определение часто связано с трудностями. При проведении термоаналитических исследований ненасыщенных дикарбоксилатов никеля в сочетании с масс-спектрометрией в случае с ацетилендикарбоксилатом никеля на кривых ДСК наблюдается совпадение термических эффектов дегидратации и полимеризации [6]. Для получения более точных данных о механизме термолиза данного соединения был проведен расчет энергетических характеристик реакций дегидратации и полимеризации с использованием квантово-химических методов.

В настоящей работе для проведения квантово-химических расчетов и изучения механизма термических превращений ацетилендикарбоксилата никеля использована программа GAMESS VERSION 11 AUG 2011.

Расчеты полной энергии дегидратации и полимеризации ацетилендикарбоксилата никеля проводили при помощи неэмпирического метода Хартри-Фока с использованием базиса 6-31G.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что термическое разложение ацетилендикарбоксилата никеля идет по следующему пути: на первой стадии реализуется процесс отщепления двух молекул воды, затем происходит полимеризация, после чего отщепляется 3-я молекула воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00342, [19-03-00237](#)).

- [1] *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлополимерные гибридные нанокомпозиты – М: Наука, 2015.
- [2] *Мусатова В.Ю., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др.* Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов никеля(II) – прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1168.
- [3] *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N.* Macromolecular Metal Carboxylates and their Nanocomposites. - Berlin-Heidelberg: Springer, 2010.
- [4] *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009.
- [5] *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С.* Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.
- [6] *Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И.* Термическое разложение ненасыщенных дикарбоксилатов никеля (II) // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1195.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТЫ (AA)
НА УСТОЙЧИВОСТЬ КАТИОНОВ В КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ СОСТАВА $[\text{LnNi}_6\text{AA}_{12}][\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]$,
ГДЕ $\text{Ln}=\text{La, Ce}$; $\text{Ln}'=\text{Lu, Yb}$, $\text{AA}=\text{Ala, Gly}$**

Смирнов Д.Е.¹, Билялова А.А.^{1,2}, Долженко В.Д.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

² ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова

Координационные соединения лантанидов имеют достаточно широкую сферу применения благодаря своим уникальным магнитным и люминесцентным свойствам. Среди них комплексы, в которых одновременно присутствуют два или более различных лантанида особенно интересны, так как в таких соединениях возможна комбинация полезных свойств, присущих каждому иону по отдельности. Именно для таких веществ можно ожидать интересные процессы переноса энергии, а также магнитные взаимодействия между разными ионами РЗЭ. Кроме того, если фрагменты, в которых локализованы различные ионы Ln(III), связаны между собой слабыми нековалентными взаимодействиями, то такие соединения могут быть перспективными для разделения и концентрирования РЗЭ. Однако получение подобных комплексов лантанидов является сложной химической проблемой. Это связано с тем, что ионы Ln(III) проявляют близкие химические свойства и образуемые ими соединения (при совместном присутствии различных ионов РЗЭ), как правило, представляют собой статистические смеси. В связи с этим, разработка подходов к направленному синтезу комплексов с селективным распределением различных ионов РЗЭ по неэквивалентным позициям является актуальной областью исследования.

Ранее в нашей лаборатории на примере комплекса $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (ala = L-аланин) показана возможность полного разделения РЗЭ по катионным и анионным позициям в рамках одного соединения, причем это разделение сохраняется и в растворе, и в твердой фазе. Поэтому далее комплексы с различными РЗЭ в анионе $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd} - \text{Lu, Y}$) были синтезированы и изучены с помощью РФА, РСА, и ICP MS, также для них были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости. Согласно ICP-MS, мольное соотношение La/Ln' равно 1/1 и сохраняется в пределах погрешности до эрбия, а для Tm, Yb и Lu доля лантана растет, т.е. La входит не только в состав катиона, но и в состав аниона. Мы

связываем это с тем, что элементы конца ряда (Tm, Yb, Lu) образуют комплексы с аланином, и это приводит к вхождению La в состав аниона. Таким образом, катион-анионные комплексы $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (Ln = Gd-Er) являются первыми соединениями с селективным распределением ионов лантанидов между независимыми кристаллографическими позициями в полиядерных комплексах с аминокислотами.

Также нами установлена граница устойчивости комплексного катиона $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ в ряду РЗЭ (Ln = La-Nd). Замена в исследуемых нами комплексах L-аланина на L-пролин приводит к тому, что устойчивые кластерные катионы могут быть получены для ионов вплоть до Gd^{3+} . Исходя из этого нами выдвинута гипотеза о том, что для смещения границы устойчивости исследуемых комплексных катионов по ряду РЗЭ, необходимо варьировать размер полости жесткого фрагмента $\{\text{M}(\text{AA})_2\}_6$ путем замены аминокислоты или изменения природы 3d-металла (рис. 1). В свою очередь, этот факт позволит получать комплексные катионы только с конкретными ионами лантанидов. Реализация данной стратегии дает возможность применения рассматриваемых систем для разделения РЗЭ. Кроме того, как показывает сравнение структурных данных комплексов с глицином, L-аланином и L-пролином, при осаждении из раствора катион-анионных соединений, в случае глицина и L-пролина они образуются с анионом $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3]^{3-}$, а для L-аланина с $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.

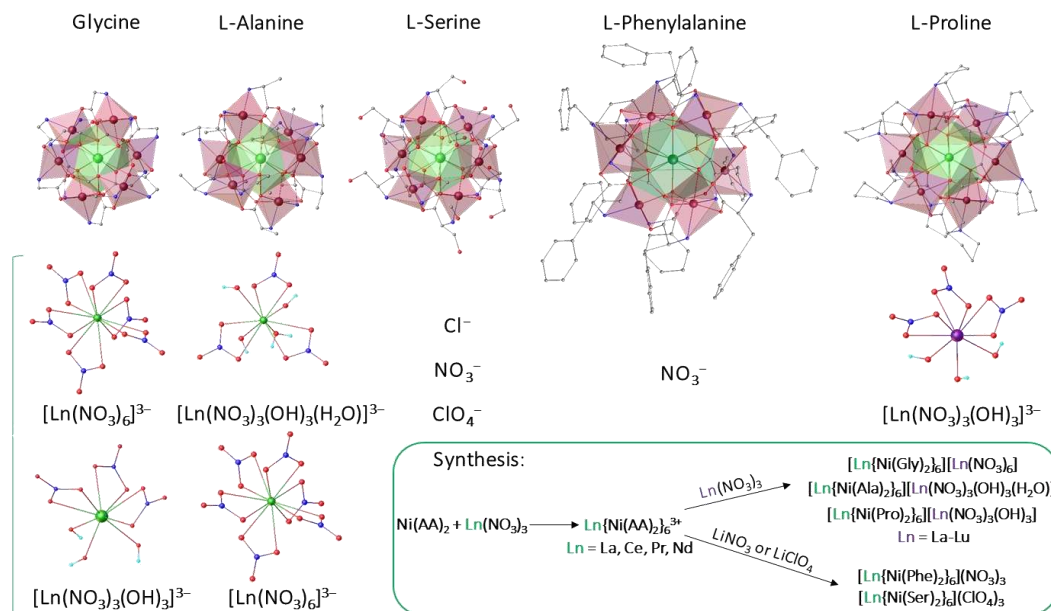


Рис. 1 Кристаллическая структура изучаемых комплексов с различными аминокислотами

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А.Н. Соболев^{1,2}, И.А. Стенина¹

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

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

sashas1997@yandex.ru

Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов благодаря своей безопасности, низкой степени деградации в ходе циклирования и относительно высокой теоретической емкости. В то же время низкие величины электронной и литиевой проводимости LTO приводят к резкому падению емкости в ходе циклирования при высоких скоростях заряда/разряда, что значительно ограничивает его применение в системах, требующих высокой пиковой мощности. В связи с этим целью данной работы являлась модификация титаната лития путем создания композитов с углеродом ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$) и исследование зависимости их разрядной мощности от размера частиц титаната лития.

Синтез титаната лития проводили с использованием золь-гель метода. Композиты $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ получали как методом *in situ*, используя в качестве прекурсора углеродного покрытия сахарозу, так и путем механического смешения титаната лития с сажей Timcal. Далее проводили механическую обработку в планетарной мельнице при скорости 200-800 об./мин. Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота; проведено их электрохимическое тестирование. С увеличением интенсивности помола в планетарной мельнице размер частиц титаната лития уменьшается, что более выражено для композитов с сажей Timcal. Повышение скорости помола до 600 об./мин и выше приводит к разложению титаната лития с образованием оксида титана (рутила) и, как следствие, к резкому падению электрохимической емкости композитов, несмотря на меньший по сравнению с исходным размер частиц. Электрохимические характеристики $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, полученных методом *in situ* материалов, оказались выше таковых композитов титаната лития с сажей. При низких плотностях тока (20 мА/г) разрядные емкости исходного композита и подвергнувшегося помолу при скорости 200, 400 и 600 об./мин составляют соответственно 159, 168, 166 и 146 мАч/г.

Степень деградации исследуемых композитов в ходе продолжительного циклирования не превышает 5-6%. Отмечено повышение коэффициента диффузии лития в подвергнутых помолу композитах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

СТАБИЛИЗАЦИЯ V(+4) В АНСАМБЛЯХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА-ВАНАДИЯ

Соболь А.Г.¹, Бойцова О.В.^{1,2}

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

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

alexander.g.sobol@gmail.com

Создание ориентированных структур позволяет усиливать различные функциональные свойства материалов, таких как магнитные, механические, оптические и пр. Также это является синтетическим приемом расширения границ устойчивости некоторых систем, например, системы TiO_2-VO_2 , которая интересна с точки зрения применения в фотокатализе, электротехнике и оптоэлектронике. Система TiO_2-VO_2 подробно изучена в виде тонких пленок, однако технологии синтеза пленочных материалов подразумевают точный контроль давления кислорода и использование качественных подложек. Интересным вариантом стабилизации может быть использование мезокристаллов анатаза – ориентированных структур, получаемых самосборкой наночастиц TiO_2 . Целью данной работы является изучение возможности получения мезокристаллов $Ti_{1-x}V_xO_2$, исследование их микроструктуры, состава и функциональных свойств.

Синтез мезокристаллов $Ti_{1-x}V_xO_2$ проводили в две стадии. На первой по разработанной методике получали прекурсор – мезокристаллы NH_4TiOF_3 [1]. Для этого в водном растворе смешивали $(NH_4)_2TiF_6$ и H_3BO_3 в молярном соотношении 1:2. В качестве стабилизирующей матрицы добавляли ПЭГ с массовым числом 2000. На второй стадии механическую смесь прекурсора и NH_4VO_3 с варьируемым соотношением реагентов подвергали термической обработке при 450 °С в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Полученные порошки были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов: РФА, РЭМ, РСМА, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопия.

Впервые показана возможность получения мезокристаллов твердого раствора $Ti_{1-x}V_xO_2$ с x до 0,25. Согласно данным РФА и КР-спектроскопии полученные частицы имеют структуру анатаза. При увеличении содержания ванадия в смеси прекурсоров после отжига образуется фаза V_2O_5 , при этом замещение титана ванадием приводит к изменению параметра c кристаллической решетки анатаза до предельного значения. По данным РЭМ, ПЭМ ВР и

картинам электронной дифракции мезокристаллы имеют форму восьмиугольных призм диаметром 3-4 мкм и толщиной 1 мкм и состоят из ориентированных прямоугольных нанопластин размером 20-70 нм. Введение ванадия в количестве 2 ат. % и более лишает образцы фотоактивности, однако допирование малым количеством позволяет ее увеличить. Наибольшая фотоактивность ($k \cdot 10^3 = 3,05 \text{ мин}^{-1}$) наблюдалась в мезокристаллах состава $\text{Ti}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_2$, что выше значения для недопированных частиц диоксида титана более чем в два раза.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 18-73-10212

[1] Boytsova O.V. et al. New insights into polymer mediated formation of anatase mesocrystal // CrystEngComm. 2017, №19, p. 3281-3287

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SnO_2 ЛЕГИРОВАННЫХ Sb ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ В ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Судаков А.А.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

sdkv978@gmail.com

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в современной фотовольтаике являются перовскитные солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических галогенидов свинца. В настоящий момент рекордный КПД солнечных элементов данного типа превышает 23%, при этом потенциальная стоимость их производства значительно ниже, чем у аналогов по эффективности. Сами солнечные элементы имеют слоистую структуру. И одним из ключевых их функциональных составляющих является электронпроводящий слой. До недавнего времени наиболее используемым электронпроводящим слоем являлись пленки TiO_2 . Однако в силу таких факторов, как фотоактивность TiO_2 и невозможность создания гибких модулей, на основе TiO_2 , требующего высокотемпературного синтеза, из-за температурного режима которого деградирует большинство пластичных субстратов, требуются новые альтернативные материалы. На текущий момент одной из самых перспективных альтернатив TiO_2 являются пленки SnO_2 обладающие высоким светопропусканием благодаря широкой запрещенной зоне ($>4\text{эВ}$) и маленькому коэффициенту отражения, высокой подвижностью электронов (до $240\text{ см}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{с})^{-1}$), химической инертностью, а также низкой температурной синтеза, в связи с чем на основе SnO_2 возможно создание гибких солнечных модулей [2].

На данном этапе работы были рассмотрены и опробованы несколько вариантов синтеза пленок SnO_2 , в частности спин-коатинг р-ра $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в этиловом спирте с последующим отжигом (SC), обработкой и химическое осаждение из разбавленного раствора $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbCl}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии меркаптоуксусной и соляной кислот с дальнейшей термической обработкой (CBD). Были получены однородные сплошные плёнки, морфология образцов соответствует типичной для используемых в перовскитных солнечных элементах электронпроводящих плёнок.

Были собраны элементы с архитектурой стекло/FTO/ETL/ $\text{Cs}_{0,05}\text{MA}_{0,2}\text{FA}_{0,75}\text{PbI}_3$ /Spiro-MeOTAD/Au, где ETL был получен следующими методами: FTO, TiO_2 , $\text{TiO}_2+\text{SC_SnO}_2$,

TiO₂+CBD_SnO₂, SC_SnO₂,SC(дважды)_SnO₂, CBD_SnO₂, SC+CBD_SnO₂, Наибольший средний КПД был получен в серии №6 и составил 16,5±0,6.

[1] Jeon N. J. et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells //Nature Energy. – 2018. – Т. 3. – №. 8. – С. 682.

[2] Xiong L. et al. Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells //Advanced Functional Materials. – 2018. – Т. 28. – №. 35. – С. 1802757.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С ФЕНАНТРОИМИДАЗОЛАМИ И β -ДИКЕТОНАМИ

Татарин С.В.^{1,2}, Билялова А.А.^{1,2}, Смирнов Д.Е.^{1,2}, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет,

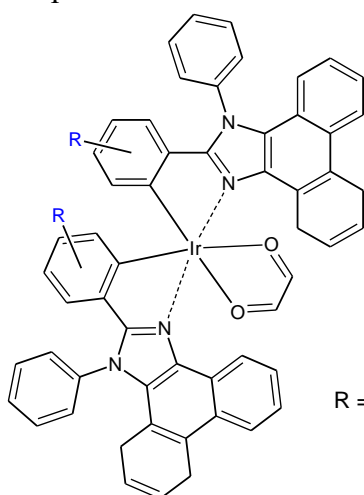
Лаборатория химии координационных соединений

² Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

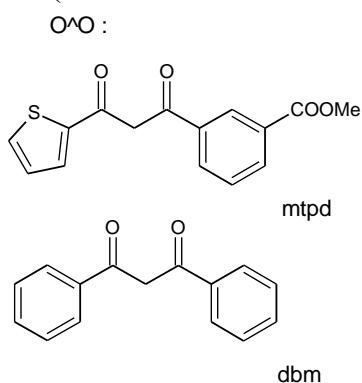
tatarin.sergei@yandex.ru

В настоящее время перспективным представляется использование циклометаллированных комплексов иридия (III) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако по сравнению с уже изученными в этом аспекте комплексами рутения (II) они обладают низкими молярными коэффициентами поглощения (МКП) в видимой части электромагнитного спектра, а также излишне высокими окислительно-восстановительными потенциалами (ОВП).

Ранее в нашей лаборатории уже были изучены комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенилфенантроимидазолами и было показано, что данные соединения могут быть использованы как фотосенсибилизаторы. В ходе исследования выяснили, что расширение сопряженной системы «антенных» (ответственных за поглощение солнечного света) лигандов



R = 4-Cl; -H; 4-OMe; 3,4-OMe



mtpd

dbm

приводит к увеличению МКП в видимой области спектра, а также к батохромному сдвигу максимумов поглощения. Помимо этого, замена «якорного» лиганда 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина на различные β -дикетоны привела к понижению ОВП комплексов.

В настоящей работе была предпринята попытка объединить преимущества предыдущих серий опытов, а также расширить класс изучаемых объектов. В связи с этим, целью настоящей работы являлся синтез и изучение комплексов иридия (III) с замещенными 1-фенил-2-(R-фенил)-фенантроимидазолами (R = H; 4-Cl; 4-O-CH₃; 3,4-O-CH₃) и β -дикетонами: дибензоилметаном (dbm) и 1-(3-метоксикарбонилфенил)-3-тиофенпропан-1,3-дионом (mtpd).

Практическая часть выполнялась в три этапа. На первом этапе были синтезированы и охарактеризованы «антенные» лиганды (L). Затем из IrCl_3 получали димерные нейтральные комплексы $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$, из которых синтезировали восемь новых ЦМК иридия (III) состава $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})]$ ($\text{O}^{\wedge}\text{O} = \text{dbm}, \text{mtpd}$).

Конечные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (^1H ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых получены кристаллы, изученные с помощью РСА.

В ходе работы выявлено [1], что введение в «антенный» лиганд атомов хлора в качестве заместителя повышает молярный коэффициент поглощения комплекса в ближней УФ области, а введение двух метокси-групп приводит к существенному батохромному сдвигу максимумов поглощения в диапазоне 350-450 нм. При этом для комплексов с mtpd батохромный сдвиг достигает максимальных значений. Все комплексы с β -дикетонами демонстрируют ОВП примерно на 0,5 В ниже аналогов с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином. По совокупности измеренных характеристик комплексы с mtpd превосходят иридиевые аналоги и могут быть рекомендованы для использования в качестве фотосенсибилизаторов в DSSC.

[1] A.A. Bilyalova, S.V. Tatarin, P. Kalle, D.E. Smirnov, I.S. Zharinova, Yu.M. Kiselev, V.D. Dolzhenko, and S.I. Bezzubov "Synthesis, Structure, Optical and Electrochemical Properties of Iridium(III) Complex with 2-Arhyphenantroimidazoles and Dibenzoylmethane," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 64 (2), 207-216 (2019).

СИНТЕЗ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕТРАФТОРИДОМ ЦЕРИЯ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Тонян И.Р., Бреховских М.Н.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

iton612@yandex.ru

Фторидные стекла – перспективные оптические материалы, так как они характеризуются гораздо более широкой областью пропускания в ИК-диапазоне (от 0,3 до 8 мкм), чем силикатные стекла [1]. Несмотря на большое количество стеклообразующих фторидных систем, значительная часть исследований проводится на стеклах системы ZrF_4 – BaF_2 – LaF_3 – AlF_3 – NaF (стекла получили название ZBLAN). Из-за склонности фторидов к пиролизу в спектрах пропускания стекол присутствует полоса поглощения иона гидроксила. Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств фторидных стекол ZBLAN и HBLAN, легированных тетрафторидом церия.

Синтез тетрафторида церия проводили путем фторирования трифторида церия дифторидом ксенона в никелевом автоклаве высокого давления при ступенчатом нагревании. Контроль полноты прохождения синтеза проводили методом РФА.

Синтез образцов стёкол составов $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3AlF_3 \cdot 2LaF_3 \cdot 17NaF$ и $58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$ массой навески 5 г проводили в тиглях из стеклоуглерода, в кварцевом реакторе при $1000^\circ C$, заполненном осушенным аргоном. Трифторид и тетрафторид церия в концентрации 1-4 мол.% вводились в шихту сверх 100 % от навески базового состава. Методом ДТА измерены характеристические температуры (стеклования, кристаллизации и плавления) и рассчитан критерий устойчивости ($\Delta t = t_x - t_g$) [2] синтезированных стекол, значения которого находятся в интервале $70-90^\circ C$.

В ИК спектрах пропускания образцов фторцирконатных и фторгафнатных стекол, полученных из коммерческих фторидов (Рис.1, кривая 1), присутствует широкая ассиметричная полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 3400-3450 \text{ см}^{-1}$ (3,0-2,9 мкм), отвечающая валентным колебаниям ОН-группы. Из рис. 1 видно, что легирование шихты тетрафторидом церия приводит к исчезновению полосы поглощения в области 2,9 мкм и появлению полосы поглощения иона Se^{3+} при $\lambda_{\text{макс}} = 4,23$ и $4,59$ мкм, обусловленные электронным переходом ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ [3]. Показано, что SeF_4 играет роль внутреннего фторагента, выделяющего фтор при $800^\circ C$.

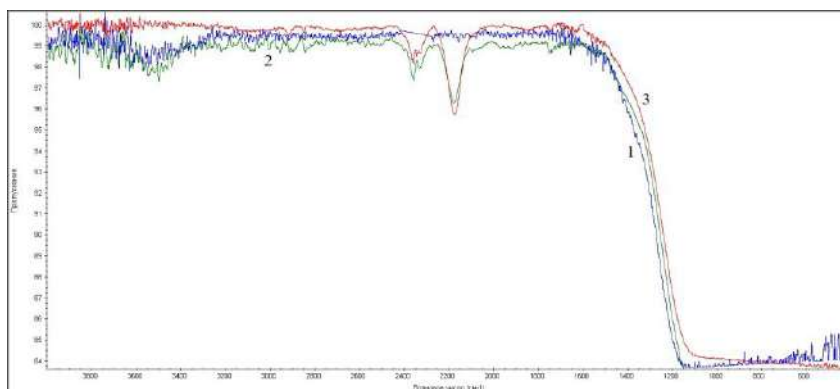


Рис.1. Спектры пропускания образцов гафнатных фторидных стекол состава $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ 1) стекло, полученное из коммерческих фторидов. 2) стекло, содержащее 4 мол.% CeF_3 . 3) стекло, содержащее 4 мол.% CeF_4 .

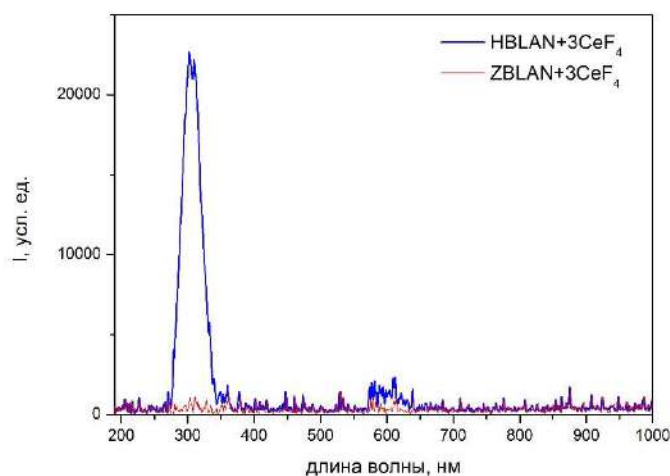


Рис.2. Спектры рентгенолюминесценции стекол ZBLAN ($58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$) + 3 мол.% CeF_4 и HBLAN ($58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$) + 3 мол. % CeF_4

Наличие люминесценции в стекле HBLAN вследствие излучательного перехода с уровня $5d$ на $4f$ указывает на более высокое положение зоны проводимости относительно Ce^{3+} у Hf^{4+} (более широкую запрещенную зону), чем у Zr^{4+} .

[1] *Harrington J.A.* Infrared Fiber Optics // OSA Handbook. 2001. V. 19. P. 211

[2] *Hruby A.* Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means DTA // Czech. J. Phys. 1972. V. B22. P. 1187.

[3] *H. Poignant.* Role of Impurities in Halide Glasses // Halide Glasses for Infrared Fiberoptics. 1987. Martinus Nijhoff Publishers. P. 35.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АМИНО- И ГИДРОКСОГРУППАМИ

Турьшев Е.С.^{1,2}, Кубасов А.С.²

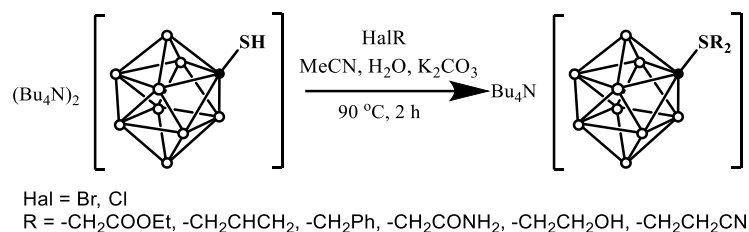
¹ Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

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

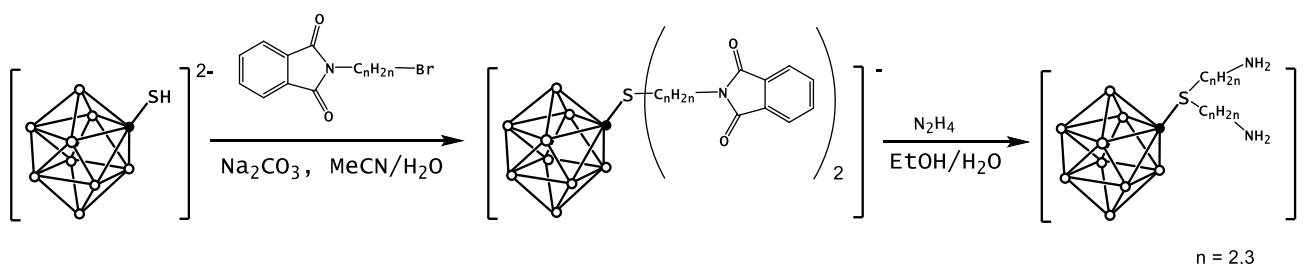
tyrishev@gmail.com

Бионеорганические системы, полученные на базе кластерных анионов бора, являются перспективными соединениями для бор-нейтронозахватной терапии. Наиболее актуальным вопросом в этом направлении является контролируемая направленная функционализация экзо-полиэдрических заместителей борного остова [1,2].

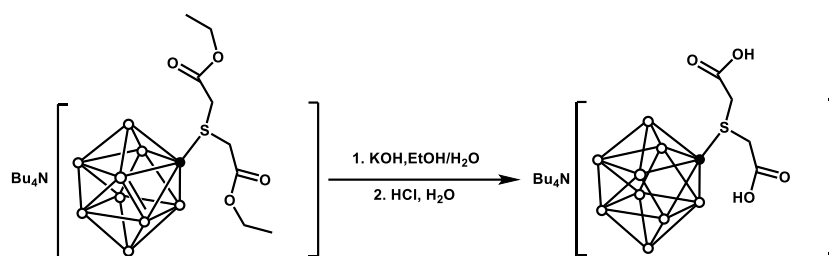
Модификация сульфанил-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ позволяет синтезировать производные с различными функциональными группами [2].



Образующейся сульфониевые производные обладают высокой устойчивостью, что позволяет проводить дальнейшую модификацию органического заместителя. Таким образом, были получены соединения, содержащие функциональные амино-группы, восстановлением соответствующих фталимидных производных:



Производные с карбоксильными функциональными группами могут быть получены щелочным гидролизом соответствующих сложных эфиров:



Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-33-00158

[1] A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorganica Chimica Acta*. **2018**, 477, 277-283.

[2] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Journal of Organometallic Chemistry*. **2017**, 828, 106-115.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Филиппова А.Д.^{1,2}, Румянцев А.А.², Баранчиков А.Е.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

arifilippova@yandex.ru

Триоксид вольфрама находит применение в различных областях науки и промышленности, используется для получения красителей, сенсоров и катализаторов [1]. Область применения материалов на основе наночастиц данного соединения зависит от их размера, площади поверхности и состава, в свою очередь определяемых выбором метода синтеза. Часто с целью получения порошкообразных материалов с заданными текстурными параметрами, размером и формой частиц используют синтез в присутствии органических модификаторов.

Целью работы является разработка методов получения триоксида вольфрама с заданными характеристиками – фазовым составом, морфологией частиц и оптоэлектронными свойствами.

В данной работе был проведен ряд стартовых синтезов в присутствии органических кислот при различных значениях pH растворов. В качестве исходных веществ использовали В-паравольфрамат аммония, лимонную и глутаминовую кислоту. Температура гидротермальных синтезов составляла 180°, продолжительность – 21 час, pH реакционной смеси задавали добавлением соляной кислоты (стартовое значение 1). В результате исследования методом рентгенофазового анализа определены условия формирования однофазных ($m\text{-WO}_3$) и двухфазных порошков ($m\text{-WO}_3$ и $o\text{-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$). Оптические свойства полученных образцов были изучены при помощи спектроскопии диффузного отражения. Значения ширины запрещенной зоны согласуются с литературными данными [1] и варьируются в диапазоне 2.78–2.88 эВ. Методом растровой электронной микроскопии была исследована морфология частиц. Показано формирование кристаллических частиц WO_3 размером 100–500 нм, морфология которых соответствует данным РФА.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 18-73-1050).

[1] H. Zheng, J. Zhen Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications// Adv. Funct. Mater. 2011. Т. 21. С. 2175-2196.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Фисенко Н.А.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

fisenkonk@yandex.ru

Тонкопленочные прозрачные электроды — это материалы, на основе которых создаются жидкокристаллические и сенсорные экраны, солнечные батареи, «умные» стекла, тонкопленочные фотоэлектрические устройства и многое другое. На сегодняшний день лучшие показатели среди тонкопленочных электродов демонстрирует оксид индия-олова (ИТО). Характеристики данного покрытия складываются из таких показателей, как его пропускная способность, удельное сопротивление, подвижность носителей, размер зёрен, а также кристаллическая структура. Все эти параметры зависят от метода получения материала, методики его нанесения, температуры отжига и пр. Чаще всего методы осаждения ИТО (пультверизация с последующим пиролизом, осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление) не дают возможности контролировать уровень легирования, предусматривают наличие дорогостоящего оборудования и пр. В данной работе рассматривается перспективный метод получения наноструктурированных материалов различного типа - золь-гель синтез, основанный на применении в качестве прекурсоров алкокси- β -дикетонатов металлов [1-5]. Таким образом, целью работы являлось получение тонкопленочных структур на основе ИТО на стеклянные и кварцевые подложки золь-гель методом и изучение их характеристик. Рассмотрено два вида нанесения плёнок: методом плоттерной печати, а также методом dip-coating.

Растворы алкоксиацетилацетонатов индия и олова были изучены с помощью ИК- и УФ-вид-спектрофотометрии, а также рефрактометрии. Полученные плёнки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ также исследовались спектральными методами, а их морфология изучена с помощью оптической, растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии; кристаллическая структура материалов исследована методом рентгенофазового анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-2432.2018.3.

- [1] *Simonenko N.P.* Production of 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
- [2] *Egorova T.L.* Liquid-Phase Sythesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2 - Y_2O_3 system // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P.1061.
- [3] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P.1505
- [4] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.
- [5] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ln-Ni И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ КАК ВОЗМОЖНЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ LnNiO₃

Хрущева А.В.^{1,2}, Гавриков А.В.¹, Илюхин А.Б.¹, Ефимов Н.Н.¹

¹ ИОНХ РАН, Москва, Россия

² НИТУ МИСиС, Москва, Россия

khralena@mail.ru

В настоящее время орторомбические (пр. гр. Pbnm) никелаты редкоземельных элементов, LnNiO₃, являются достаточно интенсивно исследуемым семейством сложных оксидов. Интерес исследователей к этим веществам связан с их ценными физико-химическими свойствами, обуславливающими реальную возможность их использования в качестве действующих компонентов различных функциональных материалов, в частности, для сенсоров газов [1], гетерогенных катализаторов различных газофазных реакций, например, риформинга метана [2] и т.д. Поэтому разработка простых, экспрессных и эффективных методов получения сколь возможно чистых образцов никелатов РЗЭ различной морфологии, безусловно, является актуальной задачей.

Ранее нами была показана возможность применения комплексов [ML_x][Ln(NO₃)₅(Y)] (M = Mn [3], Co [4]; L = MeCN, x=6; L=bpy/phen, x=3; Y = молекулы растворителей) в качестве простых и эффективных прекурсоров соответствующих сложных оксидов – манганитов и кобальтатов лантанидов, практически свободных от примесей. Поэтому дальнейшее исследование подобных комплексов как прекурсоров иных сложнооксидных систем является перспективным и практически важным направлением.

В настоящей работе впервые синтезированы 4 новых гетеролептических ионных соединения – [Ni(bpy)₃][La(NO₃)₅(MeCN)] (**1**), [Ni(phen)₃][La(NO₃)₅(MeCN)]·2MeCN (**2**), [Ni(bpy)₃][Pr(NO₃)₅(MeCN)] (**3**), [Ni(phen)₃][Pr(NO₃)₅(H₂O)]·2MeCN (**4**). Для всех полученных комплексов определены молекулярные и кристаллические структуры (РСА) и оптимизированы условия получения однофазных образцов. Кристаллические структуры соединений **1-4** (рис. 1) образованы комплексными катионами [NiL₃]²⁺ (L = bpy/phen) и анионами [Ln(NO₃)₅(Y)]²⁻ (Y = MeCN (**1-3**), H₂O (**4**)). Равномерное распределение катионов и анионов в структурах **1-4**, а также оптимальное соотношение атомов гетерометаллов, обуславливают принципиальную

возможность использования полученных соединений в качестве прекурсоров соответствующих LnNiO_3 .

В случае комплексов La эта возможность была подтверждена по результатам прецизионного исследования (ТГА, ДСК) твердофазного термолiza в различных условиях. Кроме того, было показано, что препаративный твердофазный термолiz **1** и **2** на воздухе приводит к образованию практически однофазных поликристаллических образцов LaNiO_3 . Проведено подробное изучение (ИК, СЭМ, РСМА) полученных образцов никелата лантана.

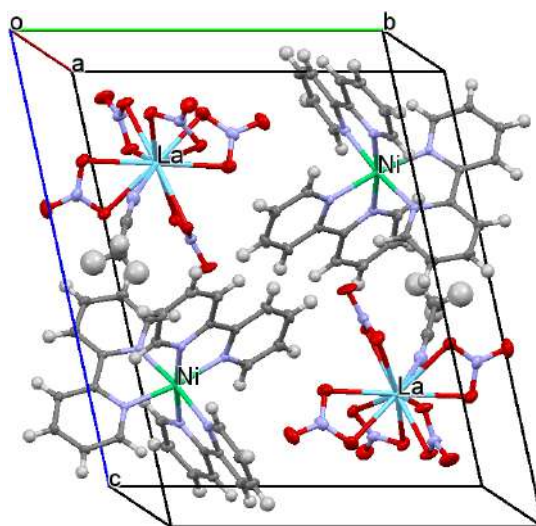


Рис. 1. Строение элементарной ячейки соединения **2**.

[1] Lu X., Xu T., Dong X. Preparation and characterization of LaNiO_3 A/F ratio-sensitive thin film by sol-gel process based on amorphous citrate precursors// Sens. Act. B. 2000. V. 67. 24.

[2] Rabelo-Neto R.C., Sales H.B.E., Inocêncio C.V.M., Varga E., Oszko A., Erdohegyi A., Noronha F.B., Mattos L.V. CO_2 reforming of methane over supported LaNiO_3 perovskite-type oxides// Appl. Cat. B. 2018. V. 221. P. 349.

[3] Gavrikov A., Koroteev P., Ilyukhin A., Efimov N., Kostopoulos A.K., Baranchikov A., Tyurin A., Kirdyankin D., Gavrichev K., Tuna F., Dobrokhotova Zh. New synthesis route for obtaining carbon-free hexagonal RE manganites via novel simple individual precursors. The interplay between magnetic and thermodynamic properties of hexagonal RMnO_3 (R = Ho–Yb, Y). Polyhedron. 2017. V. 122. P. 184.

[4] Хрущева А.В., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б. Исследование процесса получения поликристаллического SmCoO_3 через новые индивидуальные прекурсоры// Сборник тезисов XV Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”. Краснодар. 2018. С. 104.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда,
проект № 16-13-10407.*

ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ ТЕРБИЯ-ЕВРОПИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОМЕТРА

Целых Л.О., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В.

Лаборатория Химии Координационных Соединений,
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

lyuba.tselih@mail.ru

Разработка бесконтактных термометров является важной задачей в развитии биомедицинских исследований. Такие термометры позволяют проводить измерение температуры неинвазивно, то есть без воздействия на живые клетки игл или различных хирургических инструментов. Люминесцентная биовизуализация и термометрия играют немаловажную роль в развитии методов диагностики и терапии раковых заболеваний, где необходимы материалы с зависимостью регистрируемого сигнала от температуры в физиологическом диапазоне (35-45°C).

Материалы на основе лантанидов привлекают к себе большое внимание в этой области благодаря таким свойствам, как узкие эмиссионные полосы, большой стоксов сдвиг, длительные времена жизни, постоянство полос люминесценции и высокая фотостабильность. При этом уже существующие органические или гибридные материалы обладают низкой чувствительностью или трудно детектируемым сигналом.

Соотношение полос люминесценции ионов тербия и европия в гетерометаллических соединениях зависит от температуры [1]. Наночастицы фторидов тербия-европия, с одной стороны, имеют подходящую морфологию и обладают узким распределением по размеру и не являются токсичными, что обеспечивает равномерное распределение в цитоплазме клеток. С другой стороны, неорганические соединения обладают малоинтенсивной ионной люминесценцией, но благодаря поверхностному модифицированию фторидов можно увеличить яркость люминесценции ионов лантанидов за счёт большого поглощения и сенсбилизации ионов лантанидов.

В качестве основы для создания клеточного термометра были выбраны биметаллические фториды тербия-европия, поверхностно модифицированные органическим лигандом ($L@Tb_xEu_{1-x}F_3$, $L = bz^-$ - бензоат- и $trph^{2-}$ - терефталат- анион, $x = 0.0005, 0.001, 0.004$ и 0.01).

Немодифицированные и модифицированные фториды обладают узкими полосами люминесценции как иона Tb^{3+} , так и Eu^{3+} , однако при доле европия 0.01 эти соединения проявляют интенсивную люминесценцию преимущественно европия, а при уменьшении доли до 0.001 интенсивности люминесценции тербия и европия становятся сопоставимым, что позволяет использовать отношение интенсивностей двух металлов (LIR, 1), как параметр для расчета чувствительности (S, 2).

$$LIR = \frac{I(Tb)}{I(Eu)} \quad (1)$$

$$S = \frac{1}{LIR} \cdot \left| \frac{\partial LIR}{\partial T} \right| \quad (2)$$

Поверхностное модифицирование лигандом не влияет на соотношение полос люминесценции, лиганд не участвует в процессах, зависящих от температуры, так как его доля на поверхности частиц очень мала. Однако поверхностное модифицирование терефталат-анионом позволяет увеличить квантовый выход люминесценции в 10 раз.

Наибольшей чувствительностью обладает $tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$ и имеет линейно зависимую от температуры чувствительность как в области низких температур (77-293 К), так и в физиологическом диапазоне (305-330 К), что позволяет использовать такую систему в качестве термометра для живых клеток. Максимальное значение температурной чувствительности составляет $0.50\% \cdot K^{-1}$, а при температуре 313 К (40°C) чувствительность составляет $0.35\% \cdot K^{-1}$.

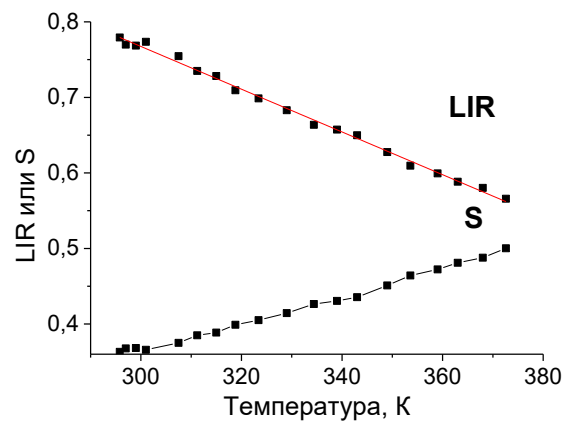


Рис. 1. Зависимости LIR и S от температуры для $tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$

Кроме того, $tph@Tb_{0.999}Eu_{0.001}F_3$ демонстрирует яркую ионную люминесценцию как тербия, так и европия внутри клеток.

КАТИОННООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Шагидуллина А.М., Юрова П.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

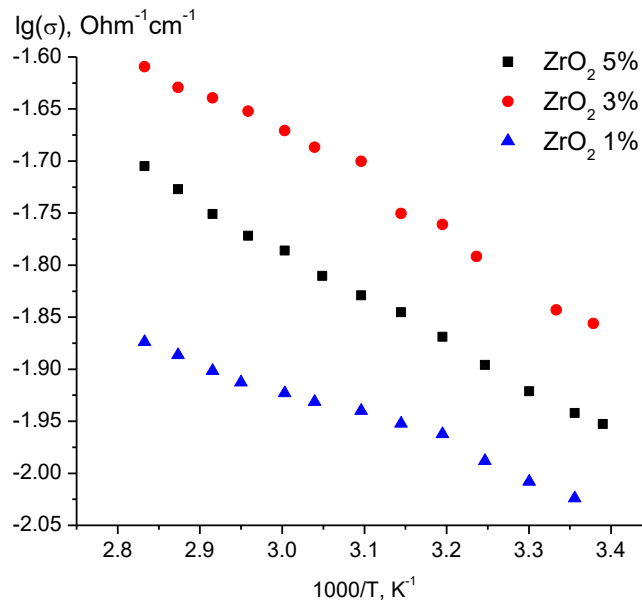
s.arina12@ya.ru

Водородные топливные элементы — экологически чистые перспективные источники энергии. Одним из типов топливных элементов являются топливные элементы, в которых в качестве твёрдого электролита используются протоннообменные мембраны. Для успешной работы топливного элемента мембраны должны обладать высокими проводимостью, селективностью транспорта протона и влагосодержанием при пониженных влажностях. Весьма популярным способом улучшения ионообменных свойств мембраны является её модификация, например, с помощью внедрения допантов.

Существует широкий спектр используемых для допирования мембран соединений. Среди них стоит отметить неорганические оксиды, в частности, оксид циркония, который обладает высокой степенью гидратации. Его введение в систему пор и каналов мембраны улучшает её ионообменные параметры [1]. Также известно, что содержащий на своей поверхности сульфо группы оксид циркония, внедрённый в мембрану, повышает её влагосодержание и увеличивает проводимость [2]. Нами было решено получить оксид циркония, поверхностно модифицированный пропил-сульфо группой, которая весьма близка по свойствам сульфо-группе, но обладает большим размером.

В предварительных экспериментах было определено оптимальное содержание оксида циркония в мембране. Для ряда образцов с различным содержанием оксида была измерена проводимость в диапазоне температур (рис.). Лучший по проводимости образец был выбран для дальнейшей модификации.

В ходе эксперимента был получен ряд образцов: образец сравнения, образец с 3% содержанием оксида циркония и образцы с 3% содержанием оксида циркония, на поверхности которого варьировалось мольная доля пропил-сульфогрупп.



Проводимость мембраны МФ-4СК, допированной различными массовыми долями оксида циркония.

Для полученных образцов были исследованы коэффициенты взаимной диффузии, диффузионная проницаемость, проводимость, влагосодержание, сорбционная обменная ёмкость. Показано, что введение оксида циркония, содержащего пропил-сульфо группы, в систему пор и каналов мембраны, приводит к улучшению ионообменных свойств мембраны, что позволяет говорить о перспективности использования таких материалов в качестве электролита топливного элемента.

- [1] *Nikhil H., Jalani Katherine Dunn, Ravindra Datta* // *Electrochimica Acta*, 51, 3, **2005**, 553-560
 [2] *Alessandra D'Epifanio, Barbara Mecheri, Maria Assunta Navarra, Jaime Farrington, Silvia Licocchia, F. Christoph Weise, and Steve Greenbaum* // *Chem. Mater*, 22, **2010**, 813–821

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$

Шайдуллин Р.Р.^{1,2}, Стенина И.А.¹

¹ Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

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

carbanod@mail.ru

В последнее время в качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов рассматривается титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), в первую очередь, из-за малого изменения объема элементарной ячейки в ходе циклирования и, как следствие, высокой стабильности. Кроме того, при его использовании минимальна вероятность образования литиевых дендритов, что обеспечивает долговечность и безопасность аккумулятора на его основе. С другой стороны, невысокие величины электронной и ионной проводимости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ограничивают его практическое применение. Создание композитов с проводящими материалами, в частности с углеродом, может привести к улучшению электрохимических свойств материала.

Целью данной работы являлись синтез и исследование электрохимических характеристик композитов на основе титаната лития и различных углеродных материалов – углеродных нанотрубок и наночешуек, в т.ч. гетерозамещенных.

Композиционные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ получали путем механического смешения, в т.ч. в шаровой мельнице, титаната лития, синтезированного с помощью гидротермального метода, и 5% соответствующих углеродных материалов. Композиты охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ, метода БЭТ, КР-спектроскопии. Показано, что помол в шаровой мельнице приводит к значительной деградации исследуемых материалов с разрушением структуры титаната лития, поэтому электрохимическое тестирование проводили только для композитов, полученных перетиранием в агатовой ступке. При малой скорости заряда/разряда (0,11С) разрядные емкости исследованных материалов приближаются к теоретической величине. Установлено, что введение углеродных нанотрубок или наночешуек приводит к значительному увеличению разрядной емкости полученных анодных материалов при высоких плотностях тока. Так, обратимые разрядные емкости композита с гетерозамещенными углеродными нанотрубками составили 168 и 97 мАч/г при скоростях разряда 0,11С и 37С

(соответствующие разрядные емкости немодифицированного титаната лития составляют 166 и 60 мАч/г). Деграция всех исследуемых материалов невелика и составляет менее 0,08% за цикл.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).*

ЭЛЕКТРОФИЛЬНО-ИНДУЦИРУЕМОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АНИОНЕ $[B_3H_8]^-$

Шуляк А.Т.¹, Бортников Е.О.², Селиванов Н.А.³, Быков А. Ю.³.

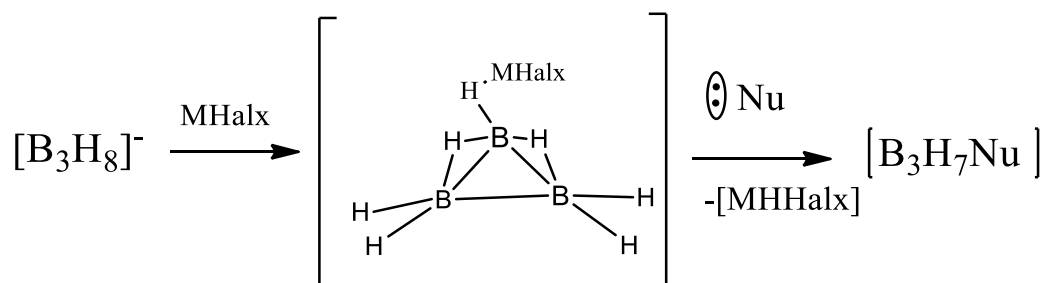
¹ Российский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

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

³ Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

shulachkaa@gmail.com

Анион $[B_3H_8]^-$, являясь наименьшим представителем бороводородов, обладающих ароматичностью, способен вступать в реакции нуклеофильного замещения. Исследования показывают, что в качестве индукторов этих реакций успешно выступают кислоты Льюиса, как в случае с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ [1]. Так, под действием хлоридов ртути $HgCl_2$ и Hg_2Cl_2 уже были получены монозамещенные аддукты $[B_3H_7N_3(CH_3)]$ [2], а взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с галогенидами Ti, W и Ge приводит к образованию $[B_3H_7TfHf][3]$:



Нами было получено нитрильное производное $[B_3H_7NCCH_3]$ с применением широкого ряда галогенидов металлов в качестве индукторов как в растворе ацетонитрила (избыток нуклеофила), так и в инертном растворителе – дихлорметане (стехиометрическое количество нуклеофила). В реакциях с избытком нуклеофила к замещению приводит использование в качестве индукторов галогенидов следующих металлов: Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV), Al, Cu(I), Fe(II), Cr(II), Zn, Sn(II), Ti(II), Pd(II), Mn(II). В случае галогенидов Ni(II), Pb(II), Ti(III) замещения не происходит. Это может быть связано с их крайне низкой растворимостью или низкой способностью к образованию гидридного комплекса-интермедиата. Стоит отметить, что избыток нуклеофила ни в одном случае не приводит к расщеплению триборанового фрагмента и образованию замещенного аддукта диборана.

Проведение подобных реакций в дихлорметане (в данном случае с AlCl_3 , ZrCl_4 , CoCl_2 и FeBr_2) также приводит к образованию монозамещенных аддуктов. Однако в случае CuCl производное не образуется даже спустя несколько дней после синтеза.

Все данные были подтверждены результатами ^{11}B ЯМР-спектроскопии.

[1] Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.

[2] Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts // Inorganica Chim. Acta. 1977. Vol. 24, № C. P. 191–194.

[3] Davis C.M., Hamilton G.A., Vincent P. Hydride Abstraction from the Octahydrotriborate Ion and Formation of Bridged Triborane(7)-Phosphane Complexes. № November 2014. P. 37–41.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИЯДЕРНОГО {Fe(III) – Ag(I)} КАРБОКСИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА – ПРИМЕР D-D ОРГАНИЗАЦИИ

Баравиков Д.Е.¹, Луценко И.А.²

¹ ГБОУ школа на Юго-Востоке имени Маршала В.И. Чуйкова

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

Благодаря своим уникальным свойствам: высоким степеням электро- и теплопроводности, отражательной способности, светочувствительности, стойкостью к окислению кислородом при обычных условиях серебро имеет очень широкий диапазон применения (электроника, электротехника, ювелирное дело, медицина, ракетостроение и т.д.). Большое количество серебра постоянно расходуется для производства серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторных батарей, обладающих очень высокой энергоплотностью и массовой энергоёмкостью и способных при малом внутреннем сопротивлении выдавать в нагрузку очень большие токи. Поэтому задача получения гетерометаллических {Ag-M^{s,d,f}} на сегодняшний день является актуальной.

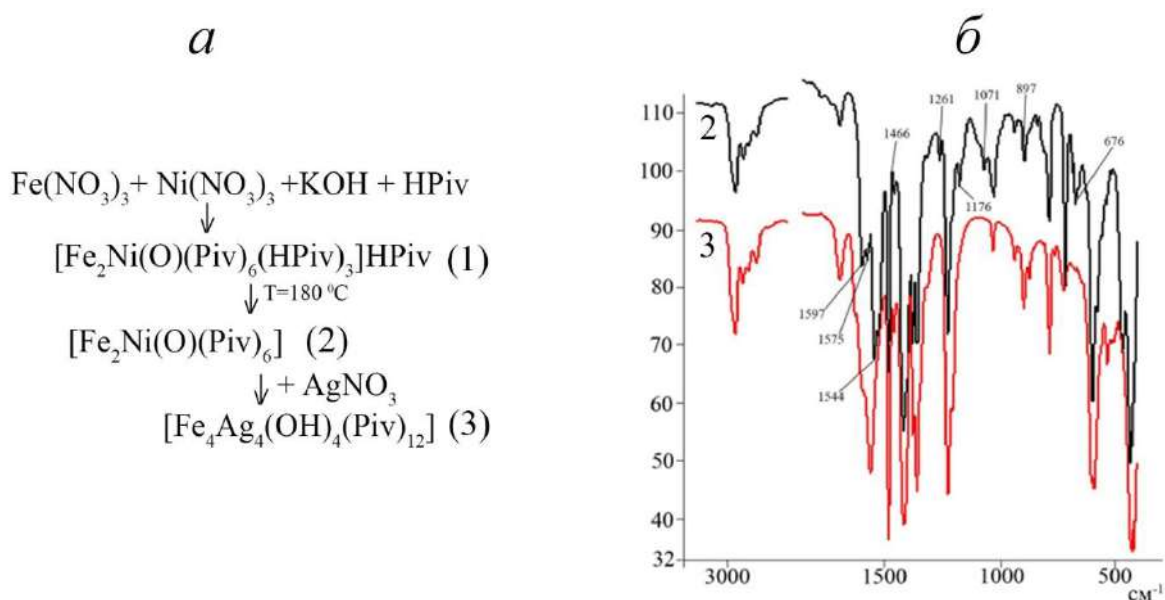


Рис. 1. (а) схема синтеза; (б) ИК-спектры соединений 2 и 3.

Синтез проводили в несколько этапов (Рис. 1). На первом – в результате ионнообменной реакции был получен базовый трехъядерный {Fe-Ni} пивалатный комплекс (1), который подвергли твердофазному термолизу с целью удаления терминальных молекул пивалиновой

кислоты. Далее, полученный термолизированный продукт (**2**) ввели в реакцию с AgNO_3 при кипячении в среде ТГФ (40 мин).

Структура полученного комплекса **3** была расшифрована методом РСА. Октаядерный комплекс является молекулярным. Металлооксидный фрагмент включает 4 атома железа(III) и 4 атома серебра(I), объединяющиеся через гидроксо-мостики (Рис. 2).

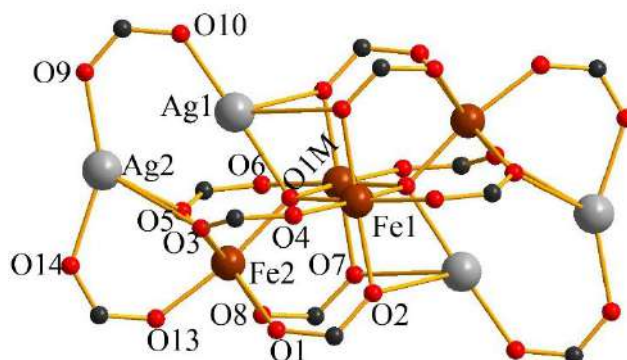


Рис. 2. Молекулярная структура $[\text{Fe}_4\text{Ag}_4(\text{OH})_4(\text{Piv})_{12}]$ (*tert*-Bu фрагменты удалены)

Атомы железа находятся в октаэдрическом, а серебро – в тетраэдрическом окружении ионов кислорода. 12 пивалатных остатков объединяют структуру в единое целое. Для изучения физико-химических свойств полученный комплекс будет исследован методами мессбауэровской спектроскопии, молярной магнитной восприимчивости и СТА.

СОЗДАНИЕ СЕНСОРНЫХ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТРАНСТВЕННО-РАСПРЕДЕЛЕННЫЕ ОДНОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ

Беляйкина Н.Г.

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»

belyaikinan@gmail.com

В настоящее время интенсивно развивается индустрия композиционных наноматериалов на основе полимеров, которые приобретают все большую актуальность в различных областях промышленного применения. Одним из перспективных направлений является создание композиционных полимерных материалов с внедренными проводящими наполнителями, такими как графен, углеродные нанотрубки (УНТ) и подобные углеродные наноструктуры. Применение углеродных нанотрубок при изготовлении композиционных материалов определяется их уникальными свойствами (механическими, электронными, оптическими) [1]. Проводящие композиты уже нашли применение в качестве проводящих красок, покрытий и красок [2-4]. Также все большую актуальность приобретают различные сенсорные устройства, в частности сенсорные датчики касания [5]. В данной работе рассмотрены подходы к одному из вариантов реализации подобного устройства на основе полимерных наноккомпозитов, содержащих УНТ, на основе распространенных промышленных полимеров.

Для создания активного слоя предлагаемого нами датчика необходимо было решить две задачи: 1 – синтезировать композит с необходимыми электрофизическими и эксплуатационными характеристиками; 2 – создать программную модель сенсорного датчика измерения положения координат прикосновения (т.е. алгоритм работы электронно-измерительной части датчика).

Принцип работы датчика основан на электроимпедансных измерениях. Основная идея измерения координаты прикосновения пальца к поверхности, заключалась в том, что в точке прикосновения к сенсорному элементу происходит изменение электрофизических характеристик. По динамике изменения координаты точки касания определяется необходимое действие электронно-логической части сенсорного датчика. Схематическое изображение сенсорного датчика представлено на рисунке 1.

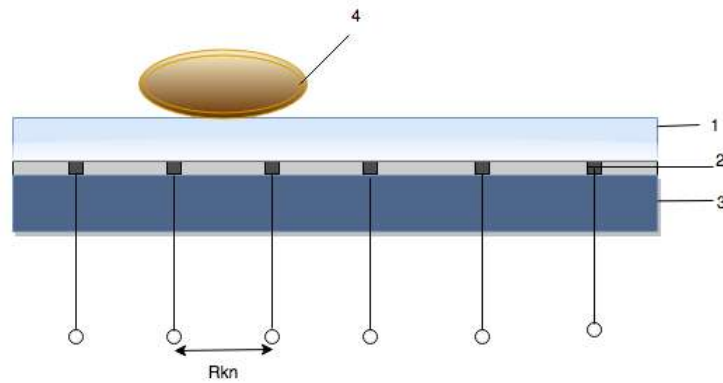


Рисунок 1 - Схема устройства датчика: 1) проводящий слой с нанотрубками; 2) электрические контакты; 3) подложка, на которую крепится датчик; 4) палец

Была создана программная модель, обеспечивающей работу датчика измерения положения координаты прикосновения пальца. Данная модель была сделана с помощью пакета программы National Instruments Labview [6].

В настоящей работе были синтезированы полимерные нанокомпозиты, содержащие пространственно-распределенные в матрице полимера одностенные углеродные нанотрубки. Были получены композиционные материалы полистирол/УНТ с содержанием УНТ 0,1-5 масс. %. Для равномерного распределения УНТ на первом этапе диспергировались с помощью ультразвука в толуоле в течение 1 ч. Затем добавлялся раствор ПС в толуоле (25 масс. %) с последующим УЗ-диспергированием в течении 1 ч. Полученный материал был нанесен на подложку из стеклотекстолита. Удельное сопротивление нанокомпозитов составило от 10^{16} (ПС) до 540 Ом·см (ПС /5 % УНТ).

[1] Углеродные наноматериалы, производство, свойства, применение. С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М.: Машиностроение. 2008. – 172 с.

[2] Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. Пособие /М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с., ил.

[3] Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. А. В. Елецкий, А. А. Книжник, Б. В. Потапкин. //Успехи физических наук. – 2015. – т. 185. № 3.

[4] Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

[5] С. Асмаков. Разнообразие сенсорных дисплеев. <https://compress.ru/article.aspx?id=21556>

[6] Магда Ю. С. LabVIEW: практический курс для инженеров и разработчиков. – М.: ДМК Пресс, 2012. – 208 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ (I) И СТРОНЦИЯ (II) ПРИРОДНЫМИ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Волков И.Н.¹, Карасева Я.Ю.², Жаркова В.О.², Лысакова Е.И.¹

¹Кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им К.А. Большакова. РГУ – МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

²Лаборатория по обращению с токсичными и радиоактивными отходами. ИФХЭ РАН

ershovajana@gmail.com

Значительной экологической проблемой современного мира является образование, накопление и утилизация радиоактивных и токсичных отходов, вследствие опасности их для человека и окружающей среды. Наилучшим и наиболее приемлемым путем хранения радиоактивных отходов является глубинное геологическое захоронение, так как геосфера стабильна и надежна как среда в течение длительного времени. Для обеспечения изоляции отходов на длительное время необходимо создание многобарьерной защитной системы, включающей различные сочетания инженерных и природных, геохимических барьеров. Глинистые материалы обладают низкой водопроницаемостью, значительной сорбционной способностью по отношению к поллютантам, и другими необходимыми качествами, что обуславливает их надежные изоляционные свойства. Наиболее используемыми являются каолиновые и бентонитовые глины, а также их смеси.

Для проведения экспериментов по изучению сорбции цезия и стронция были выбраны образы бентонитов месторождений 10-й Хутор (республика Хакассия) и Зырянское (Курганская область), а также образцы тугоплавкой глины Компановского месторождения.

Для сравнительной оценки емкостных свойств образцов глин была использована величина емкости катионного обмена (ЕКО), характеризующая способность породы к поглощению катионов за счет обменного механизма. Определение ЕКО проводили методом адсорбции медного комплекса триэтилтетрамина. Для вычисления ЕКО разница между оптической плотностью разбавленного раствора $[CuTrien]^{2+}$ и надосадочной жидкости образца переводилась в концентрации и соотносилась с массой абсолютно-сухого образца [1].

У глинистых минералов наблюдается сродство к катионам щелочных и щелочно-земельных элементов, которое возрастает в порядке уменьшения гидратированных ионных

радиусов. Для щелочных металлов $Cs^+ > K^+ > Na^+$. Таким образом, Cs(I) абсорбируется сильнее, чем K(I) и Na(I). Аналогично ведут себя и щелочноземельные металлы. Максимальное поглощение наблюдается у Sr(II). Он, кроме того, хемосорбируется глинами.

Целью конкретной работы является изучение сорбционных закономерностей цезия и стронция на глинистых материалах, с установлением времени достижения равновесия, обменной емкости по катионам цезия и стронция, а также определения механизма сорбции путем построения соответствующих изотерм, которые впоследствии будут описываться моделью Ленгмюра и/или Френдлиха.

Для изучения изотерм сорбции были приготовлены рабочие растворы с концентрациями 10^{-1} - 10^{-8} моль/л из децимолярных растворов нитрата цезия и стронция путем последовательного разбавления. Эксперименты были выполнены в статических условиях, что правомерно, учитывая низкие скорости фильтрации растворов через глинистые барьеры. Время контакта фаз составляло примерно 30 суток, до полного установления равновесия в сорбционных системах. По истечении времени выдержки, фазы разделяли методом декантирования, затем проводили измерение концентрации Cs(I) и Sr(II) в рабочем растворе после сорбции, в то время как твердая фаза (глинистый образец) была исследована методом селективного выщелачивания на формы нахождения Cs(I) и Sr(II).

[1] Meier L.P., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // *Clays and Clay Minerals*. Vol.47, №3, P.386-388, 1999.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРХЛОРИРОВАННОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ЕГО АММОНИЕВОГО ПРОИЗВОДНОГО

Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю.

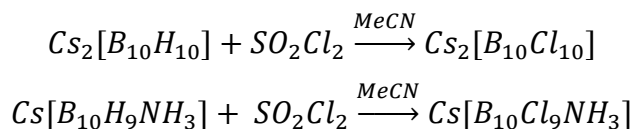
Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

golalekseival@mail.ru

Пергалогенированные кластерные анионы бора $[B_nX_n]^{2-}$ ($X=F, Cl, Br, I$) представляют собой интересный класс соединений, который также обладает рядом свойств, присущих всем кластерным анионам бора. Особо можно отметить низкую координирующую способность данного типа анионов. Благодаря этому, появляется возможность получать и изучать их соли с большим числом различных реакционноспособных катионов, таких как: $[C_{60}H]^+$ [1], $[Et_2Al]^+$ [2].

Основным методом получения перхлорированных кластерных анионов бора является пропускание газообразного хлора через водный раствор анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [3,4]. Однако, данный способ получения перхлорированных кластерных анионов бора является достаточно долгим и сложным. Кроме того, в процессе проведения синтеза процесс галогенирования проходит не полностью, что, в конечном счете, приводит к образованию смеси продуктов, как полностью галогенированных, так и частично полученных замещенных $[B_nH_1Cl_{n-1}]^{2-}$, $[B_nH_2Cl_{n-2}]^{2-}$.

В качестве хлорирующего агента нами было предложено использовать сульфурилхлорид SO_2Cl_2 . Реакции протекают по следующим схемам:



Получение перхлорированных кластерных анионов бора подтверждается данными ЯМР и ИК-спектроскопии.

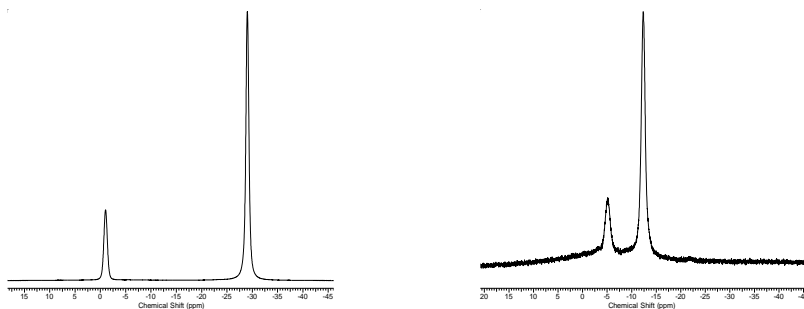


Рис. 1. ^{11}B ЯМР спектр $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ до и после реакции с SO_2Cl_2

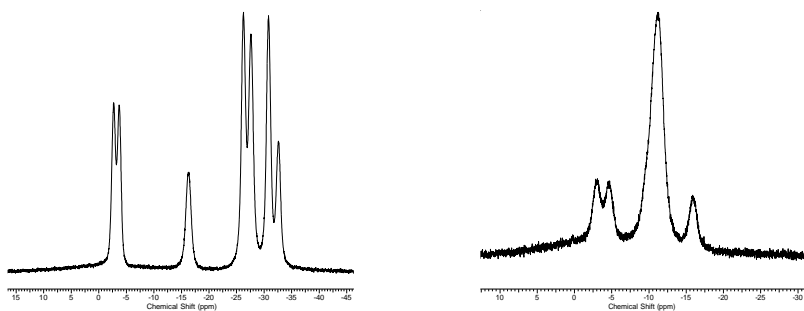


Рис. 2. ^{11}B ЯМР спектр $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$ до и после реакции с SO_2Cl_2

В спектрах ЯМР на ядрах ^{11}B для обоих соединений, наблюдается смещение всех сигналов в область слабого поля, что служит доказательством того, что в процессе реакции между борводородным анионом и сульфурилхлоридом все атомы водорода в кластере заместились на атомы хлора. Кроме того, в ИК-спектрах полученных продуктов не наблюдается наличие полосы в области $2500\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных колебаний В-Н.

Список литературы:

- [1] C. A. Reed, K. C. Kim, R. D. Bolskar and L. J. Mueller, *Science*, 2000, 289
- [2] K. C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long and A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 7662–7663
- [3] W.H. Knoth, H.C. Miller, J.C. Sauer, J.H. Balthis, Y.T. Chia, E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 159
- [4] Geis, V., Guttsche, K., Knapp, C., Scherer, H. & Uzun, R. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2009, 2687–2694

ПРИВИТЫЕ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, СТАБИЛЬНОСТЬ

Голубенко Д.В.

Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ РАН

golubenkodaniel@yandex.ru

Ионообменная мембрана представляет собой полупроницаемую для ионов определённого знака заряда плёнку, в состав которой входит полиэлектролит. Такие плёнки используют во многих мембранных процессах, например, электродиализе, электродеионизации, топливных элементах, диффузионном диализе. Радиационно-прививочная полимеризация мономеров на уже готовые полимерные плёнки является перспективным методом получения мембран, позволяющим максимально упростить этап формирования формы и тонко настраивать транспортные свойства мембран [1]. Ранее нами было показано [2] что вместо рентгеновского излучения для активации плёнки можно использовать более доступное УФ-излучение. Из полученных привитых сополимеров полистирола и УФ-активированного полиметилпентена нами были синтезированы катионообменные мембраны транспортные свойства которых оказались на уровне лучших ионообменных мембран, доступных на рынке [3]. Следующим важным этапом является получение анионообменных мембран, которые в большинстве мембранных процессах используются в паре с катионообменными.

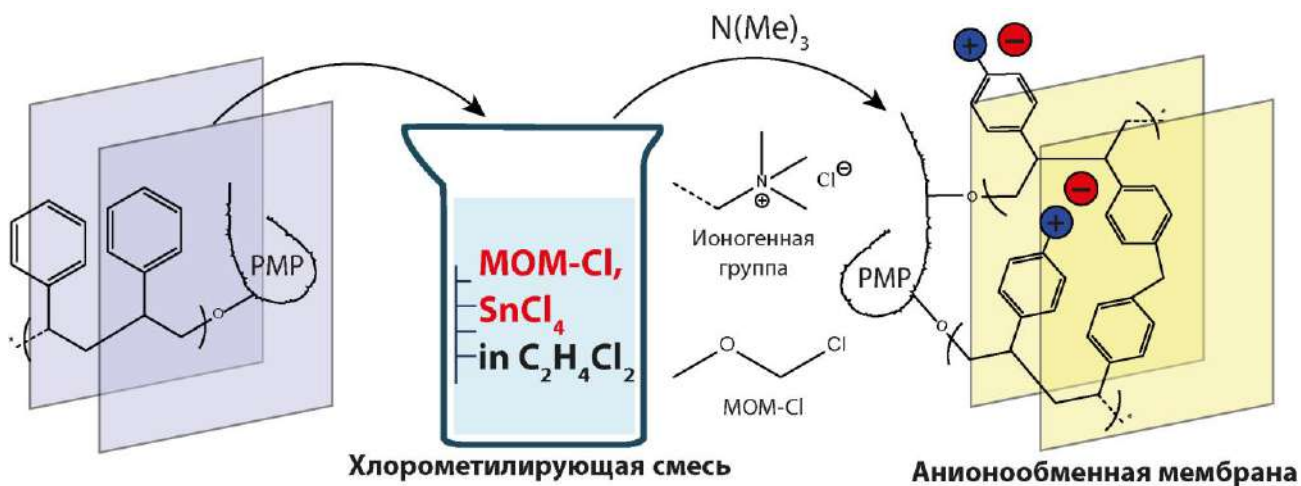


Рис. 1. Схема синтеза анионообменных мембран из привитого сополимера полистирола.

В данной работе мы рассмотрели возможность получения анионообменных мембран на основе привитых сополимеров стирола и УФ-окисленного полиметилпентена в два этапа (рис. 1). На первом, полистирол хлорометилировали с помощью хлорметилметилового эфира в присутствии кислоты Льюиса SnCl_4 . На втором получали четвертичные аммониевые функциональные группы обработкой хлорометилированного полимера триметиламином. Полученные таким образом анионообменные мембраны имеют ионную проводимость по хлорид иону в диапазоне 5-25 мСм/см и ионообменную ёмкость в диапазоне 1,3-2,9 ммоль/г. Оптимизирована стадия хлорометилирования полистирола: оптимальная концентрация хлорметилметилового эфира равна 25 объём.%, кислоты Льюиса – 1,3 объём.%, время обработки – 90 мин. Показано что полученные плёнки стабильны в условиях щелочной обработки.

*Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда
(проект № 17-79-30054).*

- [1] *Mahmoud Nasef M., Saidi H.* Preparation of crosslinked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films// *J. Memb. Sci.* 2003. V. 216. P. 27.
- [2] *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.* New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene// *Mendeleev. Commun.* 2017. V. 27. P. 572.
- [3] *Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene// *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 207. P. 329.

ПЕРОКСОГЕРМАНАТ АММОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ

Гришанов Д.А.,¹ Михайлов А.А.,^{1,2} Медведев А.Г.,^{1,2} Трипольская Т.А.,¹

Приходченко П.В.,¹ Лев О.²

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

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

grishanovdm@gmail.com

Неорганические пероксокомплексы германия до настоящего времени были представлены лишь тремя рентгеноструктурно охарактеризованными комплексами [1].

Нами впервые выделен кристаллический пероксогерманат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре из 5% водно-пероксидного раствора, комплекс охарактеризован методами РСА, РФА, КР-спектроскопии и термическим анализом. По данным РСА кристаллическая структура пероксогерманата аммония состоит из двух кристаллографически независимых гексаядерных пероксидсодержащих анионов $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]^{6-}$ (рис. 1), катионов аммония и молекул сольватированной воды.

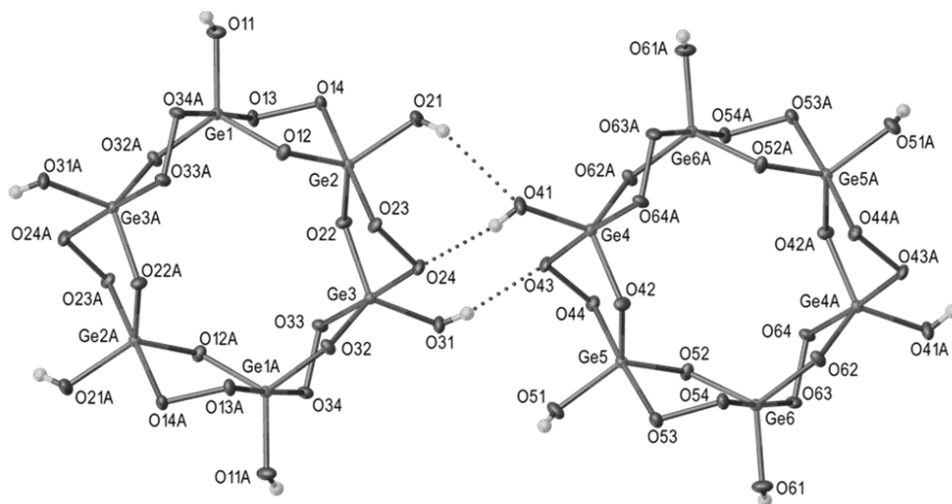


Рис. 1. Структура пероксогерманат-аниона $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]^{6-}$ в $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В данной работе нами разработан новый метод получения аморфного оксида германия(IV) с высоким выходом, который обладает высокой растворимостью в воде (более 100 г/л) и может быть использован как исходное соединение для получения других соединений германия (рис. 2) [2].

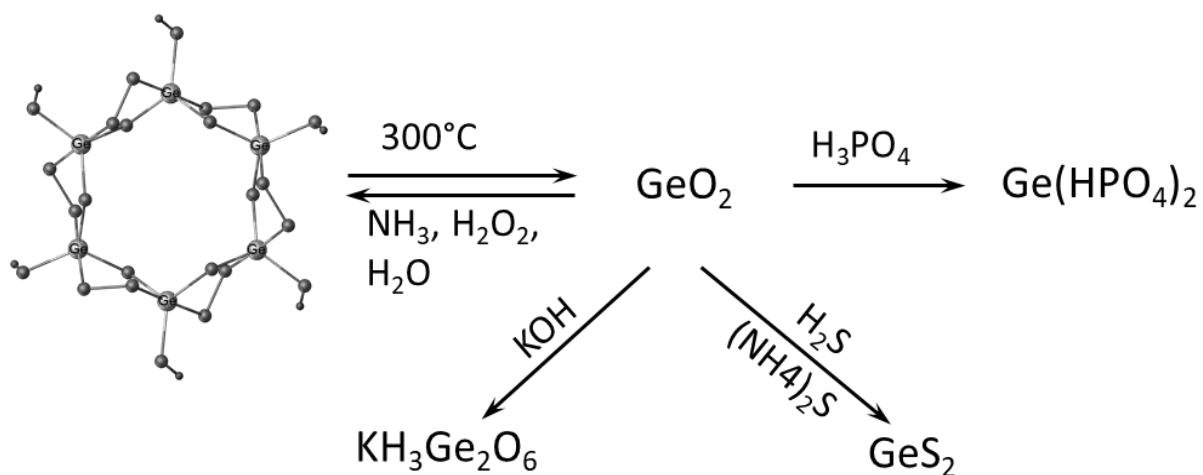


Рис. 2. Схема превращения аморфного диоксида германия

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

Работа выполнена при поддержке РФФИ (18-33-20211)

- [1] Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Vener M.V., Tripol'skaya T.A., Cohen S., Lev O., Prihodchenko P. V. *Inorganic Chemistry* 2015, **54**, 8058–8065.
- [2] Grishanov D.A., Churakov A.V., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Lev O., Prihodchenko P.V. *Inorganic Chemistry* 2019, **58**, 1905–1911.
- [3] Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Grishanov D.A., Yu D. Y.W., Gun J., Sladkevich S., Lev O., Prihodchenko P.V. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2017, **9**, 9152-9160.

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ефимова А.С., Захарова Н.В., Малков А.А., Малыгин А.А.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия

zakharova@lti-gti.ru

Одной из главных характеристик любого твердого тела является его поверхность. Возможность прогнозировать свойства поверхности твердых веществ для целенаправленного проведения процессов на ней и оптимального конструирования материалов с заданными свойствами является актуальной задачей. Проблема поверхности твердого вещества интересует представителей самых различных направлений современной науки и техники: в электронной отрасли - создание интегральных схем по планарной технологии; в химической промышленности – это гетерогенные катализаторы, сорбенты, защитные, декоративные покрытия; в резистивных сенсорах при адсорбции на поверхности молекул детектируемых газов и др. [1,2].

Одним из основных параметров, по которому можно исследовать поверхность и контролировать изменение ее характеристик в реальных процессах, являются кислотно-основные свойства, которые во многом определяют реакционную способность твердофазных материалов в тех или иных взаимодействиях с окружающей средой. Существует несколько различных методов исследования поверхностной кислотности твердых веществ (ионный обмен, потенциометрическое титрование, адсорбция газообразных реагентов, спектральные методы). К наиболее информативному методу, для количественного анализа твердой поверхности на содержание кислотно-основных центров с их дифференциацией по типу и силе, можно отнести - индикаторный метод, который основан на том, что адсорбируясь, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности (основности) его поверхности [3]. Функция распределения центров $q_{pK_a} = f(pK_a)$, характеризует спектр кислотно-основных центров в интервале pK_a от $-4,4$ до $14,2$ (где q_{pK_a} – содержание центров адсорбции, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора определенной кислотной силы (pK_a)). Льюисовские основные центры соответствуют интервалу pK_a от $-4,4$ до 0 , брэнстедовские кислотные и основные от 0 до $12,8$ и кислоты Льюиса от $14,2$ и выше.

Поскольку сорбционная способность твердого тела обусловлена наличием центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в процессе синтеза соеди-

нений важным является формирование поверхности с необходимой силой кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, которая позволяет прогнозировать реакционную способность материала. Данным методом, возможно, исследование образцов, как с высоко развитой поверхностью (сорбенты, катализаторы), так и твердофазные образцы в виде керамических пластин или стекла.

В работе представлены результаты оценки кислотно –основных центров на поверхности нитрида бора, оксида алюминия и кварцевого стекла. По результатам оценки исходного образца нитрида бора индикаторным методом было установлено присутствие на поверхности основных центров Льюиса и кислотных центров Бренстеда с $pK_a = -4,4; 2,5; 12,0$ и $12,8$, отвечающих функциональным N-H и В-ОН группам, способными принимать участие в процессе последующего синтеза. Анализируя данные по $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, присутствие на поверхности кислотно-основных центров Льюиса и кислотных центров Бренстеда $pK_a = -4,4; 2,5; 10,5$ и $14,2$. Гидратация льюисовских центров приводит к формированию на поверхности соответствующих бренстедовских центров в виде групп $\text{Al}^+ \text{-O}^-\text{H}$, Al-OH и $\text{Al-O}^-\text{H}^+$. Функция кислотности исходной поверхности H_0 составила 3,6. После проведения синтеза и с увеличением количества циклов обработки, происходит непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности и увеличение значения функции кислотности H_0 до 6,2. При необходимости выбора способов обработки поверхности стеклянных подложек, возможна оценка кислотно-основного состояния поверхности образцов до и после травления. Например, при обработке $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ преобладают центры в области кислот и оснований Льюиса, а при обработке $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$ в области Бренстеда.

В работе описана методика исследования кислотно-основных центров на поверхности твердофазных материалов и показана апробация применения индикаторного метода для оценки состояния поверхности твердых веществ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект 16.1798.2017/4.6)

- [1] Малыгин А.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания (обзор). Российские нанотехнологии, 2007. Т. 2. №№ 3-4. с. 87 - 100.
- [2] Mokrushin A.S., Simonenko E.P. Oxygen detection using nanostructured TiO_2 thin films obtained by the molecular layering method // Applied Surface Science. 2019. V.463. P.197-202.
- [3] Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. - Изд-во Лань, 2017.

КОНЬЮГАТЫ АМФИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ И КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ЯЧЕЕК

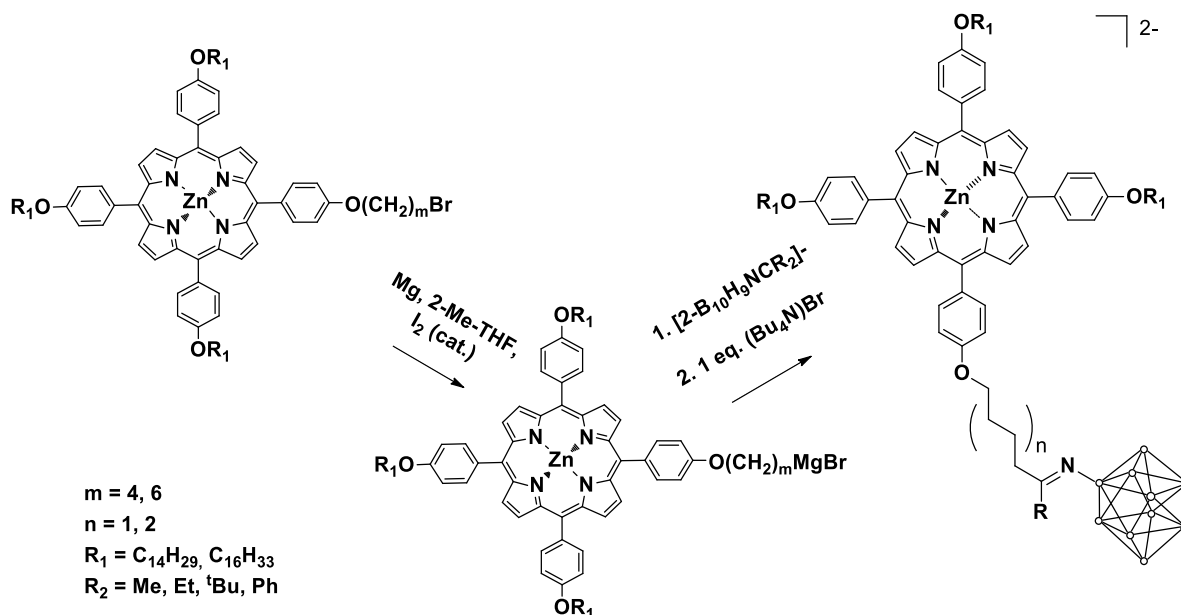
Жданов А.П.¹, Жданова К.А.², Ежов А.В.², Брагина Н.А.², Мионов А.Ф.², Жижин К.Ю.^{1,2},
Кузнецов Н.Т.¹

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

² Московский технологический университет (ИТХТ)

zhdanov@igic.ras.ru; zhdanova_k@mirea.ru

Работа посвящена созданию новых конъюгатов амфифильных порфиринов и кластерных анионов бора. Был предложен и оптимизирован метод синтеза борсодержащих иминов на основе реакции нуклеофильного присоединения к нитрильным производным клозо-декаборатного аниона советующих магнийорганических соединений. Последние генерировали *in situ* из металлокомплексов порфиринов с пентатной бромидной функцией.



Было обнаружено, что стереоселективно процесс нуклеофильного присоединения протекает в случае $R_2 = tBu, Ph$ с образованием продуктов с E-конфигурацией иминного заместителя клозо-декаборатного аниона. Это обусловлено, очевидно, стерическими факторами. В случае $R_2 = Me, Et$ наблюдается образование смеси стереоизомеров.

Синтезированные продукты охарактеризованы методами мультядерной ЯМР спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии.

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Загайнов И.В.

ИМЕТ РАН

igorscience@gmail.com

Наибольшее внимание уделяется разработке электролитов для СТ-ТОТЭ. Свойства электролита оказывают основное влияние на производительность топливного элемента, и он должен иметь следующие характеристики: высокая ионная проводимость ($>10^{-3}$ См/см) и низкая электронная проводимость; отличная термическая и химическая стабильность по отношению к среде и контактирующим электродным материалам; быть недорогим и экологически безопасным, и др. Поэтому предложена система Cu-Mn-Zr-Ce-O в качестве электролита для СТ-ТОТЭ.

Серия твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.1-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей церия, циркония, меди и марганца с последующим прокаливанием при температуре 500°C [1-2]. Проведена характеристика синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 10 нм. Потом системы прессовали, прокаливали и наносили платиновые электроды для измерения электропроводности. Образец с наименьшими значениями проводимости представляет собой систему без меди. Улучшение проводимости наблюдается после добавления меди. Максимальная проводимость была для образца $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ и составила $\sigma_{600^\circ\text{C}}=8 \cdot 10^{-3}$ См/см. Дальнейшее резкое снижение электропроводности связано с образованием фазы CuO. Известно, что цирконий является высокотемпературным стабилизатором решетки диоксида церия ($T > 700^\circ\text{C}$), что и продемонстрировано: образец без Zr показал более низкую электропроводность (~ 5 раз). Эти результаты показывают, что совместное легирование с оптимальным соотношением может улучшить проводимость электролитов на основе оксида церия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-73-10331.

- [1] I.V. Zagaunov, A.A. Konovalov, E.A. Koneva, Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions, *Lett. Mater.* 8 (2018) 135-139.
- [2] I.V. Zagaunov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, *Appl. Cat. B* 236 (2018) 171-175.

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ КИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ

Кирпаль Ю.Г., Юрова П.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

kirpal.iul@yandex.ru

Благодаря своим отличным физико-химическим свойствам оксид церия (IV) в нанодисперсном виде применяется в самых разнообразных сферах: как компонент абразивных составов, защитных покрытий, газовых датчиков обнаружения веществ низких концентраций, катализаторов, антисептических составов, буферных пленок при нанесении слоев сверхпроводников [1-6]. Со временем выясняются новые грани использования этого материала. Так, наночастицы оксида церия успешно используют как допант в ионообменных гомогенных мембранных материалах [7-9].

Предполагается, что модификация кислотными группами поверхности оксида позволит добиться большего увеличения ионообменных параметров по сравнению с допированием немодифицированным оксидом. Например, об этом позволяют говорить данные, полученные для модифицированных оксидов кремния и циркония [10-12].

В ходе работы путем гидролиза церийаммонийнитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и нитрата аммония $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с подщелачиванием среды аммиачным раствором были получены образцы оксида церия. После очистки оксиды были обработаны различными концентрациями растворов двух кислот - фосфорной H_3PO_4 и серной H_2SO_4 , а также кислой соли – гидросульфата натрия NaHSO_4 . Общая сводка образцов приведена в таблице.

Исходное вещество	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$			$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$					
	H_3PO_4	H_2SO_4	NaHSO_4	Без обраб.	H_3PO_4	H_2SO_4	NaHSO_4	Без обраб.	
0.5M		+	+			+	+		
0.2M	+	+	+		+	+	+		
1M	+				+				

Для подтверждения структур полученных образцов оксида были проведены ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ. Согласно данным ИК, большинство образцов содержит фосфо- или сульфо- группы (соответственно способу модификации). По данным

РФА образцы представляют собой оксид церия. Таким образом, можно сделать вывод о том, что полученные образцы имеют структуру «ядро в оболочке».

Помимо этого, была изучена сорбционная обменная емкость полученных образцов, т.к. этот параметр позволяет оценить количество привитых на поверхность кислотных групп, что является важным параметром допанта, внедряемого в мембрану.

Полученные результаты дают основание полагать, что оксид церия с модифицированной кислотными группами поверхностью — перспективный допант для катионообменных мембран.

Литература:

- [1] X. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, et al., *Science* 312, 1504 (2006).
- [2] M. A. Sainz, A. Duran, and J. M. Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* 121, 315 (1990).
- [3] N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, and N. Murayama, *Sensors Actuators B: Chem.* 113, 207 (2006).
- [4] *Catalysis by Ceria and Related Materials (Catalytic Science Series)*, Ed. by A. Trovarelli (World Scientific Publishing Company, Singapore, 2002).
- [5] Жолобак Н.М., Олевинская З.М., Спивак Н.Я., Щербаков А.Б., Иванов В.К., Усатенко А.В.// *Микробиол. журн.*, 2010, Т. 72, С. 42-46
- [6] Гольман Е.К., Разумов С.В., Тумаркин А.В.// *Письма в ЖТФ*, 1999, том 25, вып. 11, С. 47-51
- [7] Голубенко Д. В., Караванова Ю. А., Ярославцев А. Б.// *Известия Академии наук, серия химическая*, 2013, № 2, С. 391-394
- [8] Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К., Юрков Г.Ю., Михеев А.Г., Голубенко Д.В., Ярославцев А.Б.// *Российские нанотехнологии*, 2013, Т.8, №7–8, С. 31-35
- [9] Юрова П.А., Караванова Ю.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.// *Российские нанотехнологии*, 2016, Т.11, №11–12, С. 58-61
- [10] Lin Y.F., Yen C.Y., Ma C.C., Liao S.H., Lee C.H., Hsiao Y.H., Lin H.P. // *J. Power Sources*, 2007, V. 171, № 2, P. 388
- [11] Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.// *Ж. неорган. химии*, 2010, Т. 55, № 1, С. 16.
- [12] Михеев А. Г., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б.// *Мембр. и мембр. тех.*, 2013, том 3, № 2, С. 93

ЭКСПРЕССНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Костенко М.О.^{1,2}, Заходяева Ю.А.¹, Зиновьева И.В.¹, Покровский О.И.¹, Вошкин А.А.^{1,3,4}

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

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

³ МИРЕА – Российский технологический университет, Россия

⁴ Московский политехнический университет, Россия

kostenko@supercritical.ru

Водно-полимерные экстракционные системы с использованием дешёвых и экологически привлекательных полимерных компонентов, таких как полиэтиленгликоли (ПЭГ), являют собой привлекательную альтернативу традиционным органическим растворителям как с технологической, так и с экологической точек зрения [1-3]. Эти системы обладают примечательной гибкостью в управлении экстракционным процессом, позволяют осуществлять многократное концентрирование как неорганических, так и органических экстрактивных веществ из разбавленных водных растворов, характеризуются абсолютной химической безопасностью для человека и окружающей среды, могут быть относительно легко промасштабированы с лабораторного уровня до препаративного. Одним из актуальных направлений развития этого экстракционного метода является разработка способов постэкстракционной обработки с целью выделения целевых экстрактивных веществ из водно-полимерного раствора в чистом виде, а также регенерации полимера для его последующего повторного использования. Настоящая работа выполнена в рамках проекта, в котором исследуются возможности сверхкритических флюидных технологий для проведения такой постэкстракционной обработки. Для изучения применимости сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) для фракционирования водно-полимерных растворов органических веществ необходимо иметь набор вспомогательных физико-химических инструментов исследования многокомпонентных смесей при высоком давлении. В частности, для определения коэффициентов распределения в двухфазных экстракционных системах типа водно-полимерный раствор – СК-СО₂ необходимо иметь способы измерения концентрации различных компонентов, в том числе и полимерных, в сверхкритической фазе. В силу того, что СО₂ обладает растворяющей способностью только будучи в сжатом состоянии при высоком давлении и мгновенно теряет её при сбросе давления, искомый метод измерения предпочтительно должен допускать онлайн-совмещение с системой высокого давления.

Настоящая работа посвящена разработке способа качественного и количественного анализа низкомолекулярных ПЭГ методом сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). Выбор метода анализа обусловлен тем, что СФХ допускает онлайн-совмещение с системами высокого давления, поскольку сам метод также использует флюид при высоком давлении в качестве подвижной фазы. Это позволяет рассчитывать на возможность использования разрабатываемых методик для непосредственного онлайн-анализа содержания полимерных компонентов в сверхкритических фазах. Была разработана методика разделения гомологов ПЭГ методом СФХ на полярных силикагелевых сорбентах. Оптимизацию вели по типу сорбента, составу подвижной фазы, профилю градиента, а также по значениям выходного давления, температуры и скорости потока подвижной фазы. Детектирование вели с использованием одноквадрупольного масс-спектрометра с ионизацией методом электроспрея. Результирующая методика позволяет проводить элюирование компонентов ПЭГ 1500 с широким молекулярно-массовым распределением за время порядка 20 минут. Разделение аналогичной селективности с использованием методов высокоэффективной жидкостной или гель-проникающей хроматографии потребует как минимум в 2 раза большего времени. Пример хроматограммы ПЭГ, полученной с использованием разработанной методики, представлен на рис. 1.

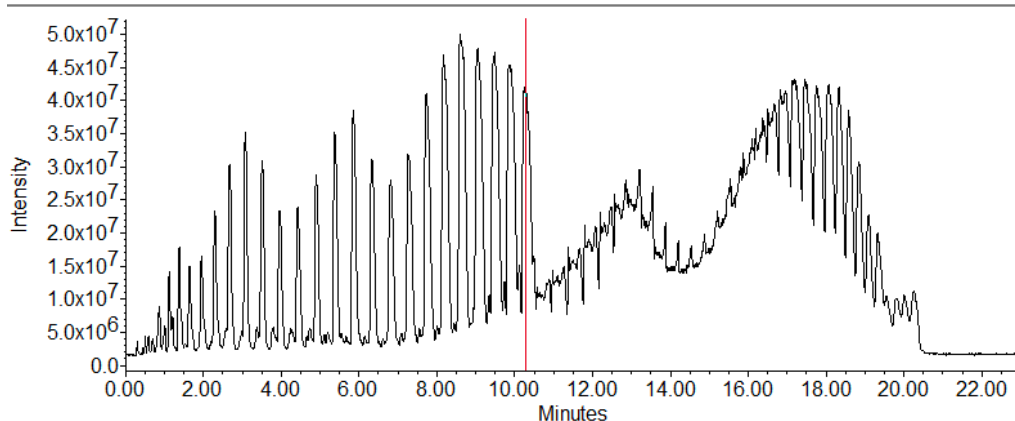


Рис. 1. Разделение ПЭГ 1500 методом СФХ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

- [1] Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M. Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol – sodium sulfate – water system // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V.52. №5. P. 890-893.
- [2] Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Извлечение монокарбоновых кислот из разбавленных водных растворов с использованием полиэтиленгликоля // *Химическая технология.* 2018. Т.19. №7. С. 303-307.
- [3] Pereira, J.F.B., Santos, V.C., Johansson, H.-O., Teixeira, J.A.C., Pessoa, A., Jr. A stable liquid–liquid extraction system for clavulanic acid using polymerbased aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 98. P. 441–450.

СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТА) ЦИНКА(II) СО СТЕРОИДНЫМИ ГОРМОНАМИ

Луканов М.М.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.¹, Антина Е.В.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

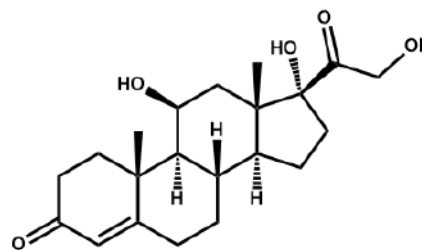
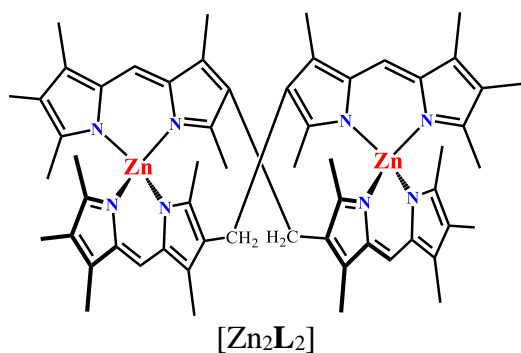
lukanov-9b@yandex.ru

Создание новых и совершенствование уже существующих методов диагностики различных заболеваний является важным направлением современной биомедицины. Применение молекулярных сенсоров для неинвазивной диагностики различных физиологических и патологических процессов обладает несравненными преимуществами перед инвазивными методами. В данной работе в качестве сенсорных молекул стероидов предложены бис(дипиррометенаты) цинка (II) состава $[Zn_2L_2]$, обладающие уникальными спектральными характеристиками. Одной из особенностей этих соединений является высокая чувствительность фотофизических свойств $[Zn_2L_2]$ к специфическим межмолекулярным взаимодействиям.

Особенности молекулярной структуры бис(дипиррометенатов) цинка(II) обеспечивают условия для реализации специфических донорно-акцепторных координационных взаимодействий и π -стекинга с гормонами с образованием супрамолекулярных комплексов. Быстрый и эффективный флуоресцентный отклик реакций супрамолекулярного комплексообразования $[Zn_2L_2]$ со стероидами природного и синтетического происхождения может быть положен в основу новых перспективных способов экспресс-детектирования микроколичеств гормонов, которые с учетом высокой разрешающей способности, скорости измерений и простоты интерпретации результатов флуориметрии будут обладать неоспоримыми преимуществами как для целей биомедицинской диагностики, так и для решения задач фундаментальной медицины.

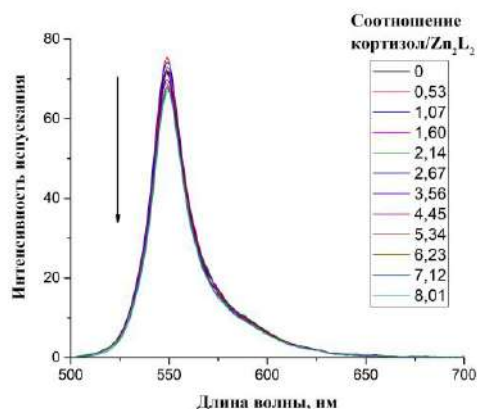
Кортизол (гидрокортизон, $C_{21}H_{28}O_5$) является классическим стероидом. Он регулирует углеводный обмен организма, а также принимает участие в развитии стрессовых ситуаций (учащается сердцебиение, повышается артериальное давление и т.п.).

В докладе обсуждаются результаты спектрофлуориметрического исследования бинарных систем на основе бис(дипиррометената) цинка(II) и кортизола.



Кортизол (гидрокортизон)

Мгновенный флуоресцентный отклик люминофора на присутствие кортизола демонстрируют результаты последовательного флуоресцентного титрования (Рис. 1) раствора $[Zn_2L_2]$ в бензоле ($c = 1,86 \cdot 10^{-6}$ моль/л) бензольным раствором кортизола, которое сопровождается понижением интенсивности полосы испускания. С учетом накопленных данных о сольватонных эффектах и других особенностях флуоресценции люминофоров этого класса, можно заключить, что тушение флуоресценции $[Zn_2L_2]$ связано с образованием супрамолекулярных структур состава $[Zn_2L_2(Cor)_n]$.

Рис. 1. Спектры испускания системы $[Zn_2L_2]$ –кортизол–бензол

В дальнейшем с целью определения состава и структуры супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2(Cor)_n]$, механизма их образования и механизма тушения флуоресценции геликатов в их составе планируется привлечь квантово-химический анализ (B3LYP-D3/Def2-SVP), хорошо зарекомендовавший себя на аналогичных системах $[Zn_2L_2(X)_n]$, где X – электронодонорные и ароматические соединения). Первые результаты исследования систем $[Zn_2L_2]$ –кортизол подтвердили перспективность развития нового направления сенсорики стероидных гормонов с использованием в качестве флуоресцентных сенсоров бис(дипиррометенатов) цинка(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-20218 мол_а_вед.

СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДА ЦИНКА С РАЗЛИЧНОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Мазитова Г.Т.¹, Буторова И.А.², Нечаева О.А.¹, Иванова Д.А.¹, Аршинова И.С.¹,
Киенская К.И.¹

¹ Кафедра коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева

² Кафедра технологии химико-фармацевтических и косметических средств
РХТУ им. Д.И. Менделеева

nechaeva.olya798@mail.ru

Оксид цинка является распространенным бактерицидным материалом и применяется при производстве антибактериальной и лечебной косметики, в фармацевтических препаратах. Однако зависимость его биологической активности от формы и размеров частиц практически не исследована. Целью данной работы являлось получение дисперсий ZnO с различной формой частиц, изучение их коллоидно-химических свойств и антибактериальной активности.

Гидрозолей оксида цинка с частицами клиновидной формы получали методом гидролиза б-водного нитрата цинка в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, стержнеобразной формы – методом осаждения соли с помощью уротропина ГМТА [1]. Форму наночастиц (рис. 1) определяли методом сканирующей электронной микроскопии, размер частиц и значение дзета-потенциала – методом динамического рассеяния света на анализаторе Photocor Compact-Z. Антимикробную активность наночастиц оксида цинка оценивали по активности роста санитарно-показательных микроорганизмов методом диффузии в агар.

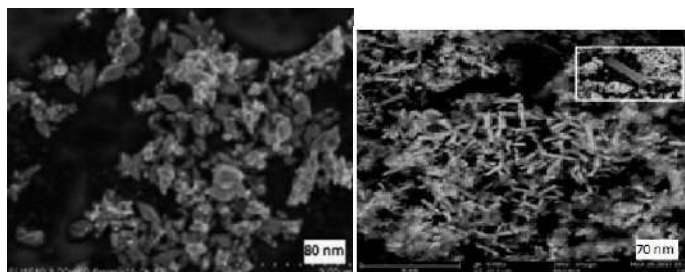


Рис. 1. СЭМ-изображения высокодисперсных частиц ZnO: а) клиновидной формы; б) стержнеобразной формы

Основные коллоидно-химические свойства и результаты по антибактериальной активности частиц представлены в таблице. 1.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства и антибактериальная активность гидрозолей ZnO различной формы частиц

Форма частиц гидрозолей ZnO	Коллоидно-химические свойства				Антибактериальная активность (Размер зоны ингибирования тест-организмов)				
	Масс. конц. ZnO, %	pH	Размер частиц d, нм	ζ-потенциал, мВ	St. aureus	Ps. aeruginosa	E. coli	B. subtilis	C. albicans
Клиновидная	0,030	7,2	60-70	9	-	-	-	10	-
Стержнеобразная	0,015	7,3	50-60	2-3	15-20мм	-	-	10-11мм	-

Полученные гидрозоли стабилизировали катионными поверхностно-активными веществами: цис-ди-н-бутил-(2-(5-хлор-2-гидроксифенил)-2 фенилвинил)-фенилфосфонийхлорида (ПАВ 1) и 1,2-этилен-бис-(N,N-диметилкарбдецилоксиметил) аммония дихлорида (ПАВ 2) [2, 3]. Для стабилизации использовали водные растворы ПАВ с концентрацией 0,36 ммоль/л. Известно, что многие ПАВ сами обладают антимикробной активностью. В связи с этим была проверена антимикробная активность водных растворов ПАВ 1 и ПАВ 2, которые были использованы для стабилизации нанодисперсий оксида цинка, а также сами стабилизированные системы (таблица 2).

Таблица 2. Размер зоны ингибирования тест-организмов с гидрозолями частиц оксида цинка, стабилизированные растворами ПАВ.

Форма частиц гидрозолей ZnO	Тест-организмы				
	St. aureus	Ps. aeruginosa	E. coli	B. subtilis	C. albicans
Клиновидная	-	-	-	10	-
Стержнеобразная	15-20мм	-	-	10-11мм	-
Клиновидная+ПАВ1	-	-	-	10-15 мм	-
Клиновидная+ПАВ2	-	-	-	15-20 мм	-
Стержнеобразная+ПАВ1	-	-	-	-	-
Стержнеобразная+ПАВ2	7-10 мм	10-12 мм	-	10-20мм	-

[1] Кузовкова А.А. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида цинка. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. РХТУ им. Менделеева.–М., 2013.–136с.

[2] Tatarinov D.A., Kuznetsov D.M., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Strobykina A.S., Mukhitova F.K., Polyancev F.M., Mironov V.F. Synthesis of 2-(2-hydroxyaryl)alkenylphosphonium salts from phosphine oxides via ring-closing ring-opening approach and their antimicrobial evaluation // Tetrahedron. 2016. Vol. 72. P.8493–8501.

[3] Кнунянц. И.Л., Вонский Е.В., Гусев А.А., Жаворонков Н.М. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 788с.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ SnI_2

Мастрюков М.В.

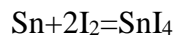
Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

volkodav007@yandex.ru

Дийодид олова является перспективным материалом для различных областей электроники и оптики [1,2]. В последнее время требуется SnI_2 особой чистоты. Однако технологические методы синтеза и глубокой очистки практически отсутствуют.

Цель работы - разработка физико-химических основ синтеза и глубокой очистки SnI_2 от примесей методом высокотемпературной ректификации с получением образцов квалификации 99,999 масс. %.

Изучены три метода синтеза SnI_2 : взаимодействие олова с йодоводородной кислотой, осаждением водой и последующей сушкой; синтез при атмосферном давлении из элементов:



и синтез в статическом вакууме в трехсекционной ампуле (Рис.1). Полученные образцы SnI_2 очищены методом высокотемпературной ректификации на тарельчатой колонне из ос.ч. кварца. Ректификационная колонна цельнопаянная; скорость отбора регулировалась с помощью игольчатого вентиля. Отбор проб проводился в сухом боксе в атмосфере N_2 , и пробы подвергались дальнейшему анализу.

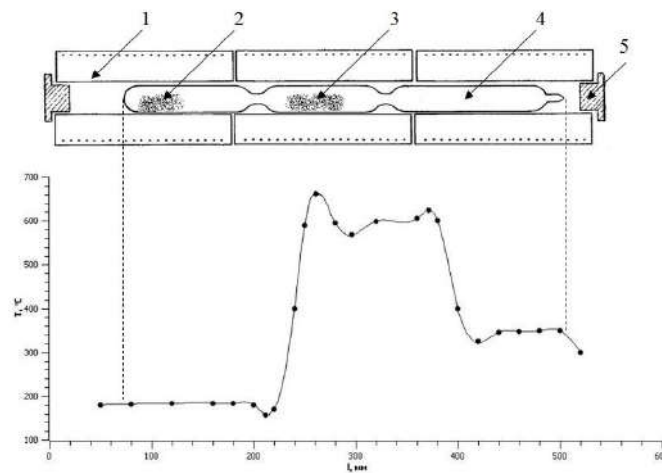


Рис.1. Трехсекционная ампула для синтеза SnI_2 и ее температурный профиль
1- печь сопротивления, 2-йод, 3- олово, 4-зона сублимации,5- теплоизоляция

Рентгенограммы образцов были получены при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE). Данные дифракции были собраны в диапазоне 2θ от 12° до 72° с шагом 0.01° , время накопления 0.3 с/шаг.

Примесный состав определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo).

Коэффициенты разделения для системы жидкость—пар на основе SnI₂ определяли методом равновесной перегонки в ампуле (Табл.1).

Таблица 1. Коэффициенты равновесного разделения жидкость-пар растворов на основе SnI₂

Примесь	AlI ₃	PbI ₂	CuI	FeI ₂
T _{пл.}	188,3	412	605	592
Концентрация, масс. %.	0,15	0,20	0,15	0,10
$\alpha_{\text{экс.}}$	0,34 \pm 0,01	0,68 \pm 0,01	0,76 \pm 0,01	0,2 \pm 0,01

Показана возможность получения иодида олова (II) высокой чистоты с помощью высокотемпературной ректификации. Подобрано оборудование и определены режимы ректификации. Определены коэффициенты распределения трудноочищаемых примесей: Al, Pb, Cu, Fe.

[1] Chen Z., Yu C., Shum K., Wang J. J., Pfenninger W., Vockic N., Midgley J., Kenney J. T. Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI₃ thin films: Determination of exciton binding energy // Journal of Luminescence. 2012. V. 132. No. 2. P. 345-349 doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.006

[2] Wang N., Zhou Y., Ju M. G., Garces H. F., Ding T., Pang S., Zeng X. C., Padture N. P., Sun W. X. Heterojunction-Depleted Lead-Free Perovskite Solar Cells with Coarse-Grained B- γ -CsSnI₃ Thin Films // Advanced Energy Materials. 2016. V. 6. No. 24. – P. 1601130 doi.org/10.1002/aenm.201601130

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) И f-ЭЛЕМЕНТОВ

Мишенина А.А.¹, Луценко И.А.²

¹ ГБОУ школа на Юго-Востоке имени Маршала В.И.Чуйкова

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

Гетерометаллические 3d-4f комплексы в настоящее время представляют интерес в связи с реализацией и изучением различных физико-химических свойств, например, направленных на понимание магнитных взаимодействий. В частности, комплексы с лантаноидами сочетают нетривиальное магнитное поведение с люминесценцией. Широк спектр их применения: являются важными компонентами для создания функциональных и многофункциональных материалов (например, светоизлучающие диоды), проявляют каталитическую активность при каталитическом разложении красителей при окислении воды. Кроме того, лантаниды активно используют в медицинской практике, например, онкологии – радиоактивные изотопы применяются при диагностике и лечении опухолей ЖКТ. Поэтому, разработка методов и подходов к синтезу 3d-4f комплексов, обладающих определенными физико-химическими свойствами, представляет собой актуальную задачу.

В представляемой работе разработана методика синтеза для пивалатных $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ln}\}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**1**), Yb (**2**)) комплексов с 1,10-phen. В основе метода лежит «блочное» взаимодействие между пивалатными комплексами Fe(III) и Eu(III) / Yb(III) в сочетании с донорным основанием. Составы и строение выделенных соединений охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа. По данным рентгеноструктурных исследований оба комплекса молекулярные (рис. 1).

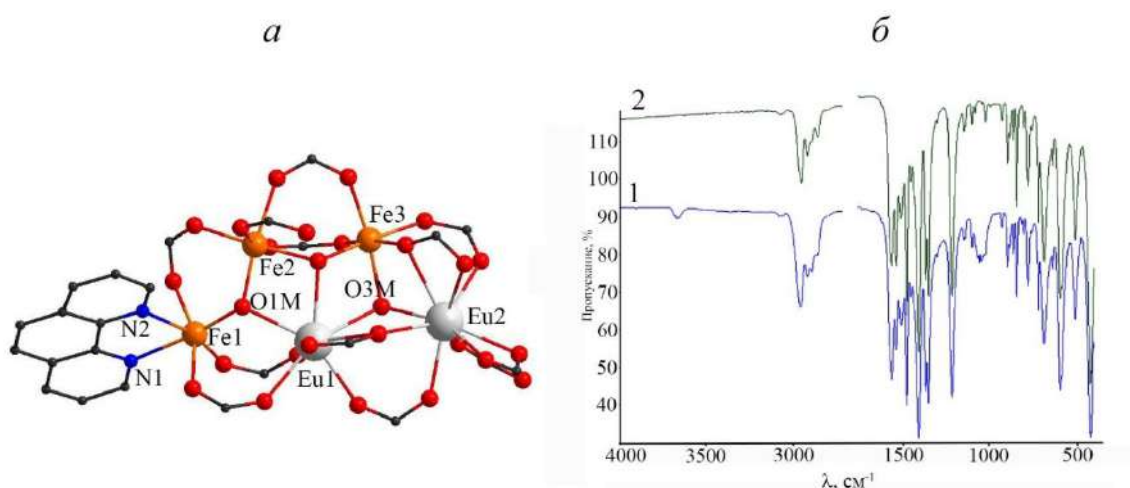


Рис. 1. (а) Молекулярная структура **1**; ИК-спектры соединений **1** и **2** (б).

Металлооксидный фрагмент комплекса **1** $[\text{Fe}_3\text{Eu}_2(\text{O})(\text{OH})_2(\text{Piv})_{11}(\text{HPiv})(1,10\text{-phen})]$ представляет пентаядерный металлоостов, который включает три иона Fe^{III} и два иона Eu^{III} , связанных между собой оксо-, гидроксо- и карбоксилатными группами; молекула 1,10-фенантролина хелатно связана с атомом железа(III). Для полученных соединений будут определены магнитные характеристики и термические свойства.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛООСТОВА БИ- И ПЕНТАЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛА

*Никифоров А.А.¹, Блинов Д.О.¹, Дубров Е.Н.¹, Гуржий В.В.³, Еремин А.В.², Панина Н.С.¹,
Беляев А.Н.¹*

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

² СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург

³ Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург

anikiforov71@gmail.com

Впервые биядерные аквамастиковые карбоксилатные комплексы никеля(II) были синтезированы и структурно описаны группой Турпинена в 70-годах XX-века [1]. В 80-х годах структурно охарактеризованы карбоксилатные комплексы никеля с остовом типа «китайского фонарика» [2]. Позднее среди публикаций, посвященных структурным исследованиям би- и полиядерных комплексов никеля, появились работы, направленные на установление взаимных переходов между формами комплексов и факторов, определяющих их устойчивость. Однако со временем выросло число исследований, в которых в условиях синтеза, характерных для получения биядерных комплексов, были получены трёх- или более высокоядерные системы. На настоящий момент в литературе нет установленных обобщенных и систематизированных закономерностей, определяющих структурный мотив образующихся комплексов в зависимости от условий синтеза и природы лигандов.

В настоящей работе синтезирована серия би- и пентаядерных комплексов никеля: $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{PyPz})_2]$ (**I**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{dmpzH})_4]$ (**II**), $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{dmpzH})_4](\text{PhCO}_2)$ (**III**), $[\text{Ni}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_8(\text{PyPz})_4]$ (**IV**) (рис. 1) (PyPz - 2-(5-метил-1Н-пиразол-3-ил)пиридин, dmpzH - 2,5-диметилпиразол) и методами квантово-химического моделирования предложены вероятные пути формирования остовов координационных соединений.

Соединение **I** было получено реакцией исходного соединения $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4]$ [3] и PyPz в ацетонитриле. Комплексы **II-IV** синтезированы взаимодействием синтетического хельерита $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ со стехиометрическим количеством карбоновой кислоты в ацетонитриле (**II**) или метаноле (**III-**

IV) с dmpzH или PyPz лигандами, соответственно. Все соединения охарактеризованы элементарным и структурным анализом, ИК- и электронной спектроскопией.

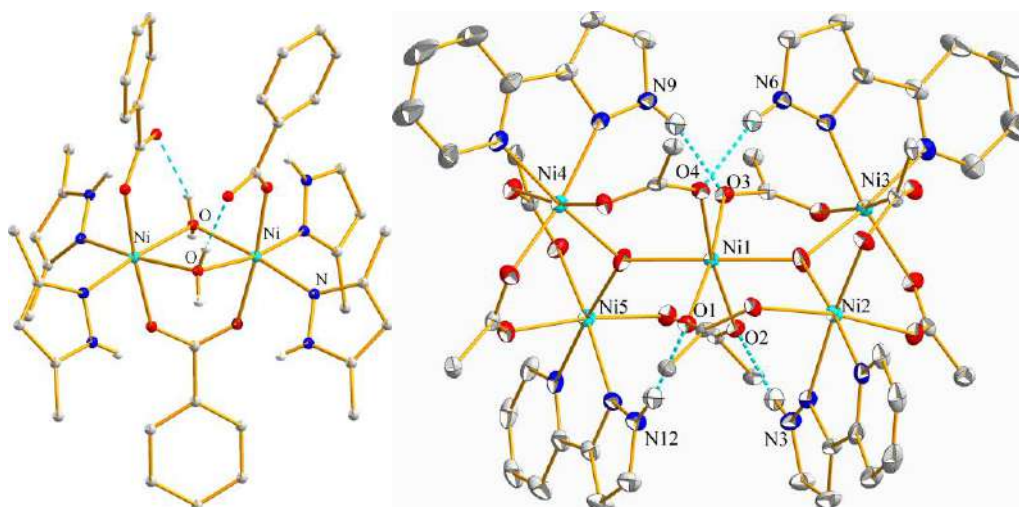


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **III** и **IV** (фенильные заместители и атомы водорода в структуре комплекса **IV** не показаны для упрощения восприятия)

Квантово-химическое моделирование биядерных структур $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{L})_n]^0$ ($n = 2, 4$) и $[\text{Ni}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_8(\text{PyPz})_4]^0$ проведено методом DFT PBE0/6-31G(d,p) в газовой фазе и в растворителе. По его результатам, а также при сопоставлении с данными РСА сделан вывод, что все исследуемые комплексы имеют максимальное количество неспаренных 3d-электронов на каждом ионе Ni^{II} . Рассматриваются варианты формирования биядерных комплексов: 1) ассоциация моноядерных фрагментов, содержащих карбоксилатные и N-донорные лиганды; 2) первоначально имеет место взаимодействие ионов Ni^{II} с карбоксилатными лигандами, «стягивающими» их на близкие расстояния, а далее формирующиеся биядерные структуры дополняются N-донорными лигандами. Выявлена значимость $\mu\text{-H}_2\text{O}$ -группы в образовании исследуемых биядерных карбоксилатных полиэдров. Предложена модель формирования пентакоординационного соединения **IV**, в которой ведущую роль играет центральный ион металла.

[1] Turpeinen U. Crystal-structure of $\mu\text{-aqua}$ - di- $\mu\text{-chloroacetato}$ - bis(chloro-acetato)- bis(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) dinickel(II), $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{ClC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \text{H}_2\text{O}$ // Finn. Chem. Lett. 1976. P. 173.

[2] Kirillova N.I. et. al. Steric effects of nonbonded interligand interactions in dimeric adducts, Ni(II) quinaldimetrimethylacetate and Cu(II) acridinetrimethylacetate // Inorganica Chimica Acta. 1980. V. 42. P. 115.

[3] Chaboussant G. et. al. Nickel pivalate complexes: structural variations and magnetic susceptibility and inelastic neutron scattering studies // Dalton Transactions. 2004. V. 0. № 17. P. 2758.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ Cu^{II} И Mn^{II} С АНИОНАМИ АЛЛИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,2-БИС-(4-ПИРИДИЛ)ЭТИЛЕНОМ

Новикова В.А.^{1,2}, *Зорина-Тихонова Е.Н.*¹, *Вологжанина А.В.*³, *Сидоров А.А.*¹, *Ерёменко И.Л.*^{1,2}

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² ГБОУ Школа на Юго-Востоке имени Маршала В.И. Чуйкова, Москва

³ Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

veronikanovikova02@mail.ru

Синтез координационных полимеров является одним из самых быстроразвивающихся разделов современной координационной химии. Одними из перспективных объектов для построения координационных полимеров являются поликарбоновые кислоты, в частности, малоновая и её замещённые аналоги. Такие лиганды способны проявлять как мостиковую, так и хелатную функцию. Анионы малоновых кислот занимают одно или два координационных места у атома металла, таким образом возможна координация дополнительных лигандов, в частности, N-донорных.

Интерес к соединениям с лигандами, содержащими двойные связи, вызван тем, что такие соединения способны вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения. Изучение реакции фотоприсоединения важно с точки зрения изучения таких природных явлений как фотосинтез и фототаксис, и, кроме того, позволяет получать материалы для систем оптической записи и хранения информации. Ранее было показано, что соединение цинка(II) с анионами аллилмалоновой кислоты (Amal) и 1,2-бис-(4-пиридил)этиленом (bpe) $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-Amal})_2(\text{bpe})]_n$ способно вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения [1]. Использование в синтезе парамагнитных ионов вместо диамагнитных ионов цинка(II) позволит получить соединения, проявляющие магнитные свойства.

Были получены координационные соединения марганца(II) $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Amal})_2(\text{bpe})]_n$ (1) и меди(II) $\{[\text{Cu}(\text{Amal})(\text{bpe})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) методом наслаивания ацетонитрильного раствора 1,2-бис-(4-пиридил)этилена (bpe) на водный раствор соли соответствующего металла и аллилмалоновой кислоты (Amal). По данным рентгеноструктурного анализа соединение 1 является 3D- полимером, а 2 – 2D-координационным полимером.

В соединении 1 все атомы марганца(II) находятся в октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода дианионов кислоты, атома кислорода монодентатно-координированной молекулы воды и атома азота мостиковой молекулы N-донорного лиганда. Анионы образуют

с атомами марганца(II) шестичленные хелатные циклы, которые в свою очередь формируют слои. Получившиеся слои связываются друг с другом через молекулы N-донорного лиганда в каркас (рис. 1.а).

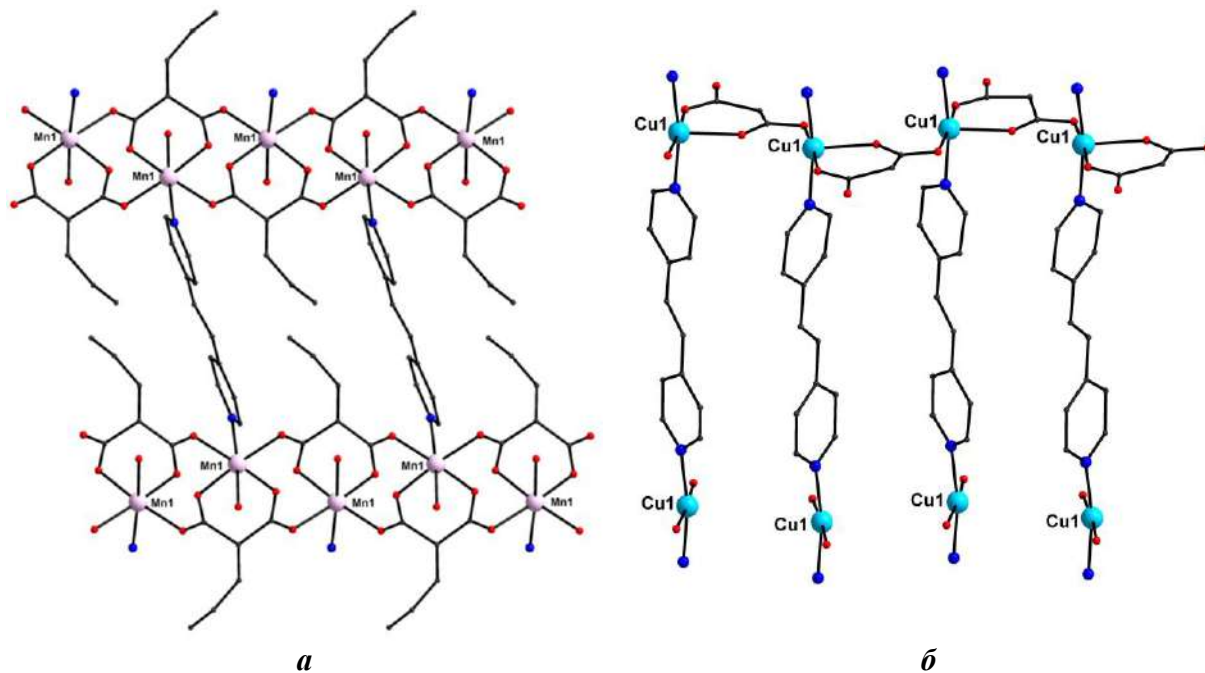


Рис. 1. Фрагмент каркаса соединения **1** (а); фрагмент слоя соединения **2** (б)

Атомы меди(II) проявляют координационное число равное 5. Анионы аллилмалоновой кислоты, также как и в случае **1**, образуют с атомами металла шестичленные хелатные циклы. Связываясь через молекулы кислоты, атомы меди (II) образуют цепи, которые объединяются молекулами бре в слои (рис. 2.б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (17-13-01442).

[1] Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Chem. Commun., 2018, 54, P. 13861

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА И ПОЛИЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Озерова В.В.^{1,2}, Стенина И.А.¹

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

podsolnuz@gmail.com

В качестве перспективного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов рассматривается фосфат лития-железа со структурой оливина (LiFePO_4) благодаря своей безопасности, стабильности при циклировании, низкой стоимости. При этом главным его недостатком является низкая электропроводность, что значительно ограничивает возможные области его практического применения. Среди распространенных способов модификации катодных материалов на основе LiFePO_4 , позволяющих преодолевать указанные ограничения, можно отметить формирование композитов с различными высокопроводящими добавками. В этой связи представляет интерес модификация фосфата лития-железа проводящими полимерами, в частности поли(3,4-этилендиокситиофеном) (PEDOT) и исследование электрохимических характеристик полученных композитов.

Композиционные материалы $\text{LiFePO}_4/\text{PEDOT}$, а также материалы с предварительно нанесенным углеродным покрытием ($\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{PEDOT}$) получены как методом полимеризации *in situ* (непосредственно на поверхности частиц фосфата лития-железа), так и путем механического смешения фосфата лития-железа и поли(3,4-этилендиокситиофена). Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, импедансной спектроскопии. Проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что введение PEDOT приводит к увеличению электронной проводимости полученных материалов. Определены оптимальные концентрации исходных реагентов для получения материалов с высокой проводимостью. Увеличение электронной проводимости в межзеренном пространстве приводит к улучшенным зарядно-разрядным характеристикам полученных катодных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРСУЛЬФОПОЛИМЕРОВ С РАЗНОЙ ДЛИНОЙ БОКОВОЙ ЦЕПИ

Осипов А.К.^{1,2}, Прихно И.А.¹, Ярославцев А.Б.¹

¹ Институт Общей и Неорганической Химии РАН

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

osipov.aleksander.k@gmail.com

Перфторированные сульфосодержащие мембраны представляют огромный интерес для исследователей ввиду их хороших транспортных свойств, химической и термической стабильности и, в связи с этим, обширностью их практического применения. Лидирующие позиции среди таких мембран занимают мембраны Aquivion и Nafion. Добиться улучшения характеристик таких мембран можно, внедряя в их поры кислые соли гетерополикислот (ГПК) или гидратированный оксид кремния. При этом сведений о гибридных мембранах на основе Aquivion и таких допантов практически нет, в отличие от хорошо изученного Nafion.

Целью данной работы было исследование транспортных свойств мембран Aquivion и Nafion допированных гидратированным оксидом кремния и кислыми солями ГПК и их сравнительная характеристика.

Мембраны были получены методом *in situ*. Для получения наночастиц допанта в порах мембраны, готовые плёнки Aquivion 87 и Nafion 212 выдерживали в растворе прекурсора с последующей обработкой необходимым реагентом. Для полученных образцов были определены набухание, влагосодержание, протонная проводимость и диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl.

Переход от мембраны Nafion к Aquivion, имеющей более короткую боковую цепь и меньшую эквивалентную массу, ведет к росту набухания мембраны, а также влагосодержания при различных относительных влажностях. С другой стороны, происходит падение скорости диффузии анионов через мембрану, что связано с ростом плотности сульфогрупп на границе с водным раствором, через который и происходит диффузия.

Влагосодержание для всех исследованных модифицированных мембран при эквивалентных условиях оказывается выше, чем для немодифицированной, что связано с гидрофильностью частиц допанта, удерживающих дополнительные молекулы воды.

Расширение пор при появлении в них частиц допанта и образование вокруг этих частиц дополнительного двойного электрического слоя приводит к увеличению проводимости мембран в контакте с водой (Рис. 1а). А в условиях пониженной относительной влажности заметное увеличение проводимости для гибридных мембран обусловлено с наличием дополнительных центров для переноса протонов на поверхности допанта (Рис. 1б).

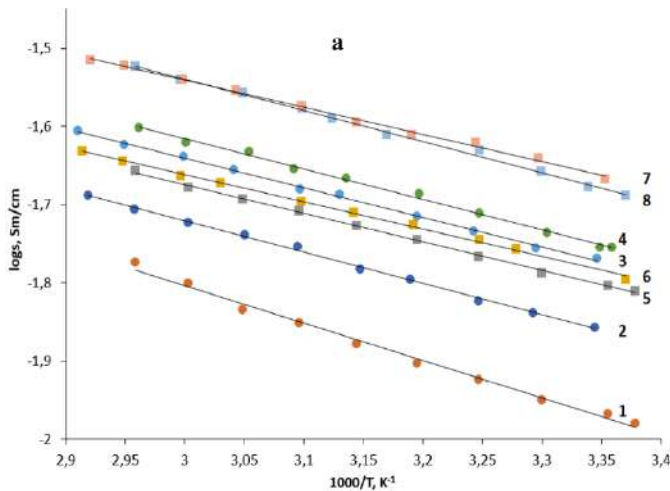


Рис. 1а. Протонная проводимость мембран в контакте с водой.

Nafion (1), Nafion+SiO₂ (2), Nafion+CsHSiWA (3), Nafion+CsHPWA (4), Aquivion (5), Aquivion+SiO₂ (6), Aquivion+CsHSiWA (7) и Aquivion+CsHPWA (8).

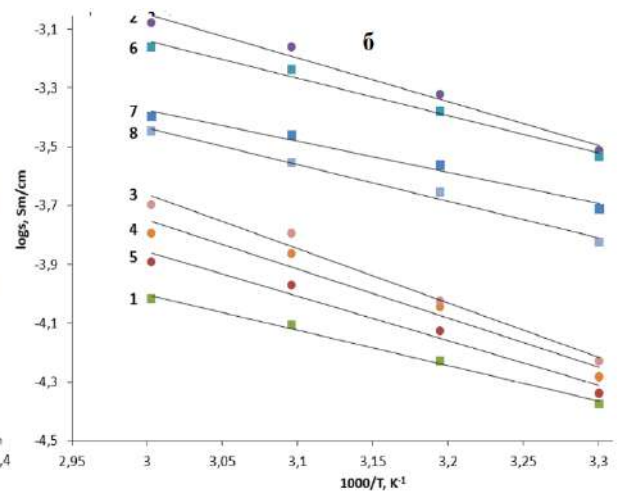


Рис. 1б. Протонная проводимость мембран при RH=32%.

Рост влагосодержания, а также расширение пор и каналов гибридной мембраны, вызванные внедрением частиц допанта, приводят к повышению проницаемости анионов через мембрану (Рис. 2).

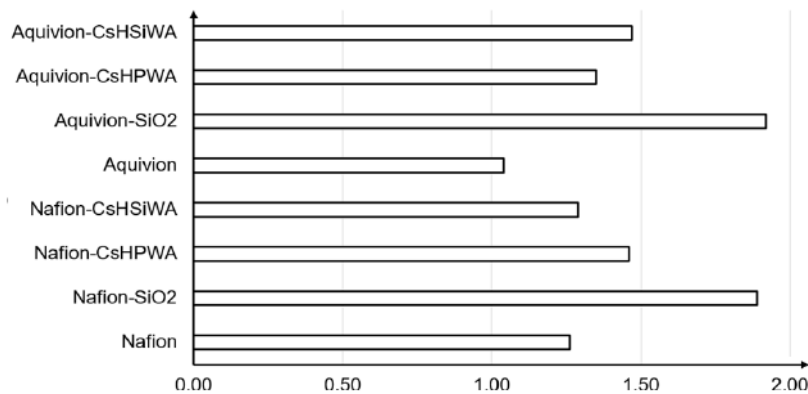


Рис. 2. Диффузионная проницаемость 0,1М HCl через исследуемые мембраны

Таким образом, высокая протонная проводимость перфторированных мембран Aquivion 87 с короткой боковой цепью может быть дополнительно улучшена за счет допирования оксидом кремния или кислыми цезиевыми солями гетерополикислот. При этом она оказывается заметно выше, чем для мембраны Nafion 212. Одновременно в результате модификации наблюдается некоторое повышение диффузионной проницаемости гибридных мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Першина А.В., Русаков Р.И., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И.

Кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, РТУ - МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

suppydrums@gmail.com

На сегодняшний день ванадий и его соединения востребованы в широком спектре областей, главным образом в черной металлургии и производстве сталей. При всей востребованности этого металла содержание его в земной коре составляет 0.2%, а скопления его, большинство которых уже выработаны, встречаются крайне редко. Преимущественно источниками ванадия сегодня являются месторождения титаномагнетитов. Спрос на ванадий сегодня превышает предложение, поэтому актуальной задачей является проблема поиска вторичных источников его получения. Наиболее перспективным сырьем такого рода – ванадиевые шлаки, образующиеся при производстве чугуна из титаномагнетитов [1].

В настоящее время на одном из крупнейших отечественных предприятий по производству пентаоксида ванадия и феррованадия АО «ЕВРАЗ Ванадий-Туле», обеспечивающего 80% российского и 30% мирового рынка металлов [2], существует проблема утилизации осадка после нейтрализации сливных вод гидрометаллургического цеха производства пентаоксида ванадия – композиции известково-гипсовой (КИГ) – содержащей до 10% ванадия от исходного ванадиевого шлака. В известково-гипсовой композиции также накапливается значительное количество марганца, до 10%.

Цель данной работы: поиск возможности переработки композиции известково-гипсовой (КИГ) ванадиевого производства.

В данной работе рассмотрены особенности поведения ванадия, железа и марганца при их сернокислотном выщелачивании из КИГа. Изучено влияние продолжительности выщелачивания, концентрации серной кислоты, соотношения фаз Т:Ж и температуры проведения процесса на степень извлечения ванадия, марганца и железа.

Кальциево-гипсовая композиция представляет собой смесь двух фаз гипса и кальцита, поэтому в качестве выщелачивающего агента была выбрана серная кислота. Использование серной кислоты должно препятствовать переводу в раствор значительной части кальция, за счет перехода его из фазы кальцита в фазу гипса.

Выявлено оптимальное время контакта фаз – 60 минут.

Отмечено, что с увеличением концентрации серной кислоты значительно ухудшается фильтруемость осадков, остающихся после выщелачивания.

Экспериментальные данные показали, что температура проведения процесса практически не влияет на степень извлечения ванадия и марганца, однако приводит к увеличению степени извлечения железа в раствор.

Увеличение объема водной фазы в соотношении Т:Ж с 1:4 до 1:12 не оказывает влияния на степень извлечения ценных компонентов.

Наиболее эффективным методом извлечения ванадия и отделения его от марганца из получаемых сульфатных растворов выщелачивания будет метод жидкостной экстракции.

В работе определены основные закономерности процесса выщелачивания КИГ.

[1] *Коровин С.С., Дробот Д.В., Фёдоров П.И.* Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. В 3-х книгах. Книга II: Учебник для вузов / Под ред. С.С. Коровина - М.: МИСиС, 1999.

[2] *Фофанов А.А., Новоселов А.М., Сухов Л.Л.* Производство ванадиевой продукции в ОАО «Ванадий-Тула» // *Металлург.* 2005. №S1. С. 47–50.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ СВЕРХТУГОПЛАВКОГО КАРБИДА Ta_4ZrC_5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Петричко М.И.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ), Москва, Россия

pet-marina@rambler.ru

Развитие таких отраслей промышленности, как авиа-, ракето-, двигателе-, приборо- и машиностроение сегодня в значительной степени зависит от появления современных технологий изготовления высокотемпературных материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками. Но данные технологии не могут появляться в отсутствие подходов к синтезу соответствующих веществ. Так, одним из соединений, перспективных для указанных областей применения, является сверхтугоплавкий карбид Ta_4ZrC_5 , обладающий температурой плавления около $4000^{\circ}C$. При этом в качестве наиболее перспективного подхода к синтезу оксидов и карбидов в нанокристаллическом состоянии следует отметить золь-гель технологию, основанную на применении в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных комплексов. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса золь-гель синтеза нанокристаллического карбида Ta_4ZrC_5 с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов.

В ходе исследования был изучен процесс синтеза алкоксоацетилацетонатов металлов, а также их гидролитическая активность в присутствии фенолформальдегидной смолы. Полученный в ходе поликонденсации гель применялся для получения ксерогеля, термическое поведение которого было изучено с помощью синхронного ТГА/ДСК. После проведения карбонизации ксерогеля полученная высокодисперсная смесь « $Ta_2O_5-ZrO_2-C$ » подвергалась высокотемпературной обработке при пониженном давлении, в результате чего протекал карботермический синтез карбида Ta_4ZrC_5 , который был изучен с помощью комплекса соответствующих физико-химических методов анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект 17-73-20181).*

- [1] *Simonenko N.P.* Production of 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
- [2] *Egorova T.L.* Liquid-Phase Sythesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2 - Y_2O_3 system // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P.1061.
- [3] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P.1505
- [4] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Aluminium Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.
- [5] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium-Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – СУЛЬФОЛАН

Полковниченко А.В., Лобанов К.А., Челюскина Т.В.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

anzakhlevniy@rambler.ru

Необходимым этапом подготовки исходной физико-химической информации при проектировании процессов разделения промышленных смесей является получение данных о фазовых равновесиях. Проведенный нами анализ научной литературы показал, что до настоящего времени натурный эксперимент по исследованию парожидкостного равновесия в системе уксусная кислота (УК) – сульфолан (СФ), имеющей промышленное значение, не проводился. Целью этой работы является получение полных данных о фазовом равновесии жидкость - пар в системе УК - СФ во всем концентрационном диапазоне с помощью натурального эксперимента.

Согласно информации, приведенной в работе [1], сульфолан разлагается при температуре выше 220 °С. В связи с этим эксперимент проводили при пониженном давлении (200 мм рт. ст.). Использовали прибор для исследования парожидкостного равновесия на основе модифицированного эбулиометра Свентославского. Эксперимент осуществляли в соответствии с методикой, подробно изложенной в статье [2]. Чистота используемых реактивов составляла более 99,9 % масс. Для анализа проб жидкой и паровой фаз применяли рефрактометрический метод анализа. В итоге нами получены полные данные о фазовом равновесии жидкость - пар в исследуемой системе при 200 мм рт. ст.

Следует отметить, что результаты настоящей работы полностью согласуются с псевдоэкспериментальными данными, полученными с использованием уравнения UNIFAC-НОС в вычислительном эксперименте по моделированию фазового равновесия жидкость - пар в системе уксусная кислота – сульфолан, проведенном нами ранее [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект № 18-03-01224-а).*

[1] *Гайле А.А., Сомов В.Е.* Сульфолан. Получение и применение в качестве селективного растворителя. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2014. – 392 с.

[2] *Иванов И.В., Лотхов В.А., Глебова Ю.А., Челюскина Т.В., Кулов Н.Н.* Исследование фазового равновесия в системе бензол – гептан – N-метилпирролидон // Теорет. основы хим. технологии. 2014, Т. 48, № 4, С. 363.

[3] *Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А.* Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. 2018, Т. 52, № 6, С. 636.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМОТОРОВ ТГФ И Na-ЛС

Сергеева М.С., Петухов А.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М.

Лаборатория мембранных и каталитических процессов НГТУ им. Р.Е. Алексева,
Нижний Новгород, Россия

sergeeva.m.s@rambler.ru

В настоящее время единственным промышленным методом выделения ксенона (Xe) является метод низкотемпературной ректификации. Однако данный метод обладает рядом недостатков, среди которых: необходимость поддержания температуры ниже $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, трудность отделения Xe, его низкая концентрация в воздухе [1], крупногабаритное и дорогостоящее оборудование. Т.к. концентрация Xe в природном газе [2] на четыре порядка выше концентрации Xe в воздухе, нами предложен метод газогидратной кристаллизации, который может быть эффективен при разделении трудно отделяемых компонентов природного газа, например, при выделении Xe из природного газа. Для интенсификации процесса газогидратной кристаллизации были использованы промоторы ТГФ и Na-ЛС. Применение ТГФ позволяет снизить давление диссоциации газовых гидратов за счет образования кубической структуры-II (КС-II). Использование Na-ЛС позволяет увеличить скорость процесса гидратообразования.

Для подтверждения эффективности выделения Xe из природного газа проведено математическое моделирование газогидратной кристаллизации газовой смеси $\text{CH}_4=94.85$ об.%, $\text{CO}_2=5.00$ об.%, $\text{Xe}=0.15$ об.%. При увеличении температуры процесса гидратообразования от 5 до $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ коэффициент газогидратного распределения Xe уменьшился от 11.75 до 10.78 . Таким образом, повышение температуры процесса гидратообразования уменьшает эффективность выделения Xe. При увеличении концентрации Xe от 0.15 до 0.35 об.% концентрация Xe в газогидратной фазе увеличилась от 0.02 до 0.04 об.%, коэффициент газогидратного распределения Xe уменьшился от 12.30 до 12.00 . Из анализа термодинамической модели следует, что чем больше суммарная доля заполненных газами газогидратных полостей, тем меньше коэффициент газогидратного распределения Xe.

В связи с высокими финансовыми затратами на проведение экспериментальных исследований метансодержащих смесей, содержащих Xe, первоначально были проведены теоретические и экспериментальные исследования газогидратной кристаллизации газов CH_4 и

CO₂, а также газовой смеси CH₄=80 об.%, CO₂=20 об.% с использованием промоторов ТГФ и Na-ЛС с концентрацией 3.8 и 0.3 мас.%, соответственно. Экспериментальные исследования проводились при следующих начальных условиях: температура 20 °С и давление, превышающее в среднем на 30% теоретически рассчитанное давление диссоциации.

В случае газогидратной кристаллизации CO₂ при увеличении температуры от 7.3 до 15.3 °С количество CO₂, перешедшего в газогидратную фазу увеличилось от 0.62 до 0.65 моль. В случае газогидратной кристаллизации CH₄ при увеличении температуры от 7.0 °С до 15.0 °С количество CH₄, перешедшего в газогидратную фазу увеличилось от 1.03 до 1.07 моль. Установлено, что переход газовых молекул при увеличении движущей силы, т.е. разницы между начальной и равновесной температурой, является более затруднительным в связи с тем, что при увеличении движущей силы процесса гидратообразования увеличивается количество образовавшихся газовых гидратов, однако уменьшается доля заполненных малых и больших газогидратных полостей в связи со снижением скорости массопереноса.

В случае газогидратной кристаллизации газовой смеси CH₄=80 об.%, CO₂=20 об.% при температуре процесса гидратообразования, равной 5 °С, количество CH₄ в газовой фазе уменьшилось от 1.15 до 0.60 моль, количество CO₂ в газовой фазе уменьшилось от 0.28 до 0.11 моль. В газогидратную фазу перешло 0.54 моль CH₄ и 0.06 моль CO₂. Получено, что в рассматриваемой газовой смеси в газогидратное состояние преимущественно переходит CH₄ в связи с тем, что давление диссоциации CH₄, равное 0.38 МПа, меньше давления диссоциации CO₂, равного 0.40 МПа.

Т.к. CH₄ и ТГФ занимают большие газогидратные полости, а Хе и CO₂ занимают малые газогидратные полости, в малых газогидратных полостях будет в большей степени концентрироваться Хе. Также установлено, что образование КС-II при использовании ТГФ увеличивает конверсию Хе в газогидратную фазу, т.к. КС-II имеет в 8 раз больше малых газогидратных полостей, чем КС-I.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-79-20286).

[1] Godish T., Davis W.T., Fu J.S., Air Quality. – Boca Raton: CRC Press, 2014, 542 p.

[2] Патент РФ № RU2466086C2, 16.02.2010. *Сметанников В.П., Орлов А.Н., Малинин Н.Н. и др.* Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации (варианты).

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЛОИСТЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{Co/PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ с ПРОФИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

Серокурова А.И.¹, Поддубная Н.Н.¹, [Смирнова М.Н.²](mailto:smirnova_macha1989@mail.ru)

¹ НППЦ Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск

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

smirnova_macha1989@mail.ru

В работе представлены результаты исследований магнитоэлектрического эффекта (МЭ) в композиционных структурах, состоящих из слоев металлического кобальта, нанесенного методом ионно-лучевого осаждения на сегнетоэлектрическую керамику состава $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$, обладающую профилированной геометрией поверхности.

Магнитоэлектрический эффект возникает в указанных структурах либо при электрической поляризации образцов, помещенных во внешнее магнитное поле, либо при их намагничивании в электрическом поле.

Керамика $\text{PbZr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_3$ изготовлена твердофазным методом синтеза. Профиль поверхности керамики создавался методом литографии. Показано, что на профилированной поверхности площадь контакта между слоями больше по сравнению с плоской. В связи с этим магнитоэлектрический эффект оказался выше.

Слои кобальта формировались методом ионно-лучевого распыления через маску алюминия.

Слоистые структуры исследованы методом РФА, электронной и атомно-силовой микроскопии.

Зависимости линейного низкочастотного магнитоэлектрического эффекта исследовались с помощью измерительной ячейки с катушками Гельмгольца, создающими переменное магнитное поле величиной 400 А/м на частоте 1 кГц. За величину магнитоэлектрического отклика принималось значение магнитоэлектрического коэффициента по напряжению α .

Установлено, что максимум МЭ наблюдается вблизи нулевых магнитных полей.

Такое поведение зависит от магнитострикционных свойств металлических слоев в пленочных гетероструктурах, изготовленных методами ионно-лучевого напыления и обусловлено изменением знака магнитострикции кобальта при величине подмагничивающего

поля от 24 кА/м. Обычно, экспериментально из-за высоких шумов наблюдать такие эффекты возможно только в случае, когда максимальное значение МЭ коэффициента составляет порядка 100 мВ/см·Э. В тоже время в полученных в данной работе структурах отсутствуют шумы и помехи, что позволяет надеяться, что исследованные гетероструктуры могут создаваться и масштабироваться методами микроэлектроники. Они перспективны для использования в виде чувствительных элементов магнитоэлектрических датчиков, работающих в нормальных условиях в бытовых устройствах.

Работа выполнена в рамках проектов №316/2015-26-318 и РФФИ № 18-29-11026

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Суетов Р.В.¹, Есарев И.В.¹, Полякова Л.С.¹, Гуржий В.В.³, Ерёмин А.В.², Беляев А.Н.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия

²Санкт-Петербургский Политехнический университет им. Петра Великого, Россия

³Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

e-mail: roman.suezov@gmail.com

Цисплатин известен с 70-х годов прошлого века и, по настоящее время, используется для лечения некоторых онкологических заболеваний: карциномы яичников, матки, тестикул, нейробластом и др. Однако, применение как самого цисплатина, так и других препаратов из группы платины лимитировано широким спектром побочных эффектов: нефро-, ото- и нейротоксичностью, эффектами накопления. Еще одним отрицательным фактором являются рецидивные случаи, основанные на приобретённой резистентности опухолевых клеток к цисплатину [1]. Одним из возможных решений проблем токсичности и резистентности является разработка и применение цитостатических препаратов на основе биогенных металлов. Среди подобных соединений особый интерес вызывают препараты на основе комплексов меди(II), как обладающие низкой общей токсичностью для здоровых тканей при более высоком противоопухолевом действии [2].

В настоящее время серия препаратов «Casiopreinas» на основе комплексов $[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}](\text{NO}_3)$ (phen = 1,10-фенантролин, L = глицин, ацетилацетон) проходит клинические испытания II фазы. Предполагается, что подобные соединения генерируют активные формы кислорода, которые действуют на митохондрии клеток, что, в конечном итоге, приводит к программируемой смерти опухолевой клетки.

В настоящей работе синтезирована серия фенантролиновых комплексов меди(II) с перфторалифатическими карбоксилатными лигандами: $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{O}_2\text{CR})_2]$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{O}_2\text{CR})](\text{O}_2\text{CR})$ (R = CF₃, C₃F₇, C₄F₉). Комплексы охарактеризованы методами элементного и структурного анализов, ИК- и УФ-спектроскопией. Используя метод МТТ, были получены значения LD₅₀ комплексов (табл. 1). Показана высокая цитотоксическая активность относительно карциномы лёгкого и толстого кишечника человека (линий A549 и

НСТ-116) и подавление пролиферации резистентной к цисплатину линии A549cisDDPR. Отмечен рост цитотоксичности комплексов с увеличением длины радикала перфторированного карбоксилатного лиганда, что может быть связано с облегчением пенетрации комплекса через билипидный слой ЦПМ клетки за счёт свойств гидрофобного лиганда.

Таблица 1. IC₅₀ полученных комплексов, μM

Комплекс	A549	A549cisDDPR	НСТ-116
cis-[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	7,2	55,2	8,33
[Cu(phen)(O ₂ CCF ₃) ₂]·H ₂ O	5,3	6,1	10,91
[Cu(phen) ₂ (O ₂ CCF ₃)](O ₂ CCF ₃)·HO ₂ CCF ₃	3,1	3,4	2,82
[Cu(phen)(O ₂ CC ₃ F ₇) ₂]·H ₂ O	4,0	5,1	8,95
[Cu(phen) ₂ (O ₂ CC ₃ F ₇)](O ₂ CC ₃ F ₇)·HO ₂ CC ₃ F ₇	2,5	2,9	2,88
[Cu(phen)(O ₂ CC ₄ F ₉) ₂]·H ₂ O	1,6	2,8	6,19
[Cu(phen) ₂ (O ₂ CC ₄ F ₉)](O ₂ CC ₄ F ₉)·HO ₂ CC ₄ F ₉	0,9	1,2	2,38

Проведены исследования поведения комплексов [Cu(phen)(O₂CCF₃)₂] и [Cu(phen)₂(O₂CCF₃)](O₂CCF₃) *in vivo* на самках мышей инбредной линии C57Black\6 с привитой меланомой мыши В16, в дозировке 1,5 мг\кг массы тела, инъекции внутривенно через день. График смертности относительно продолжительности жизни представлен ниже.

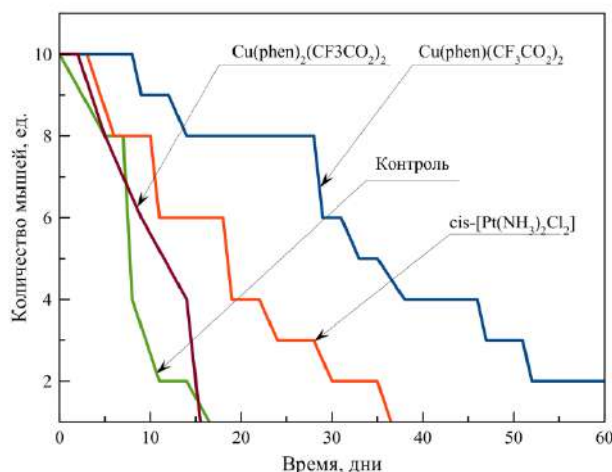


Рис 1. График смертности животных

[1] Wheate N., Walker S., Craig G. and Oun R. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials// Dalton Trans. 2010, V. 39, p. 8113-8127.

[2] Santini C., Pellei M., Gandin V., Porchia M., Tisato F., Marzano C. Advances in copper complexes as anticancer agents// Chem. Rev. 2014, V. 114, p. 815-862.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА

catena-[Pt(dipy)(μ -S-(2-aet))(μ_2 -S-Ag)] \cdot 4NO₃ \cdot 2H₂O

Суетов Р.В.¹, Талгатов А.Т.¹, Ерёмин А.В.², Гуржий В.В.³, Панина Н.С.¹, Беляев А.Н.¹.

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

² СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург

³ Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург

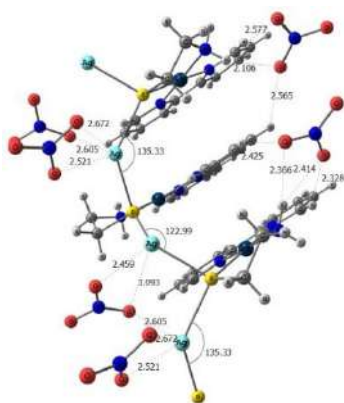
roman.suezov@gmail.com

В биологических системах процессы окисления эндогенных тиолов осуществляются пероксидом водорода и могут катализироваться металлсодержащими ферментами. Ранее в [1] были исследованы каталитически активные системы на основе тиол-мостиковых индивидуальных комплексов Pd(II) и Pt(II) и в присутствии соединений Cu(II). Экспериментально показана их каталитическая активность в реакции окисления глутатиона (трипептида γ -глутамилцистеинилглицина), которая оказалась значительно выше в случае смешанных систем Pd^{II}-Cu^{II} и Pt^{II}-Cu^{II} относительно активности комплексов Pd^{II}-Pd^{II} и Pt^{II}-Pt^{II}.

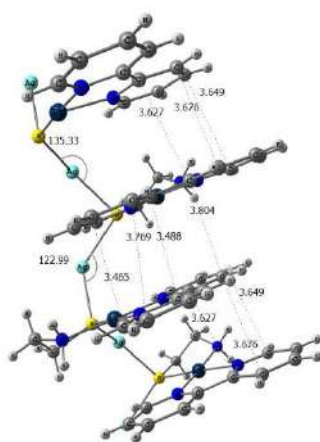
В настоящей работе при попытке заменить в каталитически активных системах окисления эндогенных тиолов ион металла Cu(II) на Ag(I) из реакционных систем, содержащих Pt(dipy)_{solv}²⁺ (dipy = 2,2'-дипиридил), Ag⁺ и 2-аминоэтантол (2-aet), выделен и структурно охарактеризован *catena*-[Pt(dipy)(μ -S-(2-aet))(μ_2 -S-Ag)] \cdot 4NO₃ \cdot 2H₂O (рис. 1). В составе комплекса мостиковые ионы Ag^I связывают отдельные фрагменты [Pt^{II}(dipy)(2-aet)]⁺ и образуют кристаллическую структуру, содержащую «стопочную» упаковку. Валентные углы S-Ag-S в чередующихся слоях пар [Pt^{II}(dipy)(2-aet)]⁺ составляют 122.99 и 135.33°. Но для ионов Ag(I), присоединяющих к себе пару донорных лигандов, обычно более характерна линейная структура химических связей.

Для выяснения причины нелинейности связей, образованных ионами Ag(I), и установления роли групп NO₃⁻ в формировании полученной структуры в настоящей работе проведено ее квантово-химическое моделирование методом DFT PBE0/def2tzvp. Оптимизация геометрии модельного фрагмента с четырьмя единицами [Pt^{II}(dipy)(2-aet)]⁺, объединенными ионами Ag(I), но без анионов NO₃⁻, привела к структуре, отличающейся от экспериментально полученной отсутствием параллельности платино-дипиридилных фрагментов и углом S-Ag-S, близким к линейному расположению связей - 168° (рис. 2).

Моделирование фрагментов кристаллической решетки показало, что потеря параллельности платиновых фрагментов значительно снижается при увеличении количества слоев в плотной стопочной упаковке. Данные РСА свидетельствуют о более близких межплоскостных расстояниях и меньших значениях валентного угла S-Ag-S, чем в оптимизированных модельных структурах. Это позволяет предположить, что к формированию экспериментально полученной стопочной упаковки кристалла могли привести суммарные коллективные и взаимно усиливающие эффекты – как многочисленные электростатические взаимодействия $-\text{Ag}^I \dots \text{ONO}_2^-$ и $-\text{H}(\text{dipy}) \dots \text{ONO}_2^-$, оказывающие стягивающее действие ароматических колец лигандов *dipy* (рис.1, а), так и стэкинговые π - π взаимодействия между лигандами *dipy* (рис. 1, б).



(а)



(б)

Рис. 1. РСА - разные типы взаимодействий в одном фрагменте кристаллической решётки - (а) с ионами NO_3^- , (б) ионы NO_3^- не показаны

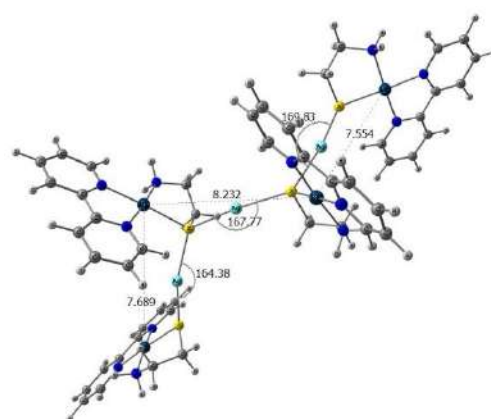


Рис. 2. Оптимизированный в DFT-расчете фрагмент без ионов NO_3^-

Проведенное сопоставление данных РСА и результатов квантово-химического моделирования фрагментов полученного соединения показало:

- большую роль лигандов NO_3^- в формировании стопочной упаковки кристаллической решетки, обеспечивающих параллельность фрагментов $\text{Pt}(\text{dipy})^{2+}$ благодаря многочисленным электростатическим взаимодействиям $\text{H} \dots \text{O}$ и $\text{Ag} \dots \text{O}$;

- объяснило малотипичную для иона Ag^I нелинейность расположения донорно-акцепторных связей S-Ag-S в межплоскостных фрагментах;

- позволило предположить наличие прямых стэкинговых π - π взаимодействий ароматических лигандов (*dipy*) в структурно описанном комплексе $\text{catena-}[\text{Pt}(\text{dipy})(\mu\text{-S-(2-aet))}(\mu_2\text{-S-Ag})]^{4+}$.

[1] Степанова М.А. Комплексы палладия и меди в реакциях окисления тиолов пероксидом водорода: дисс. канд. хим. наук.; СПб, 2012.- 118 с.

ОБРАЗОВАНИЕ БИ- И ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ТИОЛОВ

*Талгатов А.Т.¹, Степанова М.А.², Суезов Р.В.¹, Гуржий В.В.³, Панина Н.С.¹, Беляев А.Н.¹,
Еремин А.В.⁴*

¹ СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

² ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴ СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

aalisher.sct97@gmail.com

Целью настоящей работы является поиск комплексных соединений переходных элементов, способных координировать тиолы и способствовать процессам их селективного окисления до дисульфидных форм (RSSR). Для решения поставленной задачи исследовано комплексообразование соединений палладия(II) с азотсодержащими лигандами N∩N (1,10-фенантролин (phen) или N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (tmeda)) в реакциях с 2-аминоэтанттиолом (2-aet) или его дисульфидной формой – цистамином (cyst), а также влияние рН реакционной среды на формы образующихся комплексов. Полученные соединения охарактеризованы структурным и элементным анализом, ИК- и электронной спектроскопией.

Исследования поведения цис-аминатных комплексов палладия(II) Pd(N∩N)Cl₂ в растворах показали [1], что при удалении галогенидных ионов формы нахождения комплексов [Pd(N∩N)(solv)]^Z (solv = OH⁻ и/или OH₂, Z = 0, 1+ или 2+) в водной среде в значительной степени зависят от рН. В сильноокислых средах доминируют моноядерные комплексы [(N∩N)Pd(OH₂)₂]²⁺, при рН 4-8 в растворе сосуществуют две формы – [(N∩N)Pd(OH₂)(OH)]⁺ и [(N∩N)Pd(μ-OH)₂M(N∩N)]²⁺, в сильноосновных средах – моноядерные гидроксокомплексы [(N∩N)Pd(OH)₂]. Исследование взаимодействия растворов [(phen)Pd(μ-OH)₂Pd(phen)]²⁺ при рН 3-5 как с 2-aet, так и с его дисульфидной формой (cyst), показало, что реакция приводит к образованию одного и того же соединения – биядерного тиолат-мостикового комплекса, кристаллизующегося в двух различных кристаллографических формах. При высоких значениях рН взаимодействие с 2-aet и cyst приводит к образованию малорастворимого моноядерного хелатного комплекса [(phen)Pd(k-N,S-aet)] (схема 1).

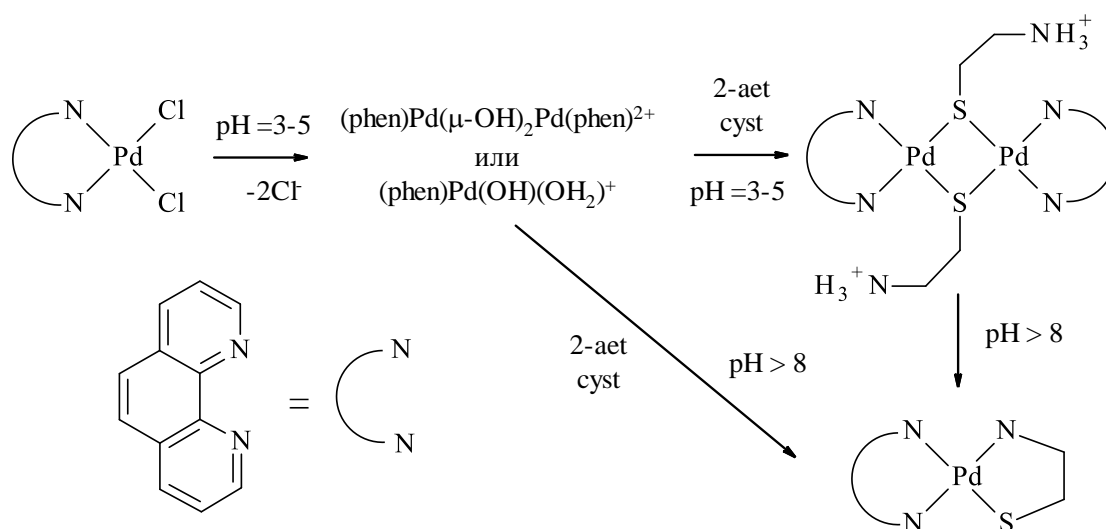


Схема 1

В случае $N\cap N = \text{tmeda}$ в кислых или нейтральных средах реакция исходных гидролизных форм как с 2-act, так и с cyst протекает согласно схеме 2:

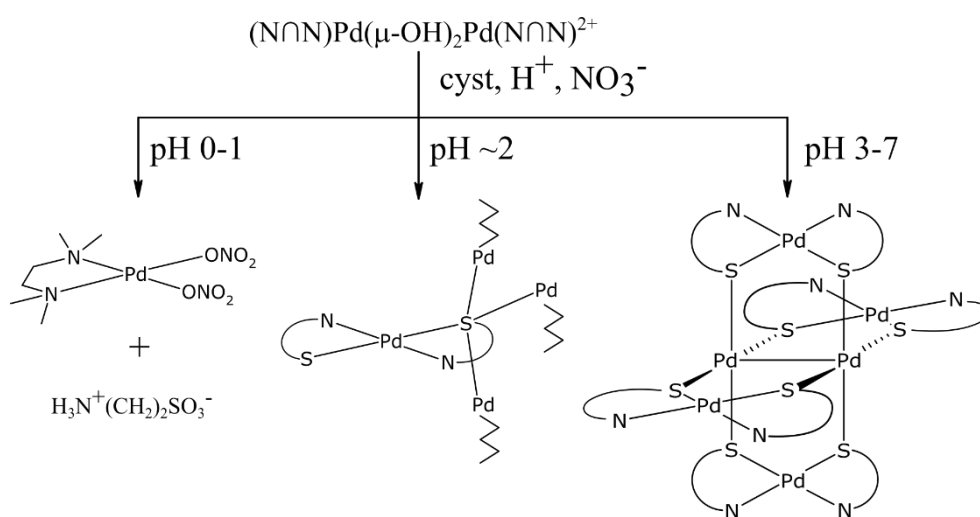


Схема 2

Реакция $[\text{Pd}(\text{N}\cap\text{N})(\text{solvent})]^Z$ с cyst (схема 2) во всех случаях приводит к расщеплению дисульфидной связи и образованию комплексов, содержащих фрагмент $^-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$. В дальнейшем, в аэробных условиях происходит окисление тиолатного лиганда комплексов с образованием сульфид- и сульфит-ионов или производных сульфеновых кислот ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2^-$).

[1] El-Sherif A. A. Coordination chemistry of palladium (II) ternary complexes with relevant biomolecules // Stoichiometry and Research - The Importance of Quantity in Biomedicine. – IntechOpen, 2012.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЕЧЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ

Тангалычев Р.Д.^{1,2}, Вошкин А.А.^{1,2}

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

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

sciencerus1@gmail.com

Редкоземельные металлы, в частности европий, являются стратегически значимым ресурсом для многих отраслей промышленности. Ряд "зеленых" инноваций также зависит от этих элементов, включая ветровые турбины, энергосберегающие лампочки и гибридные двигатели автомобилей.

Один из методов, который имеет высокие возможности по извлечению и разделению редкоземельных металлов, в частности европия, является электрофлотация.

Электрофлотация является физико-химическим (электрохимическим) процессом. Сущность электрофлотации заключается в образовании, при пропускании постоянного электрического тока через водный раствор, мелкодисперсных и среднелдисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), их дальнейшая адгезия с нерастворимыми частицами в объеме раствора и совместное всплытие данных флотокомплексов на поверхность.

Цель исследования заключалась в установлении параметров и кинетики процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений европия(III) из модельных систем с фоновым электролитом и добавками ПАВ.

Электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений европия(III) проводилось из модельных систем, содержащих фоновый электролит, в частности, нитратный, сульфатный, хлоридный, с концентрацией данных солей 1 г/л, а также добавки ПАВ различных типов (анионный ПАВ - алкилдиметиламиноксид (ОПАВ А1218); катионный ПАВ - дидецилдиметиламмоний хлорид (СПАВ ХЭВ.70); неионогенный ПАВ – политэтиленоксид (ПЭО-1500)), с концентрацией 5 мг/л.

Исследование осуществлялось при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) в непроточном электрофлотаторе периодического действия, выполненным из оргстекла в виде вертикальной колонны с электродным блоком. Эффективность процесса извлечения соединений европия (III) из раствора оценивали по степени извлечения (α , %) [1].

Массовую концентрацию европия(III) измеряли по стандартизованной методике на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific.

Установлено, что оптимальные условия электрофлотационного извлечения европия являются: $C_0(\text{Eu}^{3+}) = 1 - 100$ мг/л, $C(\text{фонового электролита}) = 1$ г/л, $C(\text{ПАВ}) = 5$ мг/л, $J_v = 0,4$ А/л; время ведения процесса – 10 минут. Для системы с нитратным электролитом условия процесса, позволяющие добиться максимальной эффективности – это коррекция pH до 10 – 11 и использование анионного ПАВ (ОксиПАВ А1218). При извлечении европия(III) из системы с сульфатным электролитом эффективным является значение pH = 8-9, а также добавление анионного и/или катионного поверхностно активного вещества. Хлоридный фон показал лучшие условия для извлечения европия(III) при pH = 7-8 и с добавлением неионогенного ПАВ марки ПЭО-1500 (табл. 1 - 3).

Таблица 1. Результаты электрофлотационного извлечения системы $\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{электролит NaNO}_3$

Система / pH	$\alpha, \%$					
	pH - 6	pH - 7	pH - 8	pH - 9	pH - 10	pH - 11
$\text{Eu}^{3+} - \text{NO}_3^-$	25	16	84	24	89	91
+ СПАВ (К)	55	52	89	61	92	90
+ ОПАВ (А)	30	36	70	88	90	99
+ ПЭО-1500(Н)	60	62	63	65	65	65

Таблица 2. Результаты электрофлотационного извлечения системы $\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{электролит Na}_2\text{SO}_4$

Система / pH	$\alpha, \%$					
	pH - 6	pH - 7	pH - 8	pH - 9	pH - 10	pH - 11
$\text{Eu}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$	46	68	85	90	50	83
+ СПАВ (К)	79	80	86	97	90	93
+ ОПАВ (А)	73	74	90	99	75	95
+ ПЭО-1500 (Н)	65	68	70	78	77	72

Таблица 3. Результаты электрофлотационного извлечения системы $\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{электролит NaCl}$

Система / pH	$\alpha, \%$					
	pH - 6	pH - 7	pH - 8	pH - 9	pH - 10	pH - 11
$\text{Eu}^{3+} - \text{Cl}^-$	80	89	40	82	71	40
+ СПАВ (К)	82	84	80	93	91	90
+ ОПАВ (А)	58	63	56	42	89	88
+ ПЭО-1500 (Н)	90	98	94	78	72	66

Установлено, что во всех фоновых электролитах, при коррекции pH, возможно извлекать труднорастворимые соединения европия со степенью извлечения около 85%. Введение поверхностно-активных веществ в состав раствора ведёт к повышению эффективности процесса электрофлотационного извлечения: скорость процесса

увеличивается и составляет не более 10 минут, размер дисперсных частиц европия укрупняется до оптимального, пенный слой (флотоконцентрат) становится устойчивым ввиду использования ПАВ и не разрушается с течением процесса – все эти факторы приводят к тому, что степень извлечения(α), при определённых условиях и параметрах, находится в области 96 - 98%.

[1] Мешалкин В.П., Колесников А.В., Коваленко В.С., Гайдуков Е.Н. Экспериментальные исследования эффективности электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений лантана из водных растворов. Доклады Академии Наук. Химическая технология. 2016. Т. 467. №2. С. 185-187

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА V_2O_5 В ПРИСУТСТВИИ ФОРМАМИДА

Теплоногова М.А.¹, Баранчиков А.Е.²

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

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

m.teplonogova@gmail.com

Одним из подходов к получению оксидных наноматериалов с заданным фазовым составом и микроморфологией является метод возникающих реагентов, основанный на осаждении оксо- или гидроксосоединений металлов в присутствии медленно гидролизующихся реагентов, к которым традиционно относят мочевины и гексаметиленetetрамин. Основным недостатком данного метода является проведение синтеза при относительно низких температурах, что препятствует получению материалов с высокой степенью кристалличности.

Целью работы является разработка методик получения соединений V(IV, V) путем восстановления V_2O_5 в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки в присутствии формамида в различных мольных соотношениях и при различных температурах проведения синтеза. Были поставлены задачи по экспериментальному выявлению подходящих условий для получения однофазных соединений ванадия(IV, V) и определению оптимальных условий синтеза.

Мольное соотношение прекурсоров (формамид: V_2O_5) варьировали от 5:1 до 150:1. Стартовый pH растворов доводили до значения 0,5 с помощью разбавленной азотной кислоты. Восстановление проводили в условиях гидротермально-микроволновой обработки при температурах 180 или 210°C в течение 20 мин. Полученные твердофазные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

По данным РФА, при ГТМВ-обработке V_2O_5 при мольном избытке формамида от 150:1 до 25:1 и температуре проведения синтеза 210°C образуется однофазный $NH_4V_4O_{10}$. При меньших избытках формамида восстановления V_2O_5 не происходит. Установлено, что гидротермальная обработка при 180°C и мольных соотношениях формамид: V_2O_5 = 50:1 и 100:1 приводит к образованию неоднородных продуктов ($NH_4V_4O_{10}$ и V_2O_5 либо,

соответственно, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$). По данным РЭМ (см. рис.), полученные однофазные образцы $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ имеют форму плоских пластинок или полосок.

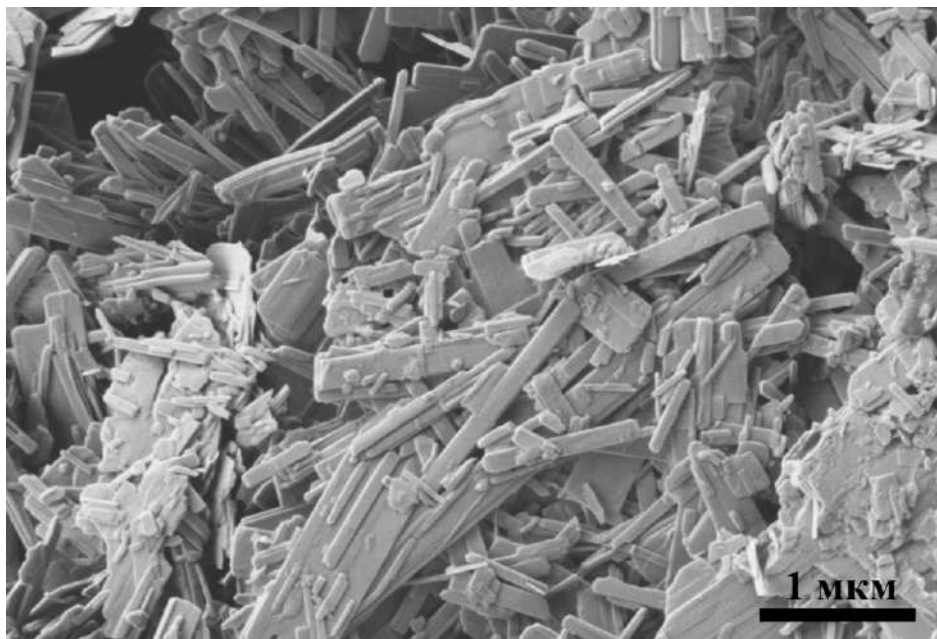


Рис. Микроструктура $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, полученного при 210°C и мольном соотношении формамид: $\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-01157.

ПЕРЕРАБОТКА НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ МАСС

Уваров Б.В., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И.

Кафедра Химии и технологии редкий и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, РТУ – МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

borisuvarov09@gmail.com

Отработанные никель-кадмиевые аккумуляторы (НКА), основными компонентами которых являются весьма ценные, но токсичные соединения кадмия и никеля, в полной мере относятся к техногенным отходам, подлежащим обязательной переработке. Вторичное производство кадмия в мире составляет около 20% полного металлического производства. Большая часть вторичного металла производится при переработке Ni-Cd батарей в Азии, Европе, Соединенных штатах. В России эта проблема остается не решенной. В настоящее время старые аккумуляторы скупаются фирмами, имеющими лицензию на деятельность по сбору, использованию, обезвреживанию, транспортировке, размещению опасных отходов. Но большинство таких фирм не имеет оборудования и технологий безопасного извлечения соединений никеля и кадмия из электродных масс [1]. Переработка отслуживших свой срок никель-кадмиевых аккумуляторов позволит существенно уменьшить вред, наносимый природе и человеку, и позволит повысить долю кадмия и никеля, возвращаемых в производство, что важно с точки зрения экономики. Анализ научно технической литературы показал, что на данный момент одним из основных методов переработки НКА является их сернокислотное выщелачивание. Поэтому целью данной работы является поиск оптимальных условий извлечения и разделения кадмия и никеля из сернокислых растворов от выщелачивания НКА.

Предварительные исследования по выщелачиванию образца НКА раствором серной кислоты показали, что после четырех часов контакта фаз, при комнатной температуре и соотношении Т:Ж = 1:4, удается достичь степени извлечения кадмия в раствор 90.6%, никеля - 85.4%. При выщелачивании в раствор из НКА переходит до 17.3% железа. Таким образом, получаемые сернокислые растворы содержат до 33 г/л кадмия, 72 г/л никеля и 1.7 г/л железа. Выделение из полученного раствора кадмия и никеля методом гидролитического осаждения в виде соответствующих гидроксидов – не эффективно, поскольку не позволяет разделить эти элементы. рН осаждения гидроксидов кадмия и никеля достаточно близки.

Добавление к раствору выщелачивания НКА, содержащему катионы кадмия, никеля и железа, расчетного количества сульфата аммония приводит к образованию соответствующих двойных сульфатов, которые могут быть выделены из раствора методом кристаллизации. У соединений состава $M\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Ni}, \text{Cd}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ самая низкая растворимость у $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,37 г/100 г H_2O 0°C) [2].

В данной работе рассмотрены условия выделения двойных сульфатов $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и отделение их от сульфата железа (III) – аммония методом кристаллизации, а так же последующее кристаллизационное разделение двойных сульфатов кадмия – аммония и никеля – аммония.

На первой стадии кристаллизации удастся выделить большую часть никеля, около 80% в виде $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученный осадок содержит 0,94 % кадмия и 0,024% железа.

[1] *Марьев В.А., Комиссаров В.А.* Об организации переработки батарей // Экологический вестник России. 2012. № 12. С. 20–23.

[2] *Seidell A., Linke W.F.* Solubilities. Inorganic and Metalorganic Compounds. A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. – New York: Van Nostrand, 1958.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Хайрутдинова Д.Р., Смирнов С.В., Антонова О.С.

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

dvdr@list.ru

Одним из подходов для увеличения прочности цементных кальцийфосфатных материалов является введение прочного биорезорбируемого компонента, например, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипса) [1]. С его помощью можно регулировать кинетику механических свойств и скорость биорезорбции.

Представляет интерес введение гипса в виде гранул, обладающих большей скоростью биорезорбцией по сравнению с кальцийфосфатной цементной матрицей. Это позволит получать пористые цементные имплантаты непосредственно внутри живого организма (*in vivo*). Ожидается, что в результате получения пористых имплантатов будут созданы благоприятные условия формирования новой костной ткани за счет возможности проникновения остеобразующих клеток и жидкостей организма по всему объему пористого имплантата. В настоящей работе были проведены исследования, направленные на создание гипсовых гранул различного размера и растворимости. Растворимость материалов регулировали за счет модификации гипса катионами калия. Были проведены исследования фазового состава, растворимости, пористости и прочности, как самих гранул, так и цементной матрицы.

Модифицированный гипс с замещением по катионам кальция 5, 10 и 20 мол. % получали методом твердофазного синтеза по расчетной реакции:



Синтез проводили в планетарной мельнице в тефлоновом барабане при комнатной температуре с добавлением дистиллированной воды. Прокалку проводили при $T = 140^\circ\text{C}$ до полного удаления жидкой фазы.

Исследования фазового состава показали в основном наличие фазы двуводного сульфата кальция во всех синтезированных порошках. Растворимость полученных материалов исследовали в среде дистиллированной воды и физиологическом растворе (0,9 % хлорида натрия).

Исследования показали, что растворимость калий – замещенных гипсовых порошков в физиологическом растворе увеличивается, а именно, 0 мол.%– 0,37 (чистый гипс), при 5 мол.% - 0,56, при 10 мол.% - 0,84, при 20 мол.% - 1,4. Выявлено, что при выдержке композиционных цементов в физиологическом растворе происходит растворение гипсовых гранул с образование поровых структур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-03-00429а.

[1] V. V. Smirnov, M. A. Goldberg, D. R. Khairutdinova, O. S. Antonova, S. V. Smirnov, A. A. Konovalov, and S. M. Barinov. Synthesis and Properties of Bone Cement Materials in the Calcium Phosphate – Calcium Sulfate System//Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, No. 10, p. 1075 –1079

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ РЯДА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ

Хафизов Р.Р.¹, Цадкин М.А.¹, Бадикова А.Д.²

¹Башкирский государственный университет

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

rob7376@mail.ru

В качестве гетерогенных катализаторов пиролиза предложено множество соединений металлов. Однако, практически малоисследованной в качестве катализаторов группой соединений являются хлориды металлов. Катализатор, содержащий 3-5% мас. $MnCl_2$ на синтетическом корунде, по каталитической активности не уступает известным катализаторам пиролиза-ванадатам калия и магния. В то же время показано, что комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями проявляют исключительную активность в процессах деструкции углеводородов: высоко- и низкомолекулярных полимеров, углеводородных фракций нефтепереработки, а также в дегидросульфуризации сераорганических соединений, в том числе серусодержащего нефтяного сырья. В качестве катализаторов указанных процессов описаны электрофильные аквакомплексы двойных солей типа $MeAlCl_4$, $MeAlCl_5$, $MeAlRCl_3$ ($Me=Li, K, Na, Mg, Ca$), $MeInCl_5$ ($Me=Mg, Ca$), а также аквакомплексы некоторых индивидуальных хлоридов и алкилхлоридов металлов (Al, Mg, In, Bi).

Электрофильная каталитическая деструкция некоторых полимеров (полиэтилен, полиизобутилен, бутилкаучук) протекает в интервале температур 473-653К с высокими выходами газообразных продуктов (до 93% мас.) с преобладанием в их составе насыщенных и ненасыщенных C_4 -углеводородов (47-99% мас.). Умеренное снижение кислотности катализаторов типа $H[MeAlCl_4OH]$ и $H[MeAlCl_5OH]$ по сравнению с $AlCl_3$ благоприятно сказывается на селективности процесса в отношении выхода C_4 , особенно C_4 -углеводородов. Закономерности процесса описаны с т.з. цепного карбоний-ионного механизма.

Конверсия в пересчете на серу для некоторых видов соединений достигает 80-90% мас. Для этого процесса также принят карбоний-ионный механизм.

Сходным образом процессам термокаталитической деструкции и дегидросульфуризации подвергаются низкомолекулярные углеводороды и серусодержащие компоненты в составе продуктов нефтепереработки. При этом дополнительно отмечается способность электрофильных катализаторов на основе хлоридов металлов проявлять активность в

процессах дегидрирования и гидрирования углеводородов. Об этом, в частности, свидетельствует наличие в газовых продуктах реакций водорода (напр. До 9,7% об. в случае деструкции додекана при 523К на $\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$ аномально высокие количества изобутана и других насыщенных углеводородов (до 52% об. предельных $\text{C}_3\text{-C}_4$ в том же эксперименте).

Представляют интерес катализаторы пиролиза углеводородного сырья на основе безводного хлорида бария, позволяющая проводить процесс пиролиза при более низких температурах по сравнению с промышленным процессом и со значительным превышением по выходу низших олефинов[1,2]

[1] Цадкин М.А., Бадикова А.Д. Пиролиз бензина в присутствии хлоридов металлов. Вестник Башкирского университета. 2015. Т.20. №4 С. 1198-1200

[2] Колесов С.В., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. Разработка катализаторов пиролиза на основе хлоридов бария для промышленного применения Журнал прикладной химии 2003. Т.76. №3. С. 422-429

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ РЗМ В СИСТЕМАХ СО СМЕСЯМИ СОЛЕЙ АМИНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Царева Ю.В., Белова В.В.

Лаборатория аналитической химии и методов разделения ИОНХ РАН

tsareva.juliana@ya.ru

Исследовано межфазное распределение нитратов редкоземельных металлов (РЗМ) в трехкомпонентных системах состава 1:1:1 (вода-гексан-изопропиловый спирт) и в экстракционных системах 1:1 (вода-гексан). Для извлечения РЗМ в органическую фазу (гексан) добавлялись бинарные экстрагенты на основе аминов, а также их смеси. При использовании ди(2-этилгексил)фосфата триоктиламмония (R_3NHA) в системе 1:1:1 экстрагируемость лантаноидов увеличивается в ряду $La < Nd < Eu < Dy < Er$, который соответствует увеличению атомного номера металлов и коррелирует с их экстрагируемостью в исходной экстракционной системе с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, однако в органической фазе при концентрациях РЗМ более 0.01 моль/л наблюдается образование малорастворимых соединений LnA_3 , как и в экстракционных системах. В связи с этим для извлечения РЗМ были исследованы различные смеси бинарных экстрагентов на основе аминов и органических кислот. Было установлено, что при использовании смеси ди(2-этилгексил)фосфата триоктиламмония и каприлата дициклогексиламмония (R_2NHHA) повышается растворимость экстрагируемых продуктов как в экстракционных системах 1:1, так и в трехкомпонентных системах 1:1:1. Методом изомолярных смесей было показано, что коэффициенты распределения РЗМ из водных 0.5 М растворов $NaNO_3$ значительно повышаются с увеличением доли R_2NHHA в смеси бинарных экстрагентов в экстракционных и трехкомпонентных системах. Было изучено влияние соотношения R_3NHA и R_2NHHA в смесях, концентрации смеси экстрагентов и металлов на извлечение и разделение РЗМ в одно- и двухкомпонентных растворителях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (грант № 17-03-00263).*

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Черный Н.К., Ломовицкая М.В., Фишер А.И., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

wulfgar.nk@gmail.com

Интерес к карбоксилатным комплексам кобальта вызван уникальным сочетанием их структурных, магнитных и каталитических свойств. Изучение связи между особенностями строения карбоксилатов кобальта и их каталитической активностью позволит моделировать новые высокоэффективные катализаторы реакций гидросилилирования.

Нами были синтезированы и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) комплексы $\text{Co}(\text{RCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Pr}^i$ [1], Ph, $p\text{-Bu}^i\text{C}_6\text{H}_4$. Комплексы получены при взаимодействии соответствующей карбоновой кислоты с $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

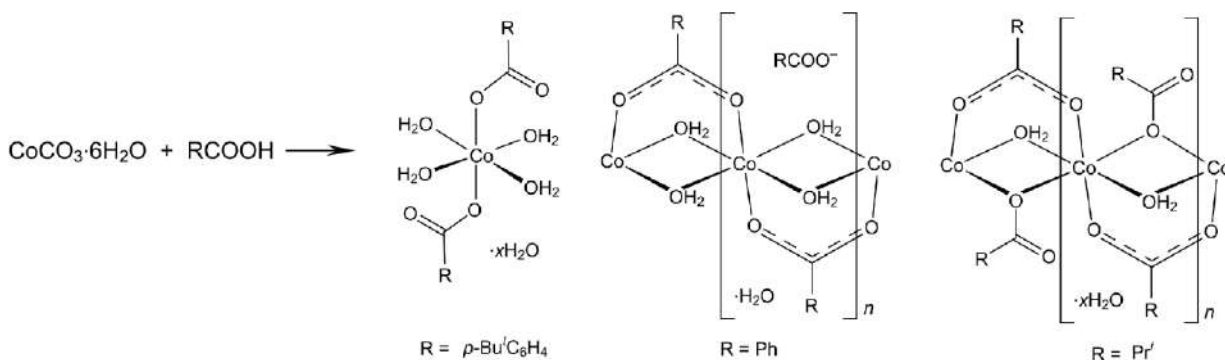


Рис. 1. Схема синтеза и строение исследуемых комплексов

Несмотря на идентичные условия выделения карбоксилатов в кристаллическом виде, p - (третбутил)бензоатный комплекс представляет собой мооядерное соединение, тогда как изобутиратный и бензоатный комплексы имеют полимерное цепочечное строение. Бензоатный комплекс является ионным соединением с полимерным катионом, заряд которого скомпенсирован внешнесферными бензоатными анионами.

Известная каталитическая активность комплексов кобальта в реакциях гидросилилирования [2, 3] предопределила изучение каталитических свойств полученных карбоксилатов кобальта(II) в реакции гидросилилирования ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном

(рисунок 2), продуктами которой являются соответствующие силиловые эфиры спирта (А) и енола (Б).

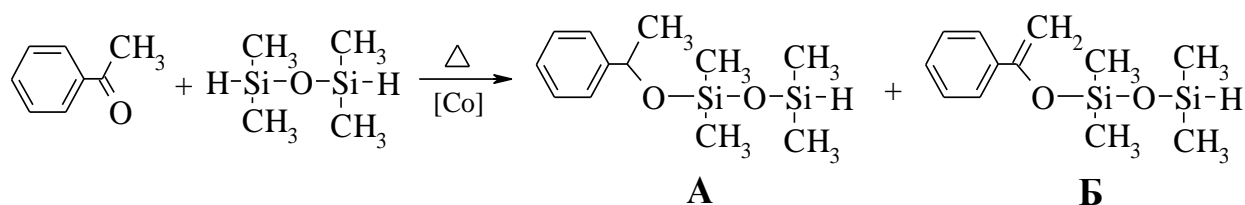


Рис. 2. Реакция гидросилилирования ацетофенона

Оптимальный температурный режим проведения реакций составляет не менее 120 °С при мольном соотношении ацетофенон : силоксан : катализатор равном 1:3:(0.01÷0.02). Селективность присоединения 96÷99%; активность комплексов убывает в ряду: $\text{Co}(\text{Pr}^i\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Co}(p\text{-Bu}^i\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \gg \text{Co}(\text{PhCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Основным побочным процессом при гидросилилировании является диспропорционирование тетраметилдисилоксана, приводящее к линейным силоксанам $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_m\text{H}$ ($m = 2\div 5$). Обнаружено, что каталитические процессы сопровождаются окислением $\text{Co}(\text{II})$ до $\text{Co}(\text{III})$.

[1] Fischer A.I., Gurzhiy V.V., Aleksandrova J.V., Pakina M.I. // Acta Cryst. 2017. E73, 318–321.

[2] Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P. Advances in Silicon Science / Ed. B. Marciniak. London: Springer, 2009. Vol. 1. 398 p.

[3] Hofmann R.J., Vlatković M., Wiesbrock F. // Polymers. 2017. Vol. 9, N 10. P. 534.

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ В ПРЯМОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1

*Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Егоров А.В.¹, Кротова И.Н.¹, Чумакова Н.А.¹,
Чистяков А.В.², Жарова П.А.², Арапова О.В.², Губанов М.А.²*

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

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

ezzgelenko_darya@mail.ru

Эффект синергизма – это эффект резкого (на порядки) увеличения скорости реакции в присутствии биметаллического катализатора по сравнению со скоростью каталитического процесса в присутствии монометаллических аналогов. Разработка синергетических катализаторов конверсии биооксигенатов (например, этанола) представляет безусловный интерес, т.к. потенциально позволяет получать стабильные и селективные катализаторы с относительно низким содержанием драгоценного металла.

В настоящей работе методами ионного обмена и пропитки синтезированы биметаллические образцы Au-Ce/Al₂O₃, Au-Al/Al₂O₃ и их монометаллические аналоги. Содержание Au, Ce и Al в образцах составило 0.2, 0.3 и 0.3 вес.%. Активность образцов измерена в конверсии этанола в бутанол-1 в стандартных условиях (275 °С, 5 ч, 25 мл C₂H₅OH, 5 г катализатора). Установлено, что выход бутанола-1 изменяется в ряду Au-Al/Al₂O₃ (15%) > Au-Ce/Al₂O₃ (11%) > Au/Al₂O₃ (4.8%) > Ce/Al₂O₃ (0.2%) > Al/Al₂O₃ (0.03%). Таким образом, активность биметаллических образцов превышает сумму активностей их монометаллических аналогов, что указывает на синергизм каталитического действия фаз Au-Ce и Au-Al. Природа этого эффекта будет изучена нами в дальнейших работах с применением современных методов анализа поверхности катализаторов, включая ПЭМ, ЭДА, РФЭС, ТПД и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)