

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



**ИОНХ РАН
11–14 АПРЕЛЯ 2017 ГОДА
VII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2017 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:

академик В.М. Новоторцев
(*председатель*)
чл.-корр. РАН В.К. Иванов
(*зам. председателя*)
академик И.Л. Еременко
академик Ю.А. Золотов
академик Н.Т. Кузнецов
академик А.И. Холькин
чл.-корр. РАН К.Ю. Жижин
д.т.н. А.А. Вошкин
д.х.н. К.С. Гавричев
д.х.н. А.А. Сидоров

Программный комитет:

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

Порядок работы: Конференция проводится с 11 по 14 апреля 2017 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 11 апреля с 10:00 до 10:45. Открытие конференции будет проходить в конференц-зале (1 этаж). Заседания будут проходить в конференц-зале (1 этаж), 217 аудитории (2 этаж) и в малой учебной аудитории (МУА, этаж А) в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 12 и 13 апреля в холле 1 этажа ИОНХ РАН.

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

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

ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ 15 ГРУППЫ

Адонин С.А.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

²Новосибирский государственный университет

adonin@niic.nsc.ru

Доклад посвящен развитию химии полигалогенидных комплексов постпереходных металлов. Ранее нами было показано [1-3] существование нового класса галогенидных комплексов Bi – полибромид- соединений, содержащих большее количество атомов Br, чем классические ПГВ. Соединения такого типа могут быть получены по схеме



где cation – органический катион. В зависимости от его природы, могут образовываться дискретные анионные, одно- или двухмерные полимерные полибромидные комплексы различного состава и строения (на данный момент обнаружено 6 структурных типов).

В ходе дальнейшей работы нами было обнаружено, что предложенная нами синтетическая стратегия может быть использована для синтеза смешаннополигалогенидных соединений – полибром(хлоросивмутатов) и полийод(бромовисмутатов). Кроме того, аналогично может быть получено семейство полигалогенидных комплексов сурьмы (III), демонстрирующих значительные отличия структурной химии, обусловленные выраженным влиянием неподеленной пары.

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

[2] Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. // Chem. Commun. 2016, 52, 5061

[3] Adonin S.A., Perekalin D.S., Gorokh I.D. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 62011

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АЛКИЛЬНЫХ И АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Анисимов А.А., Турышев Е.С., Кубасов А.С.

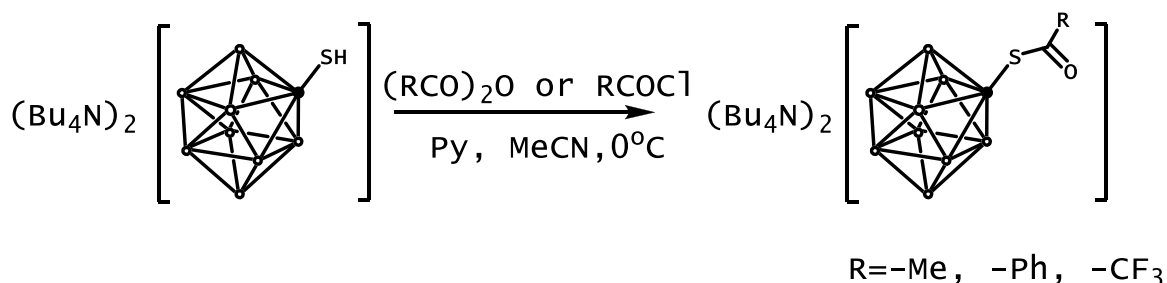
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российский химико-технологический институт им. Д. И.Менделеева

anisimov.alex.a@gmail.com

Перспективным подходом в лечении онкологических заболеваний представляется бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ), это объясняется ее избирательным воздействием непосредственно на клетки злокачественных опухолей. Клинический интерес к БНЗТ в нейроонкологии сфокусирован на терапии глиом, в частности глиобластомы, также она может быть применена при метастатическом поражении головного мозга. Для этого необходим источник эпитепловых нейтронов, соответствующий требованиям БНЗТ, и 10В-содержащий препарат, который будет селективно накапливаться в опухолевой ткани [1-6]. Что ставит задачу получения препаратов способных поступать в клетки опухоли и накапливаться в них.

В данной работе были исследованы реакции взаимодействия аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с ангидридами карбоновых кислот (ацетилхлорид, бензоилхлорид и ангидрид трифторуксусной кислоты) и изучены реакции гидролиза данных соединений в водных растворах при различных значениях pH.

Реакции ацилирования аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ ангидридами карбоновых кислот протекают в ацетонитриле в присутствии триэтиламина или пиридина при 0°C.



Затем, получали водорстворимую натриевую соль по обменной реакции с тетрафенилборатом натрия и исследовали реакцию гидролиза полученных производных в буферных растворах в диапазоне (pH1-14).

Ацилированные производные $[B_{10}H_9SCOR]^{2-}$ показали удивительную устойчивость к гидролизу по сравнению со сложными тиоэфирами, что указывает на возможность применения данного класса соединений для целей БНЗТ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НШ-6541.2016.3
и гранта Президента РФ МК-7075.2016.3.*

- [1] В.В. Каныгин, А.И. Кичигин, Н.В. Губанова, С.Ю. Таскаев. Вестник рентгенологии и радиологии № 6, 2015, 36;
- [2] И. Н. Клюкин, А. П. Жданов, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2013. №12. С.1559;
- [3] К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. 2005. Т.50. №1. С.29-34;
- [4] Е.Ю.Матвеев, А.С. Кубасов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т.Кузнецов // Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 7, с. 858-868;
- [5] А. С. Кубасов, Е. Ю. Матвеев, И. Н. Полякова, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 2, с. 238–242.
- [6] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Journal of Organometallic Chemistry 828 (2017) 106-115.

МАГНИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

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

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

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

anokhin.evgeny@gmail.com

Модифицирование поверхности магнитных частиц является важным шагом к их дальнейшему практическому применению. В случае магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция, несущих большой постоянный магнитный момент, существует проблема сильной агрегации частиц за счёт интенсивных диполь-дипольных взаимодействий. Ранее в литературе не было описано успешное получение неагрегированных наночастиц гексаферрита с модифицированной поверхностью.

Целью настоящей работы была разработка методики получения наноструктур типа «ядро-оболочка», в которых одиночные частицы гексаферрита покрыты слоем диоксида кремния.

В качестве исходного материала были использованы стабильные водные коллоидные растворы на основе неагрегированных наночастиц гексаферрита стронция. Такие коллоиды получали путём растворения стеклообразного прекурсора номинального состава $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$, отожженного при 700°C . Коллоидные частицы представляли собой пластинки диаметром 50 нм и толщиной 5 нм и характеризовались намагниченностью насыщения 35 э.м.е./г и коэрцитивной силой 3200 Э.

Для модифицирования коллоидных частиц диоксидом кремния был использован модифицированный метод Штобера. Суть методики заключается в щелочном гидролизе водно-спиртового раствора тетраэтоксисилана, содержащего в себе наночастицы гексаферрита, которые выступали в роли центров зародышеобразования.

В результате гидролиза в зависимости от условий синтеза были получены два различающихся типа структур. Первый тип представляет собой образования типа «ядро-оболочка», т.е. одиночные наночастицы гексаферрита, покрытые диоксидом кремния. Согласно ПЭМ, модифицированные частицы имеют форму сплюснутых сфер, больший из диаметров которых составляет приблизительно 100 нм. Золь подобных частиц в отсутствие

дополнительной стабилизации остаётся во взвешенном состоянии в течение 24 ч. Во втором случае материал был получен в отсутствие перемешивания и при некотором избытке гидролизуемого тетраэтоксисилана. Структура этого типа представляет собой гель диоксида кремния, с частицами гексаферрита стронция внутри. По данным ПЭМ, микроструктура частиц геля представляет собой «пудинг с изюмом»: в матрице диоксида кремния равномерно и хаотично распределены частицы гексаферрита. Такие гели не изменяют своё состояние в течение года, а при высушивании превращаются в порошки высокопористого SiO_2 с магнитными частицами гексаферрита (1,7 масс. %).

Полученные структуры типа «ядро-оболочка» могут быть перспективными для применения в качестве магнитных наноконтейнеров, а также для создания контролируемых магнитным полем оптически активных коллоидных кристаллов. Гелеподобные структуры «пудинг с изюмом» могут найти применение в качестве магнитных сорбентов или могут быть использованы для создания оптически анизотропных сред.

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

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Cd-Ge-As В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ РАСПЛАВА СОСТАВА CdGeAs₂

Аронов А.Н.¹, Маренкин С.Ф.^{1,2}, Федорченко И.В.¹

¹Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН

²НИТУ МИСиС, Москва, Россия

[Aronov AN@mail.ru](mailto:Aronov_AN@mail.ru)

Комплексом методов физико-химического анализа показано, что при высоких скоростях охлаждения расплавов тройной системы Cd–Ge–As возможно образование метастабильных фаз, в частности Cd₃Ge₂As₄. В этой системе образуется полупроводник CdGeAs₂, обладающий уникальными свойствами, который используется в нелинейной оптике для удвоения частот лазерного излучения в ИК области спектра [1,2]. Отжиг Cd₃Ge₂As₄ при температурах выше 450°C приводит к образованию двойной эвтектики Cd₃As₂–CdGeAs₂ состава 42.20 ат.% Cd, 15.69 ат.% Ge, 42.11 ат.% As и тройной эвтектики Cd₃As₂–CdGeAs₂–CdAs₂, 42.70 ат.% Cd, 15.06 ат.% Ge, 42.24 ат.% As. Дифрактограммы образцов содержали пики, которые относятся к фазе Cd₃Ge₂As₄ [3]. Есть небольшое количество пиков, которые не удалось интерпретировать, они не соответствовали фазам с элементами Cd, As и Ge, включенными в базу ICDD PDF-2.

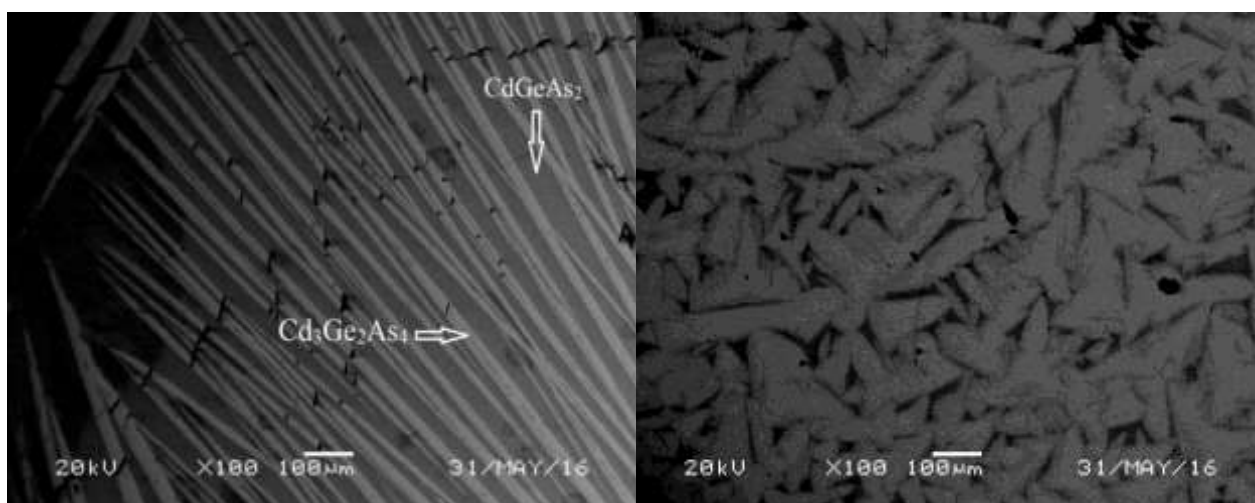


Рис. 1. Микроструктуры образцов синтезированных из составов CdGeAs₂ (слева) и Cd₃Ge₂As₄ (справа)

*Частичное финансирование данного исследования осуществлялось при поддержке РФФИ
проект №16-33-00104.*

- [1] *Andreev Y., Geiko P., Voevodin V. // 4th Korea-Russia Int. Sympos. Sci.Techn. 2000. V.3. P. 416.*
- [2] *Voevodin V.G., Grinyaev S.N., Voevodina O.V. // Mater. Sci.Semicond. Proces. 2003. V. 6, № 5-6. P. 385.*
- [3] *Brian J. Riley, Bradley R. Johnson, Jarrod V. Crum, and Michael R. Thompson // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95 № 7. P. 2161.*

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.

Бандукова А.Е.¹, Тихонов А.Ю.², Мясников С.К.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

banda2304@yandex.ru

Эффективное использования водных ресурсов является одной из важнейших задач ресурсосбережения, где большое внимание уделено очистке сточных вод, образующихся в результате производственной и хозяйственной деятельности человека. Особое внимание уделяется загрязнению сточных вод экотоксикантами-тяжелыми металлами, оказывающими негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

К наиболее эффективным методам очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов относят процессы сорбции на природных алюмосиликатных глинах. В работе [1] было показано, что природные минеральные сорбенты обладают разными механизмами сорбции, а концентрация сорбента в модельном растворе значительно влияет на количественные характеристики сорбции из-за различных возникающих эффектов.

В настоящей работе проводилось определение характеристических энергий сорбции ионов тяжелых металлов на цеолите, активированном угле и оксиде алюминия, а также сравнение их с ранее измеренными значениями аналогичных энергий для каолиновой (основной компонент - каолинит) и бентонитовой (основной компонент - монтмориллонит) глин.

Для определения механизма и количественных характеристик сорбции, полученные результаты были обработаны по модели Дубинина-Радушкевича (далее Д-Р), искомые параметры которой позволяют определить характеристическую энергию сорбции E .

Основываясь на собственных данных, а также данных других исследователей, можно резюмировать, что полученные значения E , которые находятся в интервале от 8 до 20 кДж/моль, свойственны физической адсорбции (за счет Ван-дер-Ваальсовских сил) и переходной области (ионный обмен или слабая химическая сорбция с поверхностным гидролизом Me^{2+} , комплексообразованием и возможным осаждением гидроксидов). Для химического механизма характерны более высокие значения энергии.

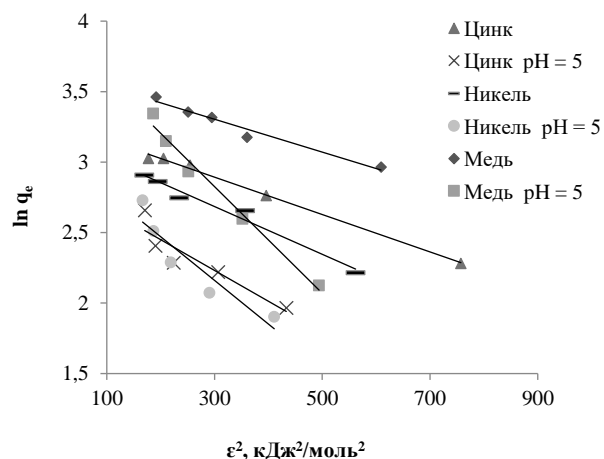
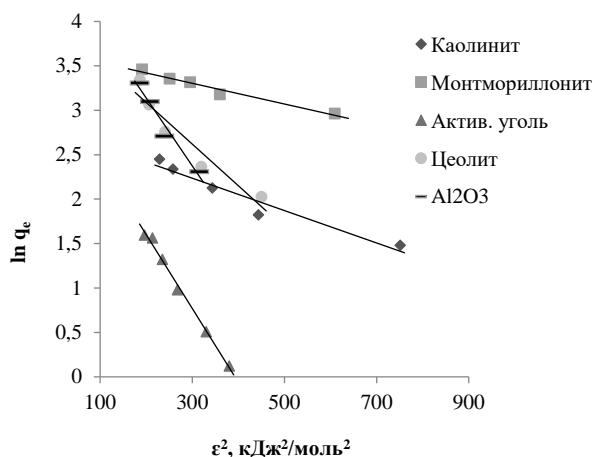


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов меди на сорбентах различной природы: q_e – адсорбционная емкость, мг/г; ε – потенциал Поляни, кДж/моль.

Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов меди, никеля и цинка на монтмориллоните при постоянных и переменных значениях pH

По изотерме Д-Р (рис. 1) получили характеристические энергии сорбции меди на монтмориллоните 20.7 кДж/моль, каолините 16.6 кДж/моль, активированном угле 7.8 кДж/моль, цеолите 10.3 кДж/моль и на оксиде алюминия 8.1 кДж/моль. Таким образом, для природных глинистых минералов преобладают переходная область от физической к химической адсорбции, в то время как для цеолитов, активированных углей и оксида алюминия характерна физическая сорбция.

Характеристические энергии сорбции при адсорбции ионов меди, цинка и никеля на бентонитовой глине (рис. 2), составили 20.7, 19.6 и 17.2 кДж/моль, а адсорбционные емкости 32.7, 21.3, 18.6 мг/г, соответственно. При поддержании pH раствора, равным 5, характеристические энергии сорбции для тех же металлов составили 11.5, 15.1 и 12.7 кДж/моль. При этом адсорбционные емкости 52.5, 17.9 и 21.9 мг/г, соответственно.

Эксперименты с изменением pH подтверждают, что природные сорбенты изменяют свойства раствора, а так же вносят значительные изменения в адсорбционные характеристики.

[1] Тихонов А.Ю. Сорбция, кристаллизация и коагуляция ионов Me^{2+} в совмещенном процессе очистки воды / Тихонов А.Ю., Бандукова А.Е., Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Тезисы VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 2016, Москва, С. 251-252.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОФИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО АЭРОГЕЛЯ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Бахия Т.^{1,2}, Хамизов Р.Х.²

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

² НИЦ «АО «НПП «Радий», г. Москва

crbakhia@list.ru

Аэрогели – высокопористые материалы (сегодня лучшие показатели пористости достигают 99,9 %) с низким значением плотности и высоким показателем удельной площади поверхности, обладающие также хорошими сорбционными свойствами. Аэрогели из графена и углеродных нанотрубок обладают еще и электропроводностью, что приводит к тому, что данный материал может использоваться в упругих и гибких проводниках, проводящих полимерных композиционных материалах, для адсорбции органических веществ, в том числе, для решения экологических проблем, в суперконденсаторах, аккумуляторах, а также - в установках для опреснения воды (Capacitive Deionization (CDI)) [1].

В связи с этим **целью** нашей работы является получение электропроводящего гидрофильного и высокопористого материала, который сможет применяться в ячейках для опреснения воды.

Задачи: 1) Анализ литературных данных по методам синтеза, а также теории и практике процессов с аэрогелями с фокусом на CDI; 2) Освоение методов синтеза оксида графена и аэрогеля, в том числе, изучение литературных данных по вопросу устойчивости суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях и подбор наиболее подходящего поверхностно-активного вещества; 3) Разработка более совершенного метода синтеза аэрогеля с заменой гидразин-гидрата на стадии восстановления оксида графена на более «зеленый» реагент; 4) Разработка методики гидрофилизация аэрогеля.

Первой частью нашей работы был синтез оксида графена модифицированным методом Хаммерса [2]. Синтез проводили из мелкодисперсного графита воздействием сильных окислителей. Также для улучшения диспергирования оксида графена на последней стадии синтеза была применена мощная ультразвуковая обработка.

Улучшения растворимости углеродных нанотрубок в воде удалось добиться с использованием ультразвуковой обработки, исключив применение поверхностно-активных веществ, которые неблагоприятно повлияли на образование “скелета” конечного материала.

В ходе работы нами был использован по аналогии с оксидом графена «зеленый» метод восстановления [3] композиционного материала – парами D-глюкозы. Данный химический реактив заменил такой токсичный реагент как гидразин-гидрат.

Были получены граничные значения концентраций и соотношений водных суспензий оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок, при которых возможно получение высокопористого электропроводящего материала (при заданных условиях).

Одной из главных проблем была гидрофилизация материала - без потери электронной проводимости. При обработке 10%-ым раствором азотной кислоты нам удалось получить материал – гидрофильный электропроводящий аэрогель, который является перспективным для создания ячеек для деионизации.

[1] *Yoram Oren* Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review) // *Desalination*, 2008, v. 228, p. 10-29

[2] *Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour* Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano*, 2010, v. 4, no. 8, p. 4806–4814

[3] *Jinping Zhao, Songfeng Pei, Wencai Ren, Libo Gao, and Hui-Ming Cheng* Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films // *ACS Nano*, 2010, v. 4, no. 9, p. 5245–5252

СИЛИЦИРОВАНИЕ TaC В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ SiO

Беляев И.М.¹, Истомин П.В.¹, Истомина Е.И.²

¹Лаборатория керамического материаловедения Института химии Коми научного центра
УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Лаборатория ультрадисперсных систем Института химии Коми научного центра УрО РАН,
Сыктывкар, Россия

987ilya@gmail.com

Карбиды переходных металлов IVB-VB групп характеризуются высокими температурами плавления и, поэтому, представляют интерес для применения в средах со сверхвысокими температурами. Ожидается, что добавки кремнийсодержащих фаз могут улучшить их свойства, такие как спекаемость, трещиностойкость, сопротивление к окислению и т. д. Чтобы достичь этого, необходимо сформировать силицидную оболочку на поверхностях частиц карбида до спекания. В связи с этим, мы предлагаем силицировать порошки карбидов переходных металлов в газовой атмосфере SiO.

В данной работе исследованы особенности высокотемпературного силицирования порошков TaC газом SiO. Силицирование проводили в многосекционном реакторе, собранном из корундовых тиглей. Реакционным источником газа SiO выступала эквимольная смесь порошков Si и SiO₂. Термообработку проводили в вакуумной электропечи при 1400°C в течение 1 часа при постоянной откачке газов. Установлено, что в результате силицирования порошков TaC, на поверхности его частиц формируются силициды тантала Ta₅Si₃ и TaSi₂. Полученные порошки с различным содержанием силицидных фаз подвергали горячему прессованию под давлением 25 МПа при 1700°C в течение 1 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект № 15-6-3-42)

с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия»

Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ НА ОСНОВЕ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ИТТРИЯ

*Бережной Г.С.*¹, *Киракосян Г.А.*^{2,3}, *Мартынов А.Г.*², *Горбунова Ю.Г.*^{2,3}, *Цивадзе А.Ю.*^{2,3}

¹Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

³ИОНХ РАН, Москва, Россия

georgy.bereg.97@gmail.com

Уникальные физико-химические свойства фталоцианинов и их комплексов обуславливают их широкое применение в качестве красителей и светочувствительных компонентов материалов и устройств. Синтез упорядоченных мультикомпонентных ансамблей на основе фталоцианинов позволяет расширить области их применения. Введение краун-эфирных заместителей в молекулу фталоцианина позволяет использовать супрамолекулярный подход для получения таких мультикомпонентных ансамблей – в присутствии катионов щелочных металлов краун-замещенные фталоцианинаты образуют супрамолекулярные ансамбли, архитектура которых зависит от строения краун-замещенных рецепторов.

В данной работе взаимодействием тетра-15-краун-5-фталоцианина и $Y(acac)_3 \cdot nH_2O$ с бисфталоцианинатами $Y(Ph)_2$ или $La(Ph)_2$ были синтезированы гетеролептические трехпалубные краунфталоцианинаты иттрия – **1a** и **2a** соответственно (Рис.1) [1,2].

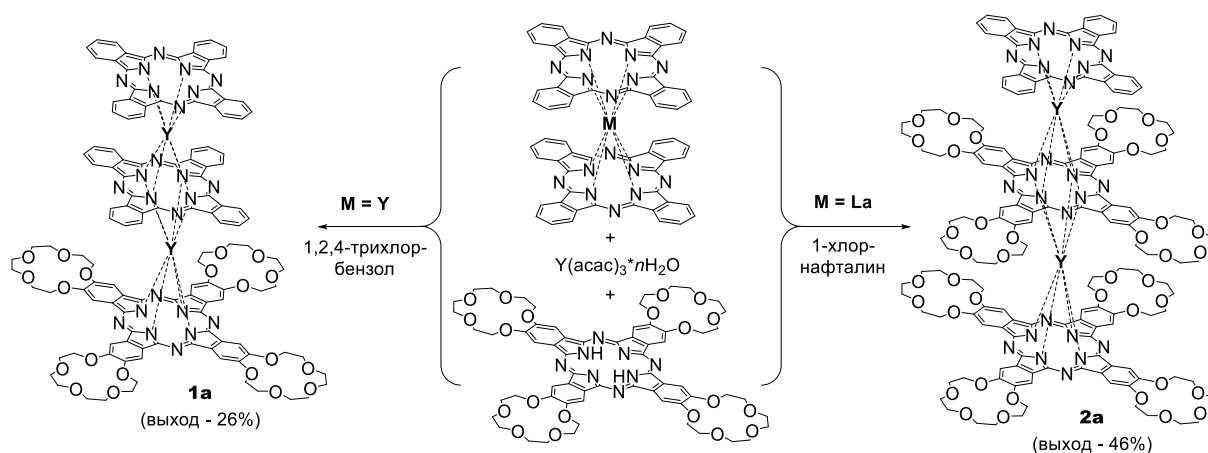


Рис. 1. Синтез гетеролептических трехпалубных краун-фталоцианинатов иттрия

Взаимодействие рецепторов **1a** и **2a** с ацетатом калия в смеси хлороформа и метанола было изучено с использованием методов спектрофотометрического и ЯМР-титрования, а также диффузионно-направленной спектроскопии ЯМР (DOSY). Было показано, что комплекс **1b** в присутствии КОАс образует супрамолекулярный димер с увеличением молекулярного размера в 2,39 раза (Рис.2).

В случае комплекса **2b**, молекулярный размер которого в 1,43 раза больше комплекса **2a**, происходит внутримолекулярное встраивание катионов K^+ между соседними краун-замещенными лигандами без образования димерных ансамблей. Такой процесс должен сопровождаться изменением конформации краун-замещенного трисфталоцианината с заторможенной на заслоненную. Таким образом, комплекс **2b** может рассматриваться как молекулярный переключатель, управляемый ионами щелочных металлов.

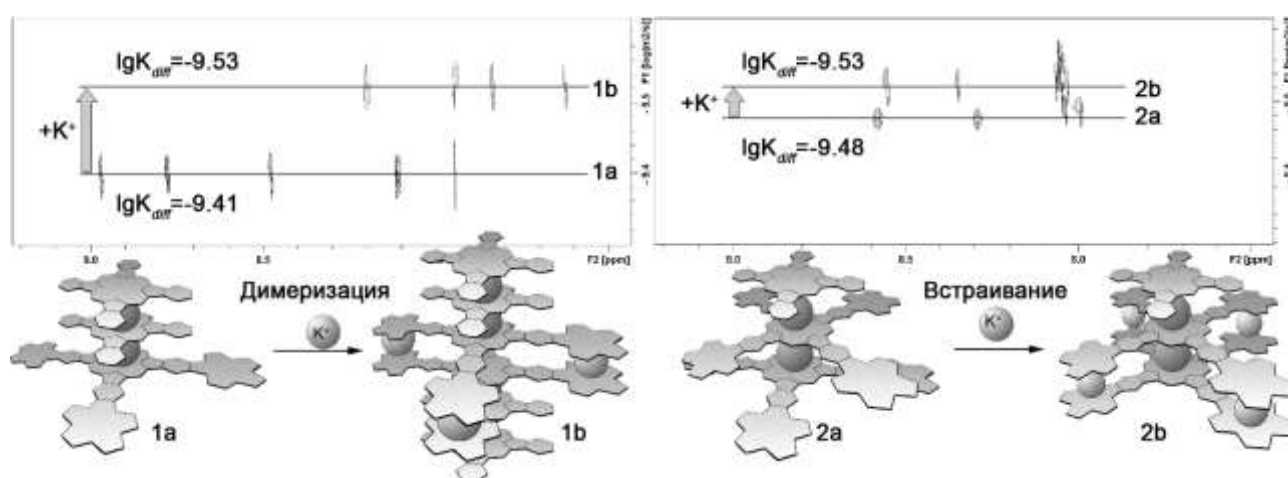


Рис. 2. Изменения в спектрах DOSY 1H -ЯМР краун-замещенных рецепторов **1a** и **2a** в присутствии катионов калия с образованием супрамолекулярных ансамблей **1b** и **2b**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-8675.2016.3.

[1] Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Yu.G., Sakharov S.G., Nefedov S.E., Dolgushin F.M, Tsivadze A.Yu Diphthalocyaninatolanthanum as a New Phthalocyaninato-Dianion Donor for the Synthesis of Heteroleptic Triple-Decker Rare Earth Element Crown-Phthalocyaninato Complexes: Eur. J. Inorg. Chem, (2007), 4800–4807.

[2] Martynov A.G., Zubareva O.V., Gorbunova Yu.G., Sakharov S.G., Tsivadze A.Yu. Synthesis, spectral properties and supramolecular dimerisation of heteroleptic triple-decker phthalocyaninato complexes with one outer crown-substituted ligand: Inorganica Chimica Acta, 362, (2009), 11–18.

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА ИОНОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Берекчиан М.В., Петухов Д.И.

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

mikhail.berekchiyan@yandex.ru

Проблема разделения смесей возникла невероятно давно и охватила совершенно разные сферы человеческой деятельности: от просеивания муки в повседневной деревенской жизни до фильтрации воздуха противогАЗами во время войны. На основе многовекового опыта люди пришли к выводу, что наиболее удачно с этой задачей справляются мембраны. Например, к настоящему времени разработано большое количество методов мембранного разделения жидких смесей. Однако некоторые серьёзные проблемы всё ещё остаются нерешёнными, а ряд других требует усовершенствования. Среди таковых опреснение и очистка воды, фильтрация растворов белков и неорганических солей. Более того, сейчас нет единой общепринятой модели для описания диффузии ионов через пористые среды и предсказания свойств мембран.

В связи с этим, целью данной работы было изучение эффективного коэффициента диффузии катионов и анионов в порах мембран анодного оксида алюминия для построения модели ионной диффузии через каналы нанометрового размера. Выбор такого типа мембран обусловлен тем, что они являются отличным модельным объектом.

В рамках проделанной работы мембраны синтезировали окислением металлического алюминия в 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре 1–2°C и различных напряжениях. После анодирования проводили удаление металлической подложки и химическое травление барьерного слоя. Эксперименты по измерению эффективного коэффициента диффузии D_e проводили в ячейке, которая состоит из двух отсеков, разделённых мембраной. Концентрацию ионов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Структуру мембран охарактеризовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Согласно экспериментальным данным, скорость проникновения ионов сильно зависит от pH раствора (рис. 1), что приводит к изменению эффективного коэффициента диффузии (таблица 1). По всей видимости, существует две причины подобного поведения ионов.

Во-первых, это изменение мембранного потенциала с изменением рН раствора. Во-вторых, это диффузия протонов при низких значениях рН. Вследствие их большей подвижности они проникают через мембрану быстрее, чем другие катионы. Это приводит к одновременному снижению эффективного коэффициента диффузии катионов и увеличению эффективного коэффициента диффузии анионов в результате сохранения электронейтральности раствора. Более того, было установлено, что D_e зависит не только от рН, но также и от концентрации соли в исходном растворе: эффективный коэффициент диффузии возрастает с увеличением концентрации и его величина стремится к объёмному коэффициенту диффузии D_0 . Стоит отметить, что эффективный коэффициент диффузии различных катионов снижается с увеличением их заряда. Это можно объяснить ростом электростатических взаимодействий ионов с поверхностью мембраны и другими частицами вследствие большой плотности заряда. Мы также провели измерение мембранного потенциала $\Delta\Phi_m$ и предприняли попытку описать экспериментальные данные в рамках теории Теорелла-Мейера-Сиверса (ТМС-теория).

Таким образом, в рамках данной работы исследована зависимость эффективного коэффициента диффузии от рН и концентрации раствора, а также от природы ионов, проникающих через мембраны анодного оксида алюминия с заданным диаметром пор (от 20 до 200 нм). Кроме того, установлена величина мембранного потенциала и предпринята попытка описать полученные результаты в рамках ТМС-теории.

Таблица 1. Эффективный коэффициент диффузии, $[D_e \cdot 10^{11}] = \text{м}^2/\text{с}$; пористость 10%

	рН 3	рН 5	рН 7	D_0
Rb⁺	18±4	20±5	58±8	207
Br⁻	200±16	107±11	79±6	208

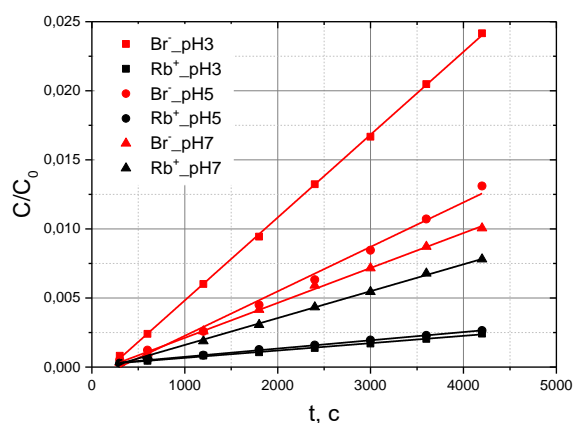


Рис. 1. Зависимость концентрации от продолжительности эксперимента для Rb⁺ и Br⁻ при различных рН

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BiSbO_4

Берсенева А.А.¹, Егорышева А.В.²

¹ФНМ, МГУ им М.В. Ломоносова

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

berseniha@gmail.com

Простота и экономичность технологии фотокаталитической очистки воды и воздуха излучением видимого диапазона делает ее предпочтительной для широкого использования и требует создания новых фотокатализаторов. Подходящими материалами с этой точки зрения являются соединения на основе оксидов висмута и сурьмы. BiSbO_4 уже зарекомендовал себя как перспективный фотокатализатор. Основными методами получения данного фотокатализатора являются твердофазный синтез с последующим измельчением [1] и синтез в гидротермальных условиях [2]. Данные методы связаны с использованием сложного оборудования, требуют больших энергозатрат и долгого времени синтеза. Они не позволяют получать высокодисперсные порошки с большой удельной поверхностью, обеспечивающую повышенную эффективность работы фотокатализатора. В то же время, применение подходов «мягкой» химии, в частности метода соосаждения, обеспечивает получение нанокристаллических порошков, но для BiSbO_4 данный метод не рассматривался из-за сильного различия растворимостей соединений висмута и сурьмы в кислотах и щелочах. Целью исследования стала разработка методики синтеза нанокристаллического BiSbO_4 методом соосаждения с последующим отжигом.

Изучено взаимодействие солянокислых растворов висмута и сурьмы с аммиаком. Показано, что на фазовый состав продукта влияет ряд факторов: выбор прекурсоров, избыток осадителя, скорость и порядок приливания, температура и продолжительность отжига. Однофазный образец синтезирован при температуре отжига 650°C , что на 350°C ниже, чем при твердофазном синтезе. С помощью полнопрофильного анализа было подтверждено, что образец относится к пр. гр. $I2/c$, и были определены параметры ячейки. По данным РЭМ порошок BiSbO_4 состоял из хорошо ограненных, вытянутых вдоль одного направления частиц длиной 1.0–2.0 мкм. Оценка по формуле Шеррера показала, что ОКР образца составляет 46 нм.

Исследовано влияние дополнительных агентов различной природы и концентрации на фазовый состав, размер и форму частиц BiSbO_4 . Введение ЭДТА позволило избежать появления примеси BiOCl . Однофазный образец был получен уже при 600°C при концентрации ЭДТА 0.7–1.5 вес.%. По мере увеличения концентрации ЭДТА габитус частиц изменяется от вытянутых (0.1 вес.% ЭДТА, рис.1) до плоских с поперечным размером не более 100 нм (1.5 вес.% ЭДТА). Введение катионного ПАВа (додецилтриметиламмоний бромид) также приводит к уменьшению размера частиц, в то время как использование анионного ПАВа (лаурилсульфата натрия) существенно не отражается на морфологии частиц.

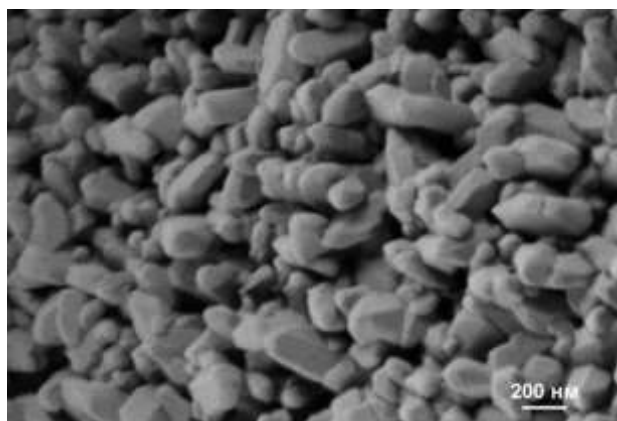


Рис.1. Микрофотография образца, синтезированного в присутствии 0.1 вес.% ЭДТА после отжига при 700°C (1ч.).

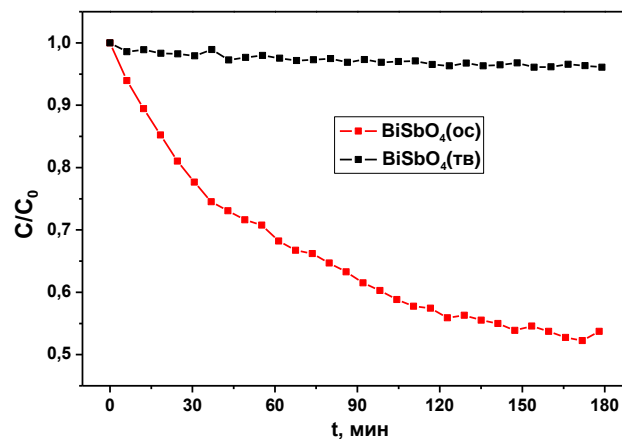


Рис.2. Разложение фиолетового кристаллического при $\lambda_{\text{возб}} = 300\div 700\text{нм}$.

Анализ спектров диффузного отражения показал, что край поглощения BiSbO_4 сформирован двумя переходами с энергиями 2.9 (непрямой, разрешенный переход) и 4.1 эВ (прямой, разрешенный переход). Положение полосы поглощения первого перехода соответствует видимой части спектра. С помощью модельной реакции разложения фиолетового кристаллического проведены предварительные эксперименты по изучению фотокаталитической активности нанокристаллического BiSbO_4 . Было установлено преимущество нанокристаллического BiSbO_4 , синтезированного методом соосаждения над образцом сравнения BiSbO_4 , полученным твердофазным синтезом (рис.2).

[1] Lin X.P., Huang F.Q., Wang D.W., et al. A novel photocatalyst BiSbO_4 for degradation of methylene blue// Appl. Catal. A. 2006. V. 307. P. 257-262.

[2] You Q., Fu Y., Ding Z., et al. A facile hydrothermal method to BiSbO_4 nanoplates with superior photocatalytic performance for benzene and 4-chlorophenol degradations// Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 5774-5780.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С ФЕНАНТРОИМИДАЗОЛАМИ

Билялова А.А.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

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

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

bilyalova555@yandex.ru

В настоящее время циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия (III) находят применение в органических светоизлучающих диодах (organic light-emitting diodes, **OLEDs**), в сенсорах, в качестве биологических меток. Перспективным представляется использование данных соединений ещё и в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако по некоторым характеристикам ЦМК иридия (III) уступают уже изученным в этом аспекте комплексам рутения (II). В частности, они обладают низкими молярными коэффициентами поглощения в видимой части электромагнитного спектра.

Ранее, в нашей лаборатории уже были изучены комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенил-бензимидазолами и было показано, что данные соединения могут быть использованы как фотосенсибилизаторы [1]. В ходе исследования выяснили, что введение донорных заместителей в лиганды не вызывает значительного усиления светопоглощения в видимой области.

Увеличение коэффициентов экстинкции может быть достигнуто за счет расширения сопряженной системы «донорных» лигандов (лигандов ответственных за поглощение света). Поэтому целью настоящей работы является синтез и изучение комплексов иридия (III) с замещенными 1-фенил-2-(R-фенил)-фенантроимидазолами (R = H; 4-Cl; 4-NO₂; 3,4-O-CH₃) (рис. 1).

Практическая часть выполнялась в три этапа. На первом были синтезированы и охарактеризованы донорные лиганды (L). Затем из IrCl₃·3H₂O получали димерные

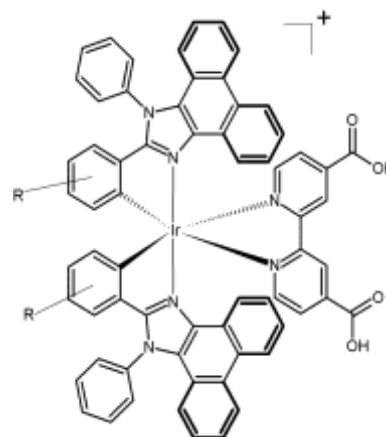


Рис. 1 ЦМК иридия (III) с фенантроимидазолами

нейтральные комплексы $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ из которых синтезировали четыре новых ЦМК иридия (III) состава $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N} = 4,4'$ -дикарбокси-2,2'-бипиридин).

Конечные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (ЯМР, масс-спектроскопия, СНН-элементный анализ, ЦВА, ЭСП, люминесцентный анализ).

В ходе работы выявлено, что введение в лиганд хлора в качестве заместителя повышает молярный коэффициент поглощения комплекса, а введение в лиганд метокси-группы приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения. За счет увеличения сопряженной системы «донорных» лигандов удалось повысить коэффициент экстинкции комплексов в области 350 – 400 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00604 «мол_а»).

[1] S. I. Bezzubov, Y. M. Kiselev, A. V. Churakov, S. A. Kozyukhin, A. A. Sadovnikov, V. A. Grinberg, V. V. Emets, V. D. Doljenko, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 347—354.

КОМПЛЕКСЫ 3D- И 4F-ЭЛЕМЕНТОВ

С 4-(ПИРИДИН-2-ИЛ)МЕТИЛЕНАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

*Бовкунова А.А.*¹, *Бажина Е.С.*¹, *Вараксина Е.А.*², *Медведько А.В.*³, *Ефимов Н.Н.*¹,
*Корлюков А.А.*⁴, *Кискин М.А.*¹, *Ерёменко И.Л.*¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

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

bovkunovaanna@gmail.com

Известно, что органические молекулы, содержащие гетероциклические пиридинные и триазольные кольца, являются перспективными лигандами для синтеза координационных соединений металлов, обладающих уникальными люминесцентными и/или магнитными характеристиками. В случае комплексов 4f-элементов наличие в молекуле пиридинных и триазольных фрагментов обеспечивает эффективное поглощение энергии, что необходимо для усиления люминесценции иона металла. Наличие триазольных мостиков в соединениях магнитоактивных 3d- и 4f-металлов способствует реализации обменных взаимодействий между парамагнитными ионами через канал M–N–N–M за счет коротких связей металл-азот и азот-азот.

В работе изучено взаимодействие солей лантанидов(III), меди(II) и цинка(II) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L), который ранее был использован для синтеза координационных полимеров кадмия и серебра [1, 2].

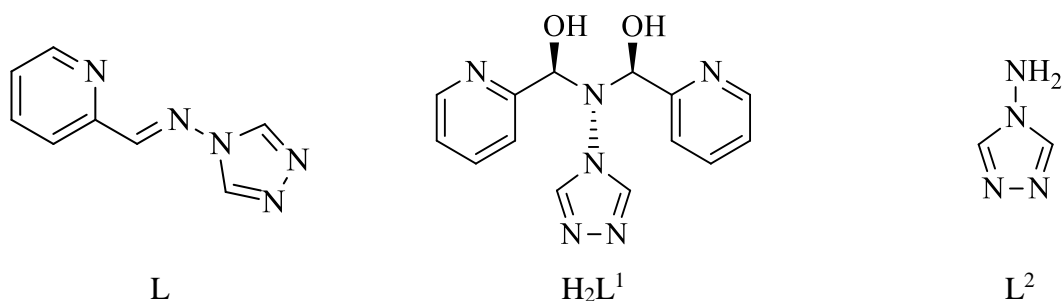
Установлено, что реакция нитрата лантанида(III) с L в смеси растворителей EtOH-MeCN приводит к образованию соединений $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3] \cdot 2L$ (где Ln = Gd (1), Eu (2), Tb (3), Dy (4)), которые по данным РСА и РФА имеют одинаковое строение: атом металла хелатно координирует три нитрат-аниона и три молекулы воды. В кристалле каждая молекула комплекса $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_3]$ связана с шестью молекулами L за счет водородных связей.

Взаимодействие $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ с L в смеси растворителей MeOH-MeCN даёт кристаллы трёхъядерного комплекса $[Zn_3(OAc)_6(L)_2]$ (5), в структуре которого концевые атомы цинка хелатно координируют по одной молекуле L и связаны с центральным атомом металла шестью мостиковыми ацетат-анионами. Наличие свободных для координации триазольных атомов N

в молекуле **5** даёт возможность использовать полученное соединение в качестве металлосодержащего блока для синтеза гетерометаллических полиядерных комплексов и координационных полимеров.

Выявлено, что при взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с **L** в водном растворе происходят процессы гидролиза и деструкции органического лиганда, результатом которых является образование двух новых лигандов – бис(пиридин-2-ил-метанол)-4-амино-1,2,4-триазола (H_2L^1) и 1-амино-4Н-1,2,4-триазола (L^2), формирующих с ионами Cu^{2+} координационные соединения. Установлено, что монокристаллы новых соединений могут быть получены путем медленной диффузии органического растворителя (MeOH, EtOH и MeCN) в водный раствор взаимодействующих реагентов. Изучено влияние органического растворителя на состав строения выделяющегося продукта реакции. Так, при использовании MeOH из раствора удается выделить кристаллы необычного 12-ядерного комплекса меди(II) $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^1)_4(\text{L}^2)_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**6**), а в случае EtOH и MeCN кристаллизуется 1D-координационный полимер $\{[\text{Cu}_3\text{L}^1(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**). По данным РСА новые соединения состоят из схожих трёхъядерных фрагментов меди(II), связанных между собой за счет триазольных колец лиганда H_2L^1 .

Исследование оптических характеристик соединений **2** и **3** выявило наличие малоинтенсивной металл-центрированной люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} . Результаты магнитных измерений комплексов **1**, **3**, **4** и **7** будут обсуждаться в докладе.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект №16-13-10537).*

[1] Dang D.-B., Li M.-M., Bai Y., Zhou R.-M. Two 2D Cd(II) coordination polymers based on asymmetrical Schiff-base ligand: Synthesis, crystal structures and luminescent properties// Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2013. V. 103. P. 101–107.

[2] Yeh Ch.-W., Tsou Ch.-H., Lee H.-T., Tsai H.-A., Suen M.-Ch. Silver(I) coordination polymers generated from asymmetrical Schiff-base ligands containing triazolyl and pyridyl rings// Polyhedron. 2015. V. 92. P. 12–21.

МЕЗОКРИСТАЛЛЫ – НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Бойцова О.В., Япрынцев А.Д., Иванов В.К.

ИОНХ РАН

boytsova@gmail.com

Идея формирования и структурирования неорганических материалов с помощью полимеров заимствована в окружающей природе и пользуется большой популярностью в современном мире синтеза. Форма, период, размер и морфология самоорганизованных мезокристаллов значительно определены используемым полимером, это дает в некоторых случаях возможность предсказать с большой точностью свойства получаемого материала. Новые неорганические материалы, получившие название мезокристаллов из-за особенностей своей архитектуры и морфологии, имеют огромный потенциал в качестве материалов для оптики, энергетики, медицины и др.

Предложен способ получения мезокристаллов NH_4TiOF_3 из геля, образованного $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и H_3BO_3 с добавкой линейных полимеров полиэтилен гликоля в качестве темплатирующей матрицы. Получены серии мезокристаллов NH_4TiOF_3 с участием различных полимеров (PEG-400, -2000 и -6000) и содержанием полимера в исходной смеси прекурсоров (от 10 до 40 мол.%). С увеличением длины полимера наблюдалось уменьшение планарного размера «квадратных» мезокристаллов. Важную роль в саморганизации кристаллитов в мезокристаллах играет соотношение выбранного прекурсора металла и введенного полимера. Особенности механизма образования мезокристаллов описаны с помощью данных рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии и методов электронной микроскопии. Продемонстрированы потенциальные возможности трансформации полученных мезокристаллов в высокорентрированные мезокристаллы TiO_2 , состоящие из наночастиц со средним размером от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ И РЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МОНОТИОКСАМИДОВ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

*Брунова В.В.¹, Чурусова С.Г.¹, Алексанян Д.В.¹, Нелюбина Ю.В.¹, Рыбалкина Е.Ю.²,
Козлов В.А.¹*

¹Лаборатория Фосфорорганических Соединений ИНЭОС РАН

²НИИ Канцерогенеза РОНЦ им. Н. Н. Блохина

ValBru@yandex.ru

Обнаружение противоопухолевой активности цисплатина и его аналогов придало импульс бурному развитию химии металлоорганических соединений Pt(II). Однако, со временем стало очевидно, что Pt(II) комплексы обладают достаточно сильным побочным действием, оказываемым на здоровые клетки живых организмов, а также в некоторых случаях было выявлено появление резистентности раковых линий к Pt(II) препаратам. Этот факт способствовал переключению внимания исследователей на синтез и изучение цитотоксичности металлоорганических соединений других биогенных металлов [1]. Принимая во внимание близость строения и координационных свойств платины и его ближайшего аналога палладия, комплексы Pd(II) занимают в этом ряду достойное место. Кроме того, в последнее время координационные соединения Re(I) используются не только в радиофармацевтике в качестве реагентов для диагностики, но и ряд из них обладает противораковой активностью [2]. Учитывая, что наличие полидентатных хелатирующих лигандов способствует увеличению стабильности металлоциклов в биологических объектах в процессе достижения ими биомишени, нами была разработана стратегия синтеза монотиооксамидов (тридентатных лигандов), содержащих в молекуле дополнительные донорные сайты, S-функционализацией соответствующих хлорацетамидов. Тиоамидирование последних проводили серой и морфолином в растворе ДМФА в мягких условиях (рис. 1).

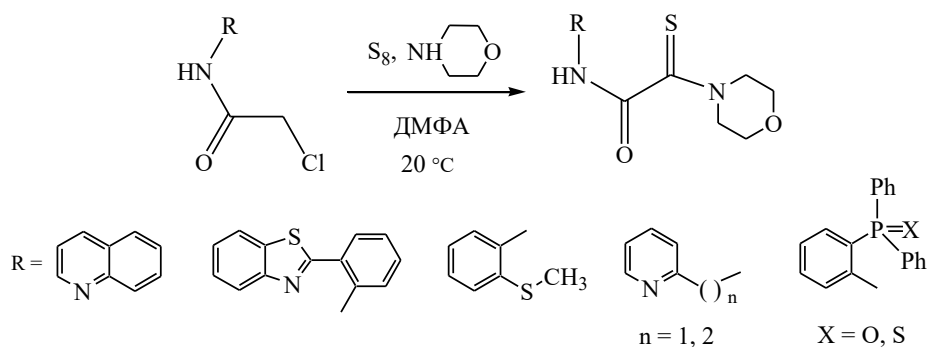


Рис. 1. Тиамидирование хлорацетамидов

Полученные монодиооксамиды легко подвергались прямому циклометаллированию под действием $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ и $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ с образованием $\kappa^3\text{-S,N,X}$ металлобициклов (где X= N, O, S) (I-V) (рис. 2).

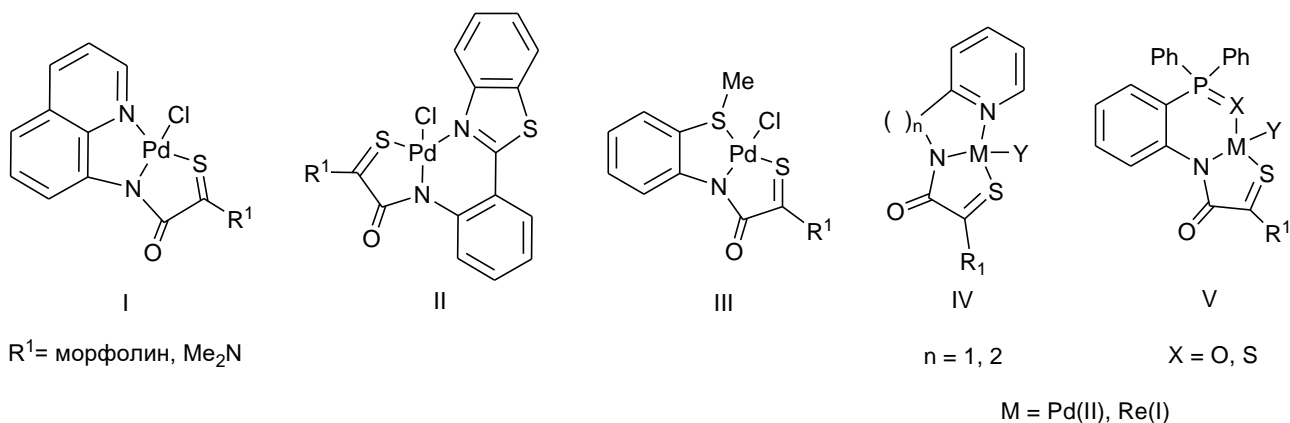


Рис. 2. Циклометаллированные монодиооксамиды

Первичные испытания полученных лигандов и металлоциклов *in vitro* на трех линиях раковых клеток (PC3 - рак простаты, HCT116 - рак толстой кишки, MCF7 - рак молочной железы) на противоопухолевую активность, проведенные в НИИ канцерогенеза, показали что комплексы Pd(II) и Re(I) обладают достаточно высокой цитотоксичностью, сравнимой и в некоторых случаях превышающей эталон – цисплатин. Наибольшую цитотоксичность для всех типов клеток проявили Pd(II) и Re(I) металлоциклы, содержащие пиридиновый фрагмент (IV).

[1] Barry N. P. E., Sadler P. J. Exploration of the medical periodic table: towards new targets// Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 5106.

[2] Leonidova A., Gasser G. Underestimated potential of organometallic rhenium complexes as anticancer agents// ACS Chem. Biol. 2014. V. 9. № 10. P. 2180.

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕДИ(II) С АЗОТ-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ
И ПЕРХЛОРИРОВАННЫМ АНИОНОМ $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
МЕТОДОМ ^{35}Cl ЯКР-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Бунова Д.В.¹, Авдеева В.В.², Кравченко Э.А.², Вологжанина А.В.³, Малинина Е.А.²,
Кузнецов Н.Т.²*

¹ Московский Технологический Университет (МИТХТ), Москва, Россия

² ИОНХ РАН, Москва, Россия

³ ИНЭОС РАН, Москва, Россия

dasha_bunova@mail.ru

Изучены реакции комплексообразования меди с N-донорными лигандами в присутствии перхлорированного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Моно-, би- и тетраядерные комплексы Cu(II) получали по реакциям комплексообразования, в том числе, сопровождающимся ОВР.

При взаимодействии солей меди(II) с *Віру* или водным раствором аммиака в присутствии $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в зависимости от соотношения M:L выделены моноядерные комплексы состава: $[Cu(Vіру)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN$ (**1**), $[Cu(Vіру)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2Vіру$ или $[Cu(NH_3)_4(CH_3CN)_2][B_{10}Cl_{10}]$ (**2**). Из ацетата меди(II) в присутствии *Phen* образуются смешанолигандные моноядерные комплексы общей формулы $[Cu(Phen)_2CH_3COO]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot nSolv$. Длительное кипячение реакционного раствора, содержащего ацетат меди(II), *Phen* и $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ привело к выделению димера $[Cu(Phen)_2(\mu-OH)_2(\mu-CH_3COO)Cu(Phen)_2][B_{10}Cl_{10}]$.

В ходе окислительно-восстановительной реакции на воздухе при комнатной температуре в результате взаимодействия $CuCl$ с *L* (*L* = *Phen*, *Віру*) в присутствии $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в DMF или DMSO образуются моноядерные смешанолигандные комплексы $[Cu(L)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot nSolv$; при длительном кипячении той же реакционной смеси в DMSO выделен тетраядерный комплекс $[(Cu_4(Phen)_4(\mu-OH)_4[B_{10}H_{10}]_2(DMSO)_2] \cdot 2DMSO$.

Идентификацию соединений проводили на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и PCA. Строение комплексных соединений **1**, **2** и $[Cu(Vіру)_2Cl]_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 2DMF$ установлено на основании корреляции данных PCA и ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии.

Согласно данным РСА в комплексе **2** атом меди находится в плоскоквадратном окружении, сформированным из атомов азота четырех молекул аммиака. Два атома азота молекул CH_3CN достраивают координационную сферу меди(II) до вытянутого октаэдра. В комплексах **1**, **2** и $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot 2\text{DMF}$ выявлено большое количество коротких контактов в том числе с участием атомов хлора перхлорированного замещенного производного. Вторичные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{B}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{B}$ and $p\cdots\pi$ ($\text{B}-\text{Cl}\cdots\text{C}$), вызываемые слабым нарушением электронной оболочки хлора, идентифицированы среди ряда контактов методом ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии.

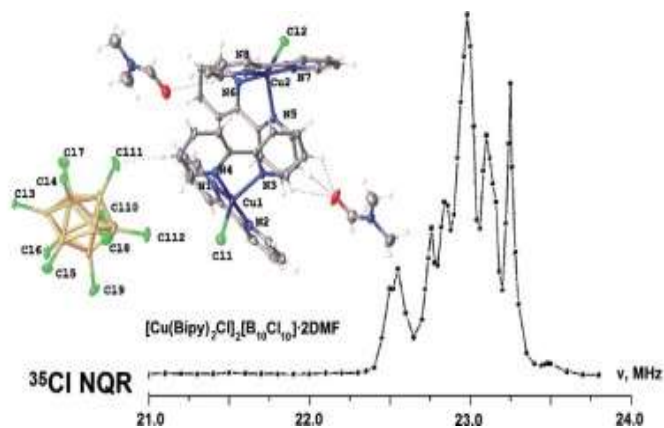


Рис. 1. Структура и ^{35}Cl ЯКР-спектр комплекса $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot 2\text{DMF}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 17-03-01013 и НШ-6541.2016.3.

ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Валеев Д.В.

Лаборатория №1 проблем металлургии комплексных руд им. академика И.П. Бардина
ИМЕТ РАН

dmvaleev@yandex.ru

Главной примесью при получении глинозема по солянокислотной технологии является железо, которое вместе с алюминием переходит в раствор в процессе кислотного выщелачивания [1]. Самым перспективным способом для выделения железа в отдельный материальный поток по сравнению с магнитной сепарацией, электрохимическим осаждением, высаливанием и бактериальным выщелачиванием является предварительная обработка боксита слабо концентрированным раствором соляной кислоты. Этот подход позволяет перевести в раствор ~99% железа и получить солянокислые растворы, которые можно использовать для получения пигментного оксида железа (III) [2, 3].

В работе было изучено влияние температуры, концентрации соляной кислоты, соотношения твердого к жидкому, крупности исходного боксита и продолжительности процесса выщелачивания на степень извлечения железа и алюминия в раствор.

Обработка полученных экспериментальных данных с применением уравнения сжимающегося объема, позволила определить, что процесс обезжелезивания протекает в кинетической области ($E_a = 113,81$ кДж/моль, $n = 1,53$) и может быть описан уравнением: $W(T,C) = 1.74 \times C(\text{HCl})^{1.53} \times \exp(-131.83/RT)$.

Физико-химическое моделирование процесса обезжелезивания проводили с помощью программного комплекса «Селектор». Определена растворимость минералов железа (сидерита, магнетита, гетита и гематита) в хлоридных растворах при 25 °С. Установлено распределение форм железа в солянокислом растворе в зависимости концентрации железа при 25 °С. Моделирование процесса выпарки железосодержащих растворов показало, что процесс идет в 2 стадии с образованием промежуточной формы оксихлорида железа с дальнейшим его разложением и образованием гематита.

Проведенные исследования показали возможность удаления >99% железа из алюмосодержащего сырья с помощью выщелачивания соляной кислотой и предложен способ дальнейшей переработки этих растворов с получением пигментного оксида железа (III).

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-38-50247 мол_нр)
и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере
(договор № 1409ГС1/22707).*

- [1] *Bazin C., El-Ouassiti K., Ouellet V.* Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 88 (1-4). – P. 196-201.
- [2] *Reddy, B.R., Mishra S.K., Banerjee G.N.* Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid // *Hydrometallurgy*. – 1999. – V. 51 – P. 131-138.
- [3] *Хабаши, Ф.* Химическое обогащение ильменита // «Цветные металлы–2011»: матер. конф. – Красноярск, 2011. – С. 288–297.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО И МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Василенко В.Е.¹, Тихонов А.Ю.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

vladvas94@yahoo.com

В настоящее время широкое распространение в химической и смежных отраслях промышленности получили процессы с применением микроволнового (МВ) и ультразвукового (УЗ) воздействия. Установки, работающие с использованием МВ- и УЗ-излучений, обладают определенными преимуществами по сравнению с традиционными аналогами.

В [1] авторами говорится, что сочетание ультразвуковых и микроволновых источников энергии может интенсифицировать ряд химико-технологических процессов, таких как синтез и разделение. Эти два вида воздействия являются взаимодополняющими, так как акустическая кавитация обеспечивает большое количество концентрированной энергии, а микроволны обеспечивают диэлектрический и селективный нагрев.

В области микроволнового излучения по ряду причин невозможно использовать металлические УЗ-зонды, поэтому приходится заменять их на неметаллические, которые не могут обеспечить достаточно высокие значения амплитуды акустических колебаний и мощности УЗ-воздействия. В качестве альтернативы была создана лабораторная установка с УЗ- и МВ-воздействием для разделения нефтесодержащих смесей (рис. 1), в которой металлический УЗ-диспергатор 1 вынесен из зоны действия микроволн. В состав установки также входят микроволновая печь 2, емкостной реактор для разделения 3 и крышка 4, позволяющая менять позицию диспергатора (под углом 45⁰) для применения мешалки с механическим приводом.

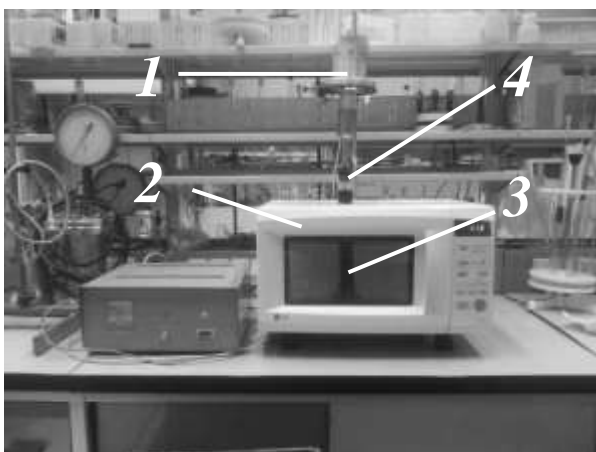


Рис. 1. Установка с УЗ- и МВ-воздействием для разделения гетерогенных нефтесодержащих смесей.

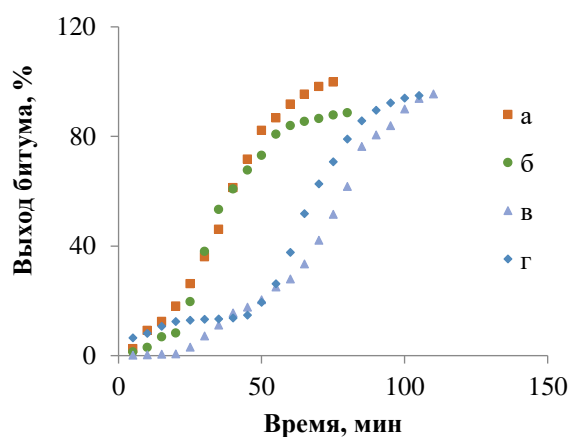


Рис. 2. Кинетика выхода битума из нефтеносного песка при температуре 70-75 °С.

На установке совмещенного действия изучали кинетику выхода битума из нефтеносного песка. Проводили сравнение между 4 различными методиками (рис. 2): конвективный нагрев с механическим перемешиванием (а), конвективный нагрев с УЗ-обработкой (б), МВ-облучение с механическим перемешиванием (в) и совмещенное МВ- и УЗ-воздействие (г). Полученные кинетические кривые выхода битума в экспериментах с конвективным нагревом имели S-образный вид и соответствуют уравнению:

$$Y = \frac{\exp(kt)-1}{\exp(kt)-1+k/k_1} [2],$$

в то время как при микроволновом нагреве они имели другой вид (2S).

Из полученных результатов можно заключить, что влияние микроволнового излучения на кинетику выхода битума отличается от влияния обычного конвективного нагрева, что возможно связано с изменением структуры битума и молекулярной массы его компонентов. Для определения природы этого влияния и его положительных или негативных последствий требуется проведение дополнительных экспериментов.

[1] Leonelli C. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry / Leonelli C., Mason T.J. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, V. 49, P. 885-900.

[2] Мясников С.К. Моделирование процесса разделения нефтеносного песка / Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Теоретические основы химической технологии, 2017, Москва, Наука, Т. 51, № 1, С. 1-13.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ SrO - Fe₂O₃ - MoO₃ - B₂O₃

Васильев А.В.

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

a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

Двойные перовскиты вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле, это так называемый эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация перовскитов в многокомпонентном оксидном стекле. В результате может образоваться стеклокерамический композит, в котором зерна перовскита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз.

Были синтезированы 2 серии образцов с идентичными составами, но отличающиеся по способу получения. Серия № 1 была получена по стеклокерамической методике [1]. Для этого были синтезированы аморфизованные образцы номинального состава Sr₂FeMoO₆ + 4SrB₂O₄ (образец 1-1), Sr₂FeMoO₆ + 3SrB₂O₄ (образец 1-2). Полученные аморфизованные прекурсоры подвергались восстановительным отжигам в атмосфере 95 % аргона и 5 % водорода при температурах 800 и 900°С в течение двух часов (образцы 1-1-800, 1-1-900 и 1-2-800, 1-2-900 соответственно).

Серия № 2 получалась по керамической методике путем отжига перемолотых в шаровой мельнице прекурсоров номинального состава Sr₂FeMoO₆. Полученную керамику смешивали с карбонатом стронция и борной кислотой для получения композитов номинального состава Sr₂FeMoO₆ + 4SrB₂O₄ (образец 2-1), Sr₂FeMoO₆ + 3SrB₂O₄ (образец 2-2) и подвергали изотермическому отжигу в восстановительной атмосфере в аналогичных серии № 1 условиях.

Рентгенофазовый анализ образцов 1-1 и 1-2 показал, что аморфизованные образцы содержат примесь фазы SrMoO₄ причем ее содержание убывает с увеличением содержания оксида бора в образце. Методом магнетометрии было установлено, что аморфизованные образцы 1-1 и 1-2 не содержат ферромагнитных фаз, характеризуются обратимой линейной зависимостью намагниченности от приложенного магнитного поля и ожидаемо парамагнитны. Магнитная восприимчивость составляет $9,7 \cdot 10^{-6}$ для образца 1-1 и $1,06 \cdot 10^{-5}$ для образца 1-2,

что даёт значение эффективного магнитного момента около 2,3 μB на один атом марганца (с учетом диамагнитных вкладов ионов). Это несколько ниже чем у Mn^{4+} ($\sim 3 \mu\text{B}$) или Mn^{3+} ($\sim 4 \mu\text{B}$), что может говорить о существовании антиферромагнитных взаимодействий в стекле.

Изотермический отжиг аморфизованных образцов в восстановительной атмосфере приводит к образованию целевой фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. По данным РФА в образцах 1-1-800 и 1-1-900 присутствуют фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, SrB_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrMoO_4 . С увеличением температуры отжига увеличивается содержание фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ и уменьшается количество SrMoO_4 . В образцах 1-2-800 и 1-2-900 наблюдается аналогичная системе 1-1 тенденция увеличения содержания $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ с ростом температуры отжига.

Образцы сравнения серии 2 имеют идентичные рентгенограммы и магнитные характеристики, что вероятно связано с достижением равновесия при восстановительных отжигах.

По данным магнитометрии стеклокерамика является мягким ферромагнетиком с коэрцитивной силой менее 400 Э.

Согласно литературным данным намагниченность насыщения порошка манганита составляет 40 э.м.е./г [2]. Выход фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ от теоретического можно вычислить исходя из отношения $M_{s, \text{glassceramic}} / [\omega_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6} M_{s, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6}]$, где $\omega_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6}$ массовая доля двойного перовскита в стеклокерамике. Таким образом выход $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ в стеклокерамике, полученной отжигом при 900°C , составляет 27,8 %. Относительно низкий выход целевой фазы может быть связан с высокой стабильностью аморфизованного прекурсора.

Таким образом, методом скоростной закалки расплава и последующей термообработки в смеси 95 % Ar и 5 % H_2 впервые получены образцы стеклокерамики содержащей фазу $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Намагниченность насыщения стеклокерамики достигает 5 э.м.е./г. Показано, что увеличение температуры кристаллизации приводит к существенному повышению выхода целевой фазы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00888 а.

[1] Kushnir, S.E. Synthesis of magnetoresistive glass-ceramic composites in the $\text{SrO}-\text{MnO}_x-\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ system / S.E. Kushnir, A.V. Vasil'ev, D.D. Zaitsev et al. // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – V. 2. – № 1. – P. 34-36.

[2] Zhang, Q. Crystal structure, magnetic and electrical-transport properties of rare-earth-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / Q. Zhang, G.H. Rao, Y.G. Xiao et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2006. – V. 381. – I. 1-2. – P. 233-238.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО ПОВЕДЕНИЯ НОВЫХ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИСПРОЗИЯ С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Васильев П.Н., Петросянц С.П., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Новоторцев В.М.

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

anubisvas@gmail.com

Молекулярные магниты (single-molecule magnets, SMM) являются объектами молекулярного масштаба, демонстрирующие свойства, характерные для объемных магнитных материалов; в таких соединениях классическое явление сохранения остаточной намагниченности реализуется на основе магнитной анизотропии на молекулярном уровне. Большинство известных в настоящее время SMM представляют координационные соединения, молекулы которых содержат несколько ионов металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов и при очень низких температурах обладают способностью сохранять в течение определенного времени остаточную намагниченность. Мощным толчком в развитии направления SMM послужили исследования магнитных свойств кластера $\{Mn_{12}\}$ [1]. В настоящее время в направлении молекулярного магнетизма пристальное внимание исследователей привлекают координационные производные лантанидов.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитного поведения новых тиоцианатных комплексов диспрозия с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином: $[Dy(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ (1), $[Dy(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5(bpy) \cdot H_2O$ (2), $[Dy(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$ (3), $[Hbpy][Dy(NCS)_4(bpy)_2] \cdot H_2O$ (4), $[Hphen][Dy(NCS)_4(phen)_2]$ (5).

Для всех комплексов были исследованы в интервале $T = 2 - 300$ К в поле 5000 Э зависимости dc -восприимчивости от температуры. С целью выявления наличия у исследуемых комплексов 1 - 5 свойств, характерных для SMM, были проведены измерения ac -восприимчивости. Показано, что в отсутствие внешнего магнитного поля ненулевые значения мнимой компоненты ac -восприимчивости с отчетливыми максимумами присутствуют только для комплекса 4 (рис. 1). В нулевом внешнем магнитном поле при температурах ниже 5 К преобладает квантовое туннелирование намагниченности, которое приводит к уменьшению времени релаксации. Приложение внешнего магнитного поля подавляет влияние квантового туннелирования (рис. 2).

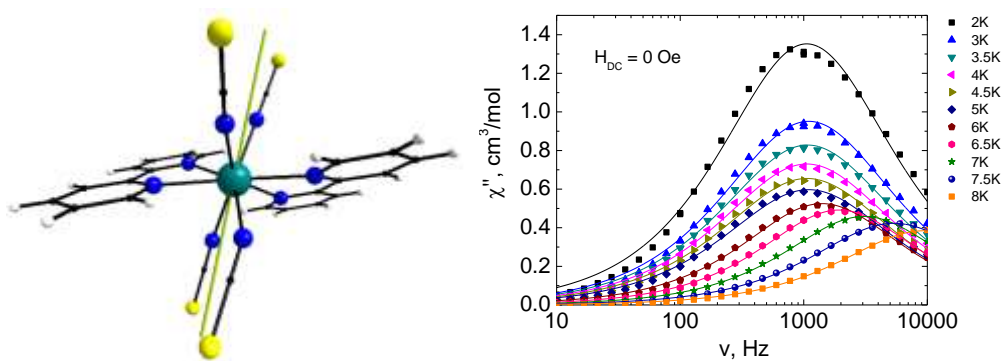


Рис. 1. Структура комплекса 4 (зеленая линия – ось легкого намагничивания, рассчитанная с использованием электростатической модели) (слева). Частотные зависимости мнимой χ'' компоненты динамической восприимчивости комплекса 4 в нулевом магнитном поле (справа). Линии – аппроксимация по обобщенной модели Дебая.

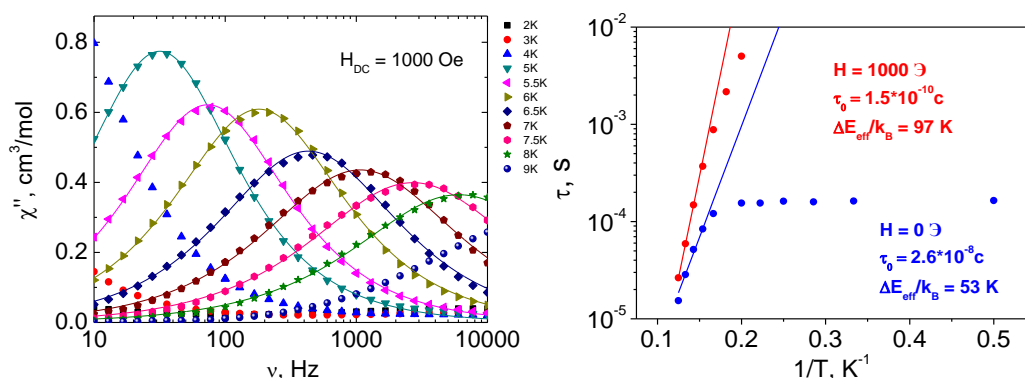


Рис. 2. Частотные зависимости мнимой χ'' компоненты динамической восприимчивости комплекса 4 в магнитном поле 1000 Э (слева). Зависимости времени релаксации от обратной температуры для комплекса 4 (справа) в нулевом (•) и в оптимальном (•) магнитном поле.

Обработка экспериментальных зависимостей $\chi'(ν)$ и $\chi''(ν)$ для всех соединений с использованием обобщенной модели Дебая позволила получить температурные зависимости времени релаксации. Аппроксимацией высокотемпературных частей зависимостей $\tau(1/T)$ законом Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{eff}}/k_B T)$ (см. рис. 2 справа) были определены величины эффективных энергетических барьеров перемагничивания ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B$) и времена наискорейшей релаксации (τ_0). Для соединений **1**, **2**, **3**, **4** и **5** величины $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и τ_0 в оптимальных полях оказались равными 43 К и $5.8 \cdot 10^{-10}$ с (1000 Э), 28 К и $2.8 \cdot 10^{-8}$ с (500 Э), 27 К и $2.1 \cdot 10^{-7}$ с (1000 Э), 97 К и $1.5 \cdot 10^{-10}$ с (1000 Э), 24 К и $7.7 \cdot 10^{-8}$ с (500 Э), соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 16-13-10407.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel and M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5873-5874.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА ДЛЯ СЦИНТИЛЯЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

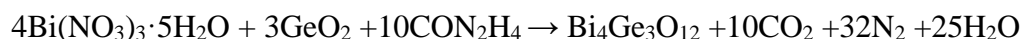
Веселова В.О.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

ibvarvara@yandex.ru

Ортогерманат висмута со структурой эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) широко известный сцинтилляционный материал. В настоящее время он используется в виде монокристалла. Однако методы получения монокристаллов BGO связаны с большими трудо-, время-, и энергозатратами [1], что обуславливает высокую их стоимость, а тенденция к миниатюризации современных приборов порождает новые требования к размерам и формам. Решением данной проблемы могло бы стать создание прозрачной и недорогой керамики на основе высокодисперсного BGO. Работ, посвященных синтезу высокодисперсных образцов BGO, в литературе не много. Описанные методы не позволяют получить однофазный образец с достаточно малым размером частиц [2,3]. Поэтому целью данной работы стала разработка методики синтеза высокодисперсного ортогерманата висмута.

За основу был взят метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (метод СВС) [4]. В данном случае в качестве органического топлива использовалась мочевины, экзотермическое разложение которой инициировало реакцию между нитратом висмута и оксидом германия:



Основываясь на данных [5], что микроволновое излучение способствует интенсификации процессов, снижению температуры синтеза и получению высокодисперсных порошков, в представленной работе впервые было использовано микроволновое излучение для разложения органического топлива.

Было показано, что основным фактором, определяющим полноту прохождения реакции, является гомогенность смеси. Например, синтез без разбавления водой не позволяет достичь необходимой степени гомогенизации, что приводит к фазовой неоднородности продукта.

Стоит отметить, что метод гомогенизации также имел значение, так как в случае интенсивного перетирания смеси начиналось преждевременное разложение мочевины. Наилучшие результаты были получены при использовании суспензий, приготовленных при перемешивании смеси прекурсоров на магнитной мешалке с добавлением воды. В этом случае образовывались хорошо различимые скелетообразные дендриты с достаточно узким распределением частиц по размеру. Интересные результаты дало использование ультразвуковой обработки исходной смеси. Полученные однофазные образцы ВГО представляли собой прямоугольные вытянутые призмы с диаметром поперечного сечения порядка 100 нм и длиной 5-10 мкм (Рис.1).

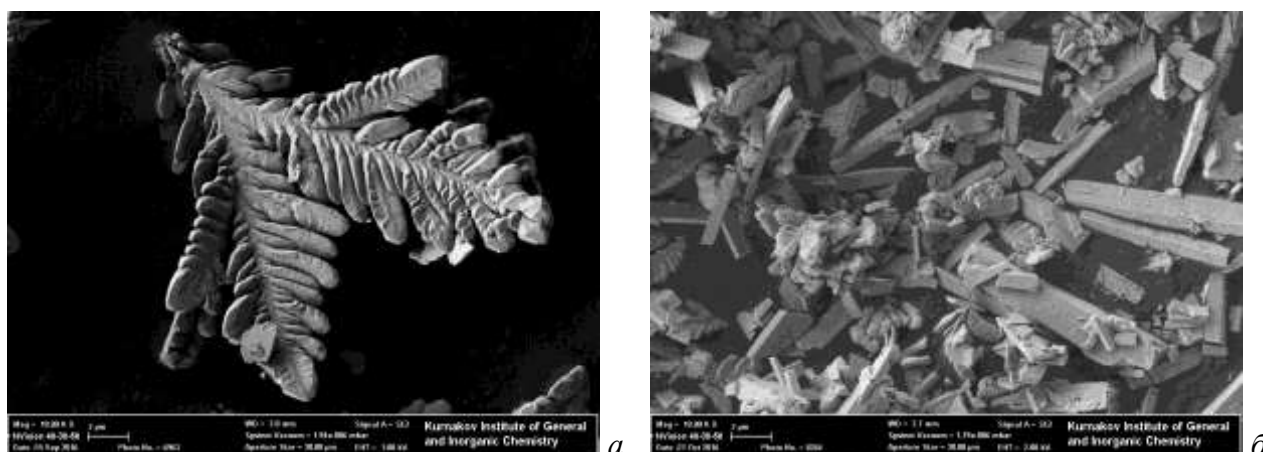


Рис.1. Данные РЭМ образцов, в ходе подготовки которых для гомогенизации использовалось: перемешивание на магнитной мешалке (а) и ультразвуковая обработка (б).

Таким образом, были изучены процессы кристаллизации в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - GeO_2 - CON_2H_4 - H_2O в условиях модифицированного СВС и была разработана методика синтеза высокодисперсных порошков германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

- [1] Weber M.J., Monchamp R.R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44, № 12. P. 5495–5499.
- [2] De Jesus F.A.A. et al. Bismuth germanate films prepared by Pechini method // Opt. Mater., 2010. Vol. 32, № 10. P. 1286–1290.
- [3] De Jesus F.A.A., Silva R.S., Macedo Z.S. Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramic scintillators by the polymeric precursor method // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 100, № 2. P. 537–541.
- [4] Andrade de Jesus F.A. et al. Effect of pH on the production of dispersed $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles by combustion synthesis // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29, № 1. P. 125–130.
- [5] Vanetsev A.S., Tretyakov Y.D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76, № 5. P. 397–413.

СИНТЕЗ ГИДРИДОВ И НИТРИДОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ $(\text{Sm}, \text{R})_2(\text{Fe}, \text{T})_{17}$, ГДЕ $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}$; $\text{T} = \text{Al}, \text{V}$

Веселова С.В.

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

sv_veselova@mail.ru

Многочисленные исследования показали, что соединения $4f$ - и $3d$ -переходных металлов с высоким содержанием железа могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов в производстве постоянных магнитов. Так, интерметаллические соединения (ИМС) R_2Fe_{17} ($\text{R}=\text{PЗМ}$) являются одним из наиболее важных классов высокоэнергоемких материалов. Лимитирующими факторами для их непосредственного использования в качестве магнитотвердых материалов служат низкие температуры упорядочения (расстояние обменного взаимодействия зависит от расстояния Fe-Fe, для ферромагнитного обмена его необходимо повысить) и наличие плоскостной магнитокристаллической анизотропии у большинства соединений. Однако установлено, внедрение легких атомов (H, C, N) в кристаллическую решетку исходных ИМС обуславливает колоссальное возрастание температуры Кюри, увеличение магнитного момента, приходящегося на атом железа и изменение знака константы магнитной анизотропии в ряде случаев. В последние годы динамично изучаются соединения R_2Fe_{17} , в которых железо замещено немагнитным металлом, поскольку здесь вполне ожидаемо возрастание обменных взаимодействий Fe-Fe и увеличение вклада анизотропии магнитной подрешетки редкой земли в общую анизотропию. Гидрирование и азотирование подобных материалов будет способствовать модификации магнитных свойств по причине изменения электронной структуры исходных соединений, что, прежде всего, связывается с объемным эффектом (увеличение атомного объема, расстояний Fe-Fe и R-Fe), усилением магнетизма подрешетки железа и химическим эффектом при введении атомов внедрения. Цель данной работы заключается в исследовании взаимодействия сплавов $(\text{Sm}, \text{R})_2(\text{Fe}, \text{T})_{17}$, где $\text{R}=\text{Ho}, \text{Er}$; $\text{M}=\text{Al}, \text{V}$ с водородом и азотом, а также магнитных свойств синтезированных исходных соединений, их гидридов и нитридов.

Образцы для исследования приготовлены сплавлением шихты из исходных компонентов (металлы высокой степени чистоты) в индукционной плавильной печи в атмосфере аргона. Для компенсации угара РЗМ вводилось избыточное его количество.

Контроль химического состава литых сплавов проводился количественным анализом образцов на рентгенфлуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Сплавы в вакуумированных кварцевых ампулах подвергались гомогенизирующему отжигу в электропечи при температуре 1000°C в течение 50-120 часов с последующей закалкой в холодной воде. Определение состава фаз образцов после отжига выполнялось с использованием энергодисперсионного детектора сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50XVP, оснащенного детектором INCA-energy 450. Реакции водорода/азота со сплавами осуществлялись на специализированных экспериментальных установках для синтеза гидридов/нитридов. Синтез гидридов происходил при температуре до 200°C, а нитридов – до 500°C. Состав полученных соединений установлен на основании расчета по модифицированному уравнению Ван-дер-Ваальса. РФА исходных образцов, гидридов и нитридов на их основе проводился на дифрактометре ДРОН-4-07 ($V = 40$ кВ, $I = 30$ мА) с использованием $CoK\alpha$ -излучения. Уточнение дифракционных профилей выполнялось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. Измерение магнитных гистерезисных свойств проводилось в магнитном поле до 20 кЭ при комнатной температуре с помощью вибромагнитометра Model VSM-250.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н.

[1] Гудин С.А., Исупова Н.Н., Терешина И.С. К вопросу о физических механизмах изменения температуры Кюри в соединениях R_2Fe_{17} (R - редкая земля) при внедрении немагнитных атомов С, N, H. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. Т. 1. С. 360—374.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

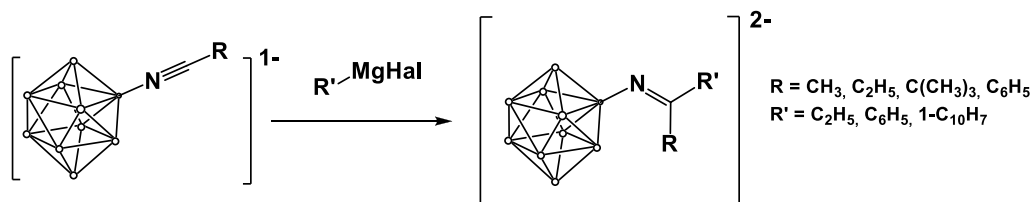
Воинова В.В.^{1,2}, Жданов А.П.¹, Жижин К.Ю.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

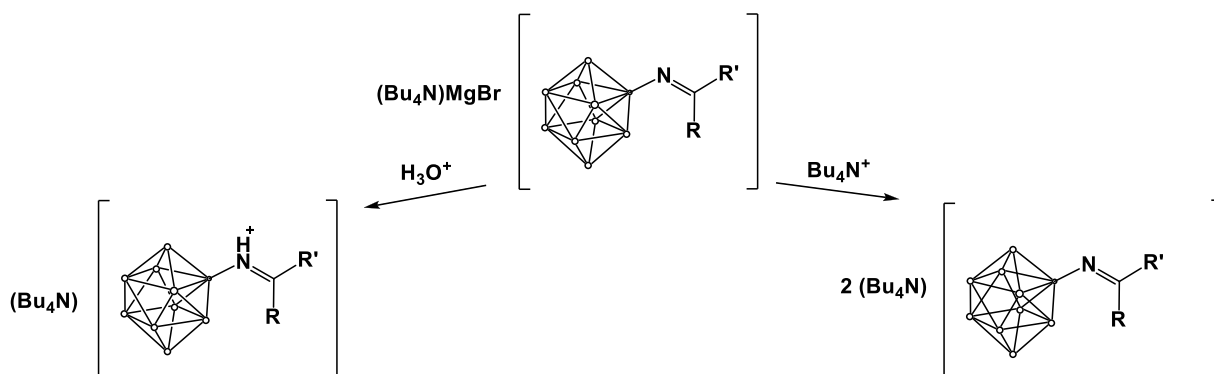
²РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН

veravoinova@rx24.ru

В работе был изучен процесс нуклеофильного присоединения к нитрильным производным $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ магнийорганических соединений. Реакция протекает при комнатной температуре в среде безводных эфирных растворителей (ТГФ, 2Ме-ТГФ) в течение 30-40 мин с образованием продуктов иминного типа.



Имино-клозо-декаборат может быть выделен как в протонированной, так и в свободной форме в зависимости от способа выделения конечного продукта. Так, при обработке реакционной смеси после проведения реакции водным раствором соляной кислоты образуется клозо-декаборат с иминиевой экзо-полиэдрической группой, взаимодействие с дополнительным эквивалентом $(Bu_4N)Br$ в безводной среде приводит к имино-клозо-декаборату.



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

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ НАФИОН

Воропаева Д.Ю.^{1,2}, Новикова С.А.¹

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

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

voropaeva-dd@yandex.ru

В настоящее время большое количество работ посвящено исследованию материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Большинство аккумуляторных ячеек конструируется с использованием жидких электролитов, таких как раствор соли $MClO_4$ или MPF_6 ($M = Li^+, Na^+$) в различных безводных органических растворителях. Однако, несмотря на широкое применение данные электролиты имеют ряд недостатков: гигроскопичность, агрессивные продукты разложения используемых солей, параллельный перенос катиона и аниона в процессе заряда / разряда, низкая термостабильность и воспламеняемость, что делает использование аккумулятора небезопасным.. Использование полимерного электролита позволяет улучшить геометрические характеристики аккумулятора (сделать его более компактным), а так же сделать его более безопасным и долговечным [1].

В данной работе были исследованы мембраны Nafion-117 в натриевой и литиевой формах. Для увеличения размера пор и каналов мембраны предварительно насыщали спиртами (метиловым и этиловым), а так же подвергали обработке в метиловом спирте. Для получения твердых электролитов полученные образцы насыщали смесями органических растворителей.

Полученные образцы охарактеризованы с помощью термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, импедансной спектроскопии, ЯМР 7Li спектроскопии. Показано, что ионная проводимость растет, а энергия активации падает при увеличении содержания растворителя в порах мембраны (рис. 1). Установлено, что степень сольватации зависит от предподготовки и увеличивается в следующем ряду: мембрана без обработки, после обработки этиловым спиртом, метиловым спиртом и после сольвоотермальной обработки метиловым спиртом. Показано, что наибольшая сольватация мембран наблюдается в смесях этиленкарбонат-пропиленкарбонат, этиленкарбонат-диметоксиэтан. В результате получены

твердополимерные электролиты на основе Nafion-117 для ЛИА и НИА с интеркалированными органическими растворителями с ионной проводимостью ~ 3 мСм/см и ~ 2 мСм/см для литиевой и натриевой форм, соответственно. Для образцов с наилучшей проводимостью было тестирование в качестве электролита в режиме работы аккумуляторной ячейки. Показана принципиальная возможность работы ЛИА и НИА, сконструированных с использованием исследуемых мембран.

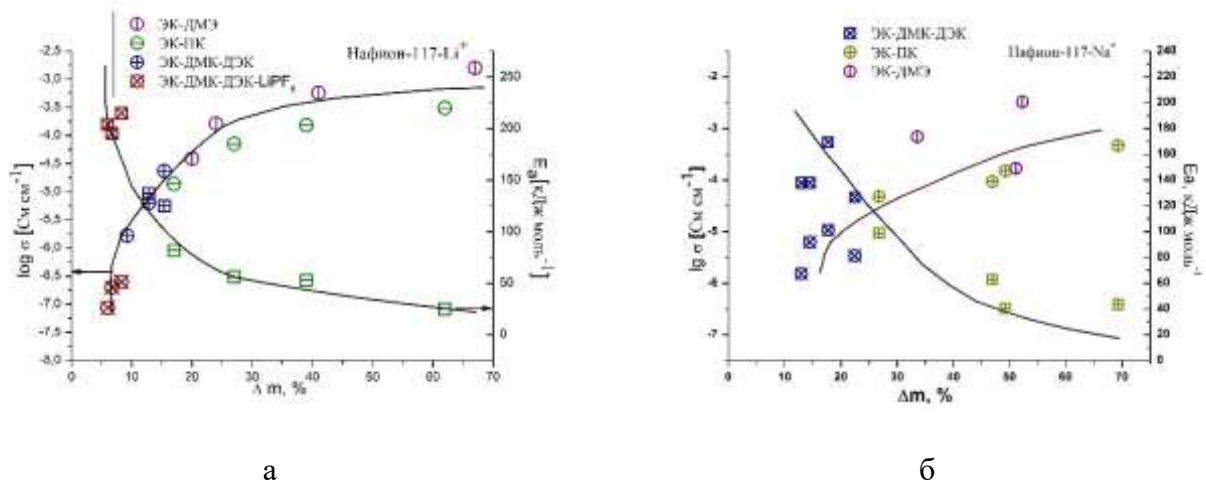


Рис. 1. Зависимость проводимости при 30°C и энергии активации от степени сольватации для мембран (а) Нафион-117 Li⁺ и (б) Нафион-117 Na⁺

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Хорошилов А.В.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

gagarin@igic.ras.ru

Методом обратного осаждения был получен цирконат самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора. На рис.1 приведены результаты РФА образца, подвергнутого прокаливанию 1400°C 4 ч.

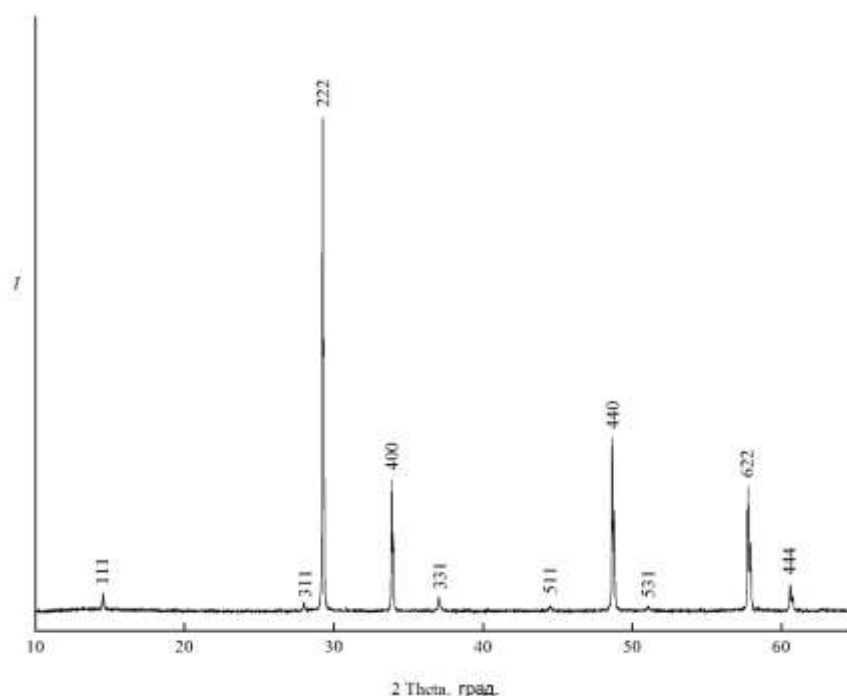


Рис. 1. РФА отожженного прекурсора для получения цирконата самария структуры пирохлор - $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

В результате высокотемпературного отжига был получен однофазный образец цирконата самария со структурой пирохлора, пригодный для проведения калориметрических исследований. На рис. 2 показана область температур 0–40 К, где приведены экспериментальные значения теплоемкости, включая наши данные и [16]. Видно хорошее согласование экспериментальных данных выше 5 К.

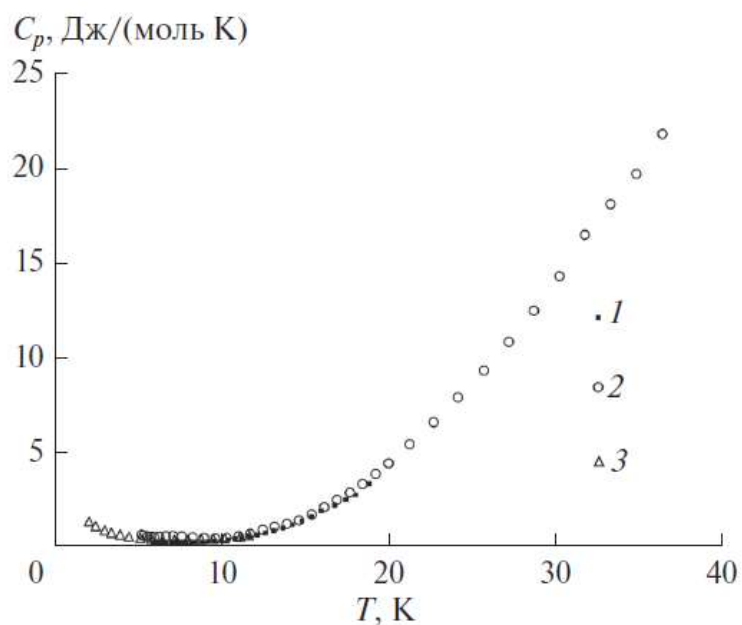


Рис. 2. Изобарная теплоемкость $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклор в области 0.5–40 К: 1 – адиабатическая калориметрия; 2, 3 – релаксационная калориметрия, 3 – данные [1].

Данные по низкотемпературной теплоемкости и расчеты термодинамических свойств (приращения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса), полученные для низкотемпературного интервала 10 – 330 К в табличной форме приведены в работе [2], а результаты измерения высокотемпературной теплоемкости в области 300 -1400 К хорошо описываются уравнением Майера-Келли:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = 310.9804 - 0.002660\cdot T - 7765115\cdot T^{-2}$$

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

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

[1] Singh S., Saha S., Dhar S.R., Suryanarayanan R., Sood A.K., Revcolevschi A. Manifestation of Geometric Frustration on Magnetic and Thermodynamics Properties of Pyrochlores $\text{Sm}_2\text{X}_2\text{O}_7$ (X = Ti, Zr) // Phys. Rev. 2008. V. B 77. 054408-1–054408-7.

[2] П. Г. Гагарин, А. В. Тюрин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, Г. Е. Никифорова, К. С. Гавричев Термодинамические свойства $p\text{-Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // Неорганические материалы, 2017, том 53, № 6.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (M = Cr, Mn, Fe, Ni)

Гайтко О.М.¹, Егорышева А.В.¹, Эллерт О.Г.², Кузнецова Е.С.³

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

²Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

³ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

olenka-gajtko@yandex.ru

Соединения со структурой типа пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ изучаются на протяжении последних 40 лет. Благодаря широкому спектру проявляемых функциональных свойств: диэлектрических, фотокаталитических, электрических и др., многими исследователями ведется поиск и изучение тройных пирохлоров, в частности сложных пирохлоров висмута $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}})\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{II}}_{2/3}\text{M}^{\text{V}}_{4/3})\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Ni, Cu, Zn}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Sc, Fe, In}$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb, Sb, Te, Ta}$). Особенностью структуры пирохлора является присутствие двух подрешеток, состоящих из соединенных вершинами тетраэдров OB_4 и $\text{O}'\text{A}_4$. Если один из А или В катионов в тетраэдре является магнитным с антиферромагнитными (АФМ) обменными взаимодействиями между спинами, то такая структура является трехмерным аналогом геометрически фрустрированной двумерной магнитной решетки типа кагоме, в которой треугольники, сформированные магнитными ионами, имеют общие вершины. Для таких структур характерны АФМ взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах может наблюдаться переход в состояние спинового стекла. Поэтому пирохлоры являются прекрасными модельными объектами для изучения такого явления, как переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Это основное состояние чрезвычайно восприимчиво к природе магнитного иона, а также к структурному разупорядочению. Таким структурным разупорядочением отличаются сложные висмутсодержащие пирохлоры, для которых характерен дефицит висмута и избыток малых В катионов, частично занимающих его позиции. Такая особенность позволяет выявить вклады каждой из подрешеток OB_4 и $\text{O}'\text{A}_4$, что до сих пор являлось не решенным вопросом. Поэтому целью настоящего исследования стали поиск и направленный синтез новых сложных висмутсодержащих пирохлоров в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$, установление влияния природы магнитного катиона и структурного разупорядочения пирохлоров на магнитные свойства.

Для изучения влияния магнитного иона были выбраны системы с двухвалентным никелем, трехвалентным железом, а также с хромом и марганцем, для которых характерна смешанная валентность. Впервые были построены изотермические сечения в субсолидусной области систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ и определены области существования твердых растворов со структурой пирохлора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$ ($x = 0.1\text{-}0.4$, $y = -0.13\text{-}0.11$), $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$ ($x = 0.1\text{-}0.35$, $y = 0\text{-}0.1$), $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ ($x = 0.1\text{-}0.4$), $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ ($x = 0.3\text{-}0.8$). Анализ XANES и Мессбауэровских спектров позволил установить степени окисления магнитных катионов: Cr^{3+} , $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (Mn^{2+} в позиции висмута и Mn^{3+} в позиции сурьмы), Fe^{3+} , Ni^{2+} . Для всех соединений были решены структуры, и показана их сильная разупорядоченность. Все синтезированные пирохлоры за исключением Ni-содержащего относятся к магнитно фрустрированным материалам, в которых осуществляются АФМ взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах обнаружен переход в состояние спинового стекла. Пирохлор с Ni оказался парамагнитным по своей природе. Кроме того, впервые установлена сильная концентрационная зависимость магнитного поведения Mn-содержащих пирохлоров. При достижении пороговой концентрации марганца в Bi–Mn–Sb–O пирохлоре наряду с переходом в состояние спинового стекла наблюдается низкотемпературный АФМ переход, при этом наблюдается образование ферромагнитных кластеров. Изучение свойств магнитноразбавленных пирохлоров $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}(\text{Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$, в которых была выявлена неравномерность распределения иона Fe^{3+} по двум кристаллографическим позициям в зависимости от степени замещения ионами $\text{Ga}^{3+}(\text{Al}^{3+})$, позволило установить, что состояние спинового стекла определяется исключительно АФМ взаимодействиями ближнего порядка между магнитными ионами в октаэдрической подрешетке.

Для установления влияния разупорядочения, вносимого стереохимически активной неподеленной парой электронов $6s^2$ иона Bi^{3+} , решено было провести сравнение свойства синтезированных нами соединений с изоструктурными аналогами $\text{A}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Pr}$). Изучение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ показало, что соединение со структурой пирохлора в ней не существует. Определены границы твердых растворов $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{A}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Pr}$) и $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора. Анализ показал, что замена Bi^{3+} ионами РЗЭ не влияет на переход в состояние спинового стекла. Парамагнитный ион Pr^{3+} в $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$ не участвует в формировании фазы спинового стекла, однако вносит парамагнитный вклад в суммарную магнитную восприимчивость.

Таким образом, впервые установлено влияние структурного разупорядочения Bi-O и M/Sb-O подрешеток на магнитные свойства.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ЛАКТАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (III). НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ.

Гашигуллин Р.А., Цымбаренко Д.М.

Факультет наук о материалах МГУ

stalk-rus481632@yandex.ru

В настоящее время активно развиваются методы нанесения материалов в виде тонких пленок, поскольку такое их использование характеризуется высокой экономией вещества, большой удельной поверхностью, уникальными проводящими и химическими свойствами. Благодаря низкой себестоимости, высокой воспроизводимости, технической простоте и высокоэффективному контролю состава, толщины и других свойств, нанесение функциональных покрытий с помощью химического осаждения из раствора (МОСДС) является одним из самых перспективных в данной области. Для приготовления исходных растворов-прекурсоров, требуемых в методе МОСДС, предлагается использовать соли молочной кислоты (лактаты), что обусловлено ее низкой стоимостью, экологической безопасностью и способностью образовывать прочные комплексы с катионами тяжелых металлов.

Целью данной работы является синтез лактатов РЗЭ, исследование их структуры, термического поведения и возможности разнолигандного комплексообразования с диэтилентриамином (ДЕТА).

На данный момент успешно реализованы и оптимизированы методики осаждения гидроксида из раствора нитрата РЗЭ с последующим центрифугированием и растворением в молочной кислоте, а также прямого растворения карбоната в молочной кислоте при кипячении. В результате были выделены и исследованы с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализов, а также ИК-спектроскопии лактаты иттрия и всех лантанидов. Для начала ряда (La-Nd) обнаружено два структурных типа соединений различного гидратного состава (тригидрат и дигидрат), для последнего из которых, полученного впервые, были выращены монокристаллы и проведен их рентгеноструктурный анализ. Лактаты середины и конца ряда (Sm-Lu и Y) так же являются дигидратами, но принадлежат к третьему типу.

Лактаты РЗЭ ограниченно растворимы в спиртах, поэтому в настоящей работе в качестве растворов-прекурсоров для химического осаждения тонких оксидных пленок предложено использовать разнолигандные комплексы лактатов РЗЭ с ДЕТА в изопропанолe. Кроме того, добавление ДЕТА вследствие гидролиза значительно снижает температуру разложения соли до аморфного равномерно распределенного геля гидратированного оксида, обжиг которого приводит к получению оксидного покрытия. Таким образом были получены образцы пленок La_2O_3 и Y_2O_3 со значительным снижением шероховатости относительно исходных подложек.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭТАНДИОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Годунов Е.Б.^{1,2}, *Изотов А.Д.*¹, *Горичев И.Г.*^{2,3}

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Московский Политех, Москва, Россия

³МПГУ, Москва, Россия

gen225@mail.ru

Цель экспериментального исследования состояла в изучении влияния добавок восстановителя (на примере этандиовой кислоты) на скорость процесса взаимодействия оксида марганца (IV) с сернокислыми растворами.

Полученные кинетические данные представлены на рис. 1 в координатах доля растворенного оксида (α) — время (τ , мин.), где $\alpha = D/D_\infty$ (D_τ и D_∞ — оптическая плотность раствора (спектрофотометрическим методом [1] с использованием формальдоксима) фильтрата пробы в момент времени τ и при полном растворении навески оксида — τ_∞) для обработки в пакете MathCad 11.0 и расчета скорости процесса (W , мин⁻¹) по уравнению [2]:

$$\alpha = \alpha_\infty(1 - \exp(-W\tau)), \quad (1)$$

где α — доля растворенного оксида, доли от ед.; α_∞ — равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе при максимальном растворении оксида.

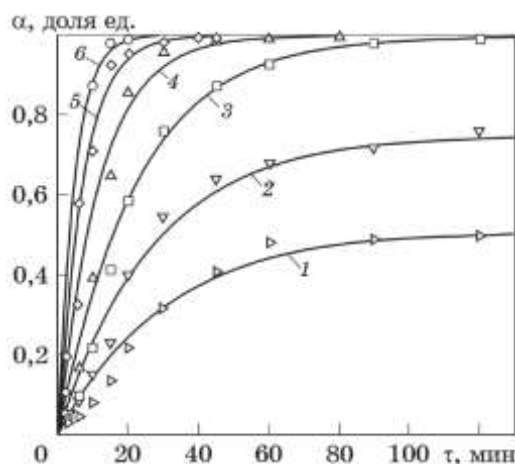


Рис. 1. Зависимость доли растворенного оксида марганца (IV) (α) от времени (τ) в H_2SO_4 (353 К, pH 1.5) и $C(H_2C_2O_4)$: 0.01 (1), 0.015 (2), 0.02 (3), 0.04 (4), 0.06 (5), 0.08 (6) н. Точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение уравнения (1).

Из данных рис. 1 видно, что с увеличением концентрации $C_2H_2O_4$ в сернокислых растворах наблюдается более полное растворение MnO_2 .

В результате обработки экспериментальных данных в координатах зависимости логарифма скорости перехода ионов марганца в раствор от концентрации добавки $C_2H_2O_4$ (рис. 2) получены следующие значения кинетических параметров: эффективный порядок реакции $n \approx 0.7$; энергия активации $E_a = 80 \pm 2$ кДж·моль⁻¹ (полученное значение E_a связано с протеканием гетерогенных процессов, лимитирующая стадия которых лежит в кинетической области процесса).

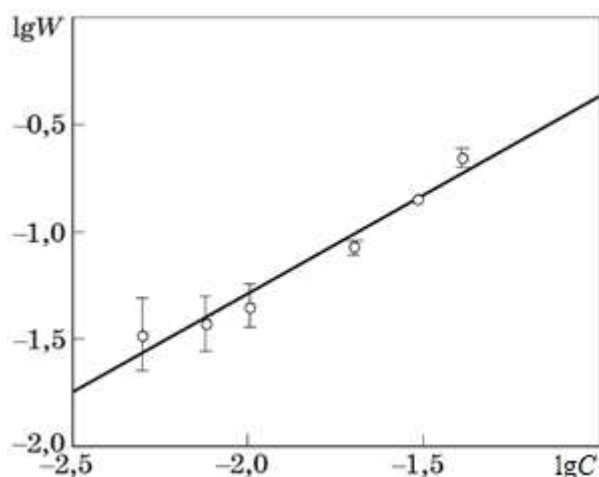


Рис. 2. Зависимость удельной скорости перехода ионов марганца в раствор (W , мин⁻¹) от концентрации $C_2H_2O_4$ (C , н.) при 353 К

Полученные кинетические данные изученного процесса растворения позволили предложить кинетическую модель:

$$\lg W = 0.56 + 0.7 \cdot \lg C(C_2H_2O_4). \quad (3)$$

Предложенная кинетическая модель позволяет прогнозировать временные режимы процесса скорости растворения оксида от концентрации этандиовой кислоты и может служить основой для разработки эффективных химико-технологических процессов переработки оксидно-марганцевой руды.

Методами гетерогенной кинетики проведен анализ кинетических данных растворения оксидов марганца (IV) в растворах H_2SO_4 с добавками $C_2H_2O_4$, позволяющий предложить кинетическую модель процесса растворения, заключающуюся в процессе перехода ионов $Mn(II)$ в раствор.

[1] Марченко З., Бельцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Пер. с польск. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.

[2] Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ВИСМУТА С ЗАДАНЫМИ МОРФОЛОГИЕЙ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

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

¹ Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

²Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

svetlana.golodukhina@gmail.com

Полуторный оксид висмута Bi_2O_3 обладает уникальным сочетанием химических и физических свойств, что обеспечивает его широкое применение при создании газовых сенсоров, антиотражающих покрытий, фотоэлектрических батарей, топливных элементов, оптоэлектронных устройств и т. д. Последнее время интерес к Bi_2O_3 возрос из-за возможности использовать его в качестве фотокатализатора видимого диапазона.

Различают четыре полиморфные модификации оксида висмута (III): стабильные α - (моноклинная, $P2_1c$) и δ - (высокотемпературная, кубическая гранецентрированная, $Fm\bar{3}m$) фаз, а также метастабильные β - (тетрагональная, $P4b2$) и γ - (кубическая, объемноцентрированная, $I23$), свойства которых существенно отличаются. Поэтому разработка способа селективного синтеза высокодисперсного оксида висмута заданной модификации и морфологии является важной задачей создания эффективных функциональных материалов на их основе. Целью данного исследования стала разработка методики синтеза высокодисперсных порошков Bi_2O_3 методом соосаждения.

Показано, что на фазовый состав продукта влияет ряд факторов: состав прекурсоров, избыток и концентрация осадителя, температура и время старения, наличие дополнительного агента. При взаимодействии азотнокислых растворов висмута с аммиаком осадок представлял собой рентгеноаморфную смесь гидроокисей висмута. Использование в качестве осадителя растворов щелочей NaOH или KOH при комнатной температуре позволило получить мелкокристаллический порошок α - Bi_2O_3 с незначительной примесью $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Увеличение концентрации осадителя (3.5 кратный избыток) привело к синтезу однофазного порошка α - Bi_2O_3 , состоящего из длинных игольчатых кристаллов (Рис.1). Показано, что с ростом избытка осадителя увеличивается блочность и длина частиц с 1.5 до 20 мкм. При этом распределение

частиц по размеру остается узким. Выдержка осадка в маточном растворе до 24 ч. ($t=20^{\circ}\text{C}$) вызывает агрегацию отдельных иголок и формирование звездообразных частиц.

Установлено, что увеличение температуры и времени синтеза приводит к изменению фазового состава осадка. Прямое осаждение горячим водным раствором щелочи с последующей выдержкой осадка (2 ч.) в исходном растворе при 90°C привело к формированию однофазного $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Показано, что присутствие полиэтиленгликоля (ПЭГ) не влияет на фазовый состав осадка, но определяет морфологию синтезированных частиц. С ростом молекулярной массы ПЭГ наблюдается изменение формы частиц $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с кубической на тетраэдрическую.

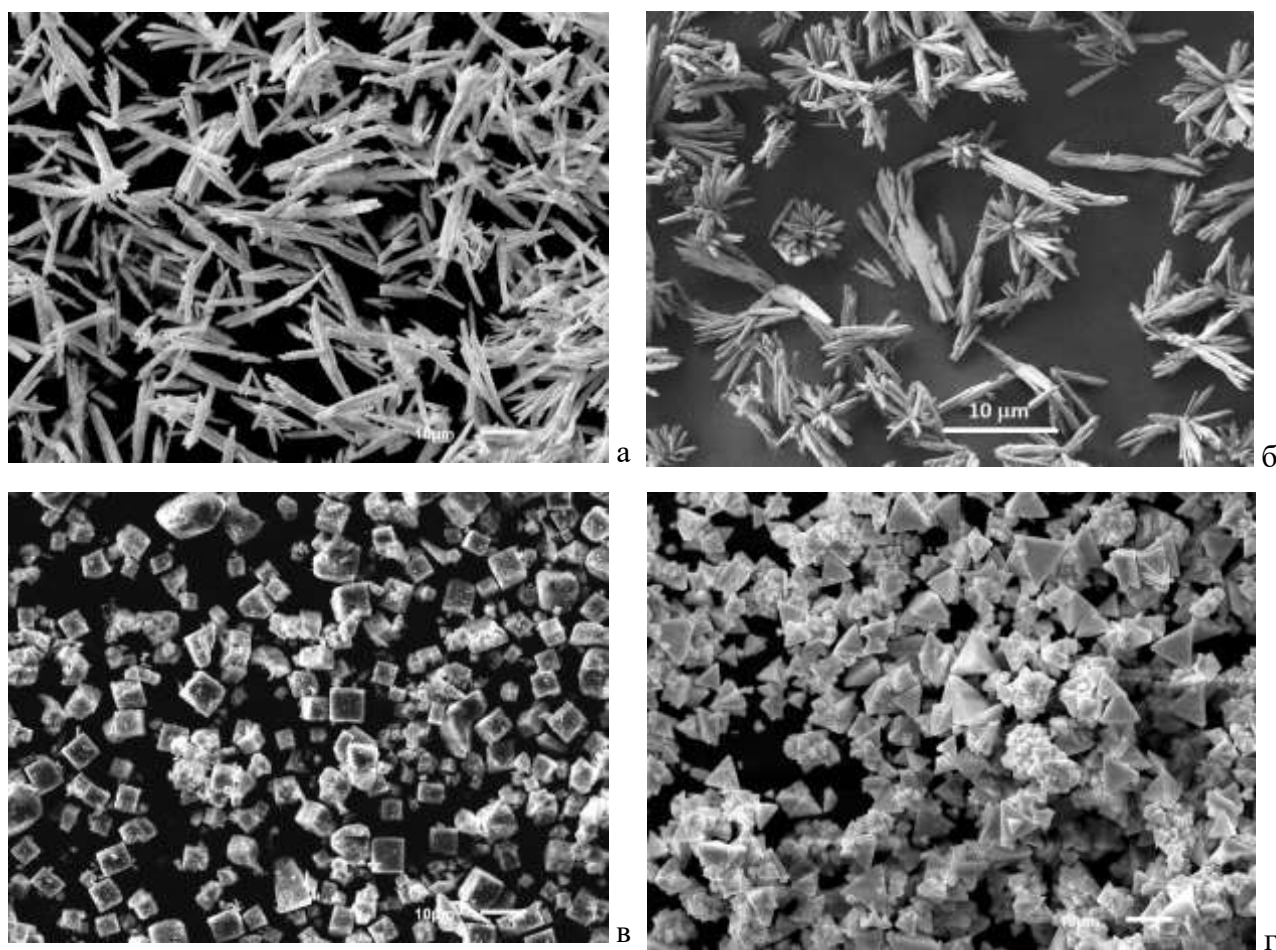


Рис.1. Микрофотографии $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, синтезированные при 3.5 кратном избытке NaOH без старения (а) и со старением осадков в течение 24 ч. (б), а также $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученных в присутствии ПЭГ 4000 (в) и 8000 (г).

Таким образом, определены условия получения высокодисперсного Bi_2O_3 различной модификации и морфологии, что может служить основой для создания технологии направленного синтеза функциональных материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант 16-13-10399).

ОКСИД КРЕМНИЯ С ПРИВИТЫМИ ФОСФОКИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Голубенко Д.В.¹, Бирюков К.О.^{2,3}, Караванова Ю.А.¹

¹ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²ВХК РАН, Москва, Россия

³ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

xpman2009@yandex.ru

В науке и технологии оксид кремния зарекомендовал себя как химически и механически стабильная подложка для иммобилизации ферментов и частиц катализатора, прививки различных химически и биологически активных молекул, групп. В частности, силикагель нашёл своё применение в альтернативной энергетике, где на его основе разрабатываются композиты с полимерными протонпроводящими мембранами типа Nafion©. Такие гибридные мембраны способны работать при более низких влажностях [1], что значительно упрощает эксплуатацию низкотемпературного топливного элемента. Сорбция на поверхность частиц оксида кремния фосфорновольфрамовой кислоты или её солей увеличивают эффективность такого композита [2] за счёт высокой проводимости гетерополикислот, однако в нашем коллективе было обнаружено, что фосфорно-вольфрамовая кислота удаляется с оксида кремния в процессе продолжительной эксплуатации. Таким образом, актуальной является задача получения ковалентно-модифицированного оксида кремния с кислой поверхностью, изучение его строения и свойств.

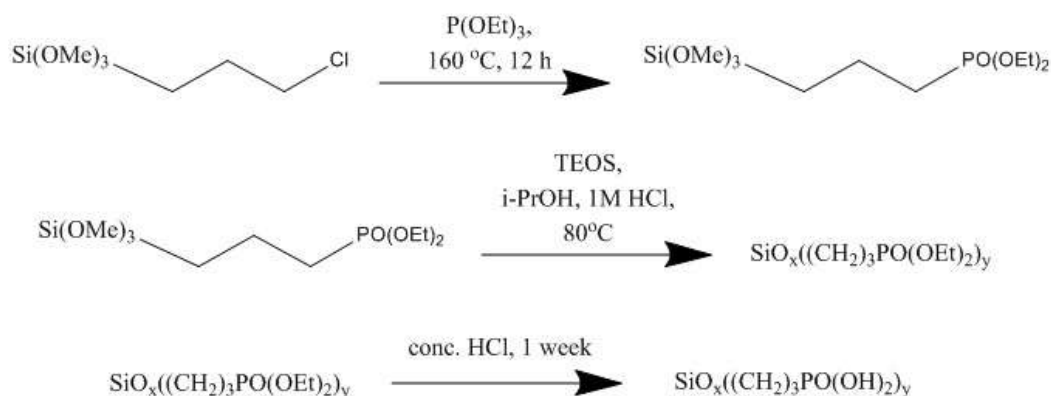


Рис. 1. Схема получения модифицированного силикагеля

В качестве кислотных функциональных групп в данной работе были выбраны $(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ группировки. Синтез модифицированного силикагеля проводился по схеме, указанной на Рис.1. Для доказательства структуры полученных соединений использовали ^1H ЯМР и ИК спектроскопию. ИК-спектр конечного оксида содержит (Рис.2) характерные валентные колебания Si-C (835 см^{-1}), C-H ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), кислотный O-H (характерное гало от 1800 до 3400 см^{-1}), что подтверждает химический состав полученного оксида.

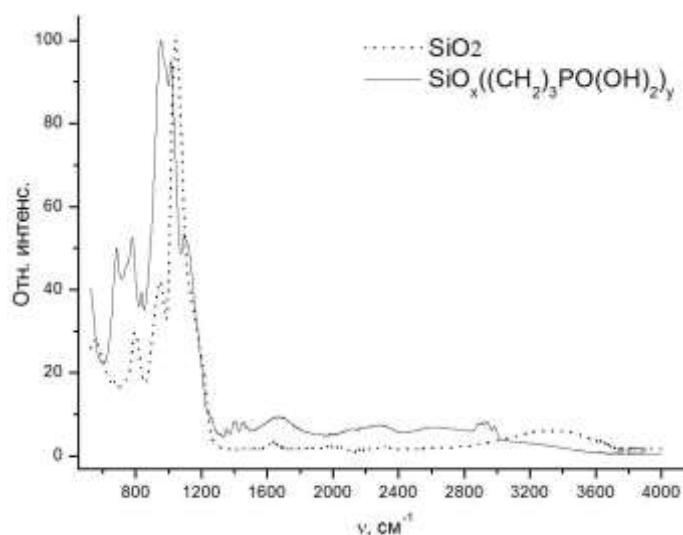


Рис.2. ИК-спектры силикагеля и силикагеля с привитыми фосфокислотными группами

Полученный силикагель с различным содержанием фосфокислотных групп представляет собой мелкодисперсный порошок с ионо-обменной ёмкостью до $4,7$ ммоль/г, образующий стабильный коллоид в полярных растворителях. В дальнейшем планируется изучить протонную проводимость и размер частиц, что позволит выбрать оптимальную концентрацию фосфокислотных групп для получения композитов на его основе.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-13-00127).

- [1] J. Yu, M. Pan, R.Z. Yuan Nafion/silicon oxide composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cell// J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 2007. V. 22. P. 478–481. doi: 10.1007/s11595-006-3478-3.
- [2] Z.-G. Shao, P. Joghee, I.-M. Hsing Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells// J. Memb. Sci. 2004. V. 229. P. 43–51. doi: 10.1016/j.memsci.2003.09.014.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК СОСТАВА $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛКОКСО- β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

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

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

²Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет

phigoros@gmail.com

В настоящее время большое распространение получили 2D-наноматериалы в виде тонких плёнок. На свойства таких функциональных материалов влияют как уникальные особенности веществ, в частности оксидов, входящих в химический состав конечного продукта, так и различные характеристики самой плёнки, в частности толщина, микроструктура и адгезия функционального слоя к подложке. Перспективным методом получения тонких наноструктурированных плёнок является золь-гель технология с применением гидролитически активных прекурсоров класса алкокс- β -дикетонатов металлов [1-5]. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса получения тонких плёнок состава $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ с применением алкокс- β -дикетонатов алюминия, железа и иттрия.

В ходе исследования изучен процесс синтеза гидролитически активных гетеролигандных комплексов алюминия, железа и иттрия с применением ацетилацетонатов данных металлов. Растворы прекурсоров применялись для получения тонких наноструктурированных плёнок состава $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ методом dip-coating. Определена зависимость микроструктуры и условий их кристаллизации от химического состава. В ходе работы использовались методы электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной и зондовой микроскопии. Формирование кристаллической структуры получаемых плёнок изучалось с помощью рентгенофазового анализа.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ №15-03-07568 А
и №15-29-01213 офи_м.*

- [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 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 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 ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

ПОЛИБРОМИДНЫЕ И СМЕШАННО-ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Bi(III) : синтез, строение и свойства

Горох И.Д.^{1,2}, Адонин С.А.^{1,2}

¹ ИХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

igpea95@gmail.com

За последние годы координационные соединения, содержащие полигалогенидные лиганды, привлекают все больший интерес исследователей. Однако, в то время как на настоящий момент существует относительно большое разнообразие соединений, включающих в себя полииодидные фрагменты, число соответствующих полибромидов крайне ограничено. В данной работе мы представляем наши недавние достижения в химии полибромидных комплексов Bi(III) , а также так называемых смешанно-полигалогенидных комплексов.

Закономерным образом реакции между комплексными фрагментами $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ и различными органическими азотсодержащими катионами в системе «вода- HBr » в присутствии Br_2 могут привести к образованию полибромидных соединений, образующихся путем внедрения фрагментов Br_2 в формирующуюся структуру в качестве «мостиков». В процессе работы было изучено 6 различных структурных типов комплексов (рис. 1). Все комплексы проявляют высокую термическую стабильность (до 150°C) [1],[2]. Для комплекса типа **I** изучена активность и относительная селективность в реакции бромирования по отношению к различным замещенным алкенам [3].

Аналогичные описанным выше эксперименты, проходящие в системе «вода- HBr-I_2 » или «вода- HCl-Br_2 », в ряде случаев также приводят к образованию полигалогенидных комплексов, относящимся к приведенным структурам, но содержащим различные галогенидные фрагменты (Br/I_2 и Cl/Br_2 , соответственно).

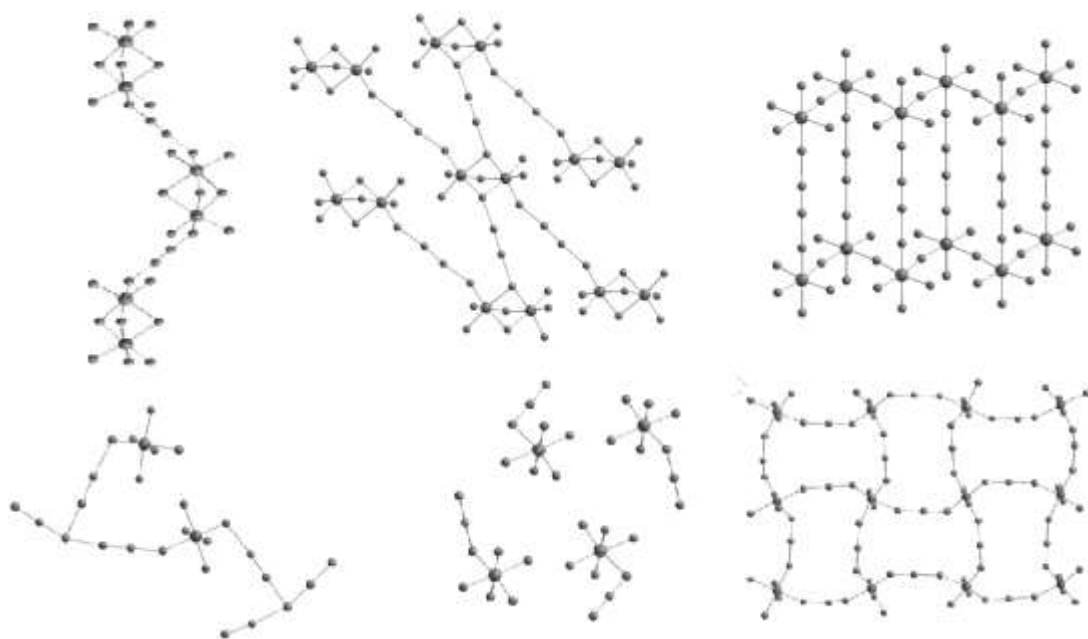


Рис. 1 Типы структур полибромидных комплексов Bi(III): I (вверху слева), II (вверху в центре), III (вверху справа), IV (внизу слева), V (внизу в центре), VI (внизу справа)

- [1] S. A. Adonin, I. D. Gorokh, P. A. Abramov, P. E. Plyusnin, M. N. Sokolov and V. P. Fedin, Dalton Trans., 2016, 45, 3691-3693
- [2] S. A. Adonin, I. D. Gorokh, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov and V. P. Fedin, Chem. Comm., 2016, 52, 5061-5063
- [3] S. A. Adonin, D. S. Perekalin, I. D. Gorokh, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov and V. P. Fedin, RSC Adv., 2016, 6, 62011-62013

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДОВ ОЛОВА, СУРЬМЫ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА: СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СОСТАВЕ АНОДОВ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

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

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

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

grishanovdm@gmail.com

В последние годы растет интерес исследователей к разработке и изучению композиционных электродных материалов для источников тока, обладающих улучшенными электрохимическими характеристиками. В связи с высокой проводимостью материалы на основе Те могут применяться в качестве анодов и катодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1,2]. Однако, теллур и его соединения (главным образом теллуриды) до недавнего времени практически не исследовались в качестве электродных материалов. В связи с этим, получение новых электродных материалов на основе соединений теллура и исследование их электрохимических свойств является актуальной задачей.

Нами были получены новые композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и теллуридов олова(II) (SnTe-rGO) и сурьмы(III) (Sb₂Te₃-rGO). Данные композиты были синтезированы с использованием пероксосоединений теллура [3], олова или сурьмы в качестве исходных соединений. Так как данные пероксокомплексы образуются при аналогичных условиях, можно проводить их совместное осаждение на поверхность частиц оксида графена простым добавлением антирастворителя (этанол).

Полученные композитные наноматериалы были исследованы в составе электродов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Данные материалы продемонстрировали хорошую стабильность при циклировании в полужайках с литиевым и натриевым противоэлектродами.

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

- [1] Zhang, J.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015, **7**, 27838–27844.
- [2] Ying Liu, Jianwei Wang, Yunhua Xu, Yujie Zhu, David Bigio and Chunsheng Wang *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 12201-12207.
- [3] Mikhaylov, A.A.; Medvedev, A.G.; Churakov, A.V.; Grishanov, D.A.; Prihodchenko, P.V.; Lev, O. *Chemistry A European Journal* 2016, **22**, 2980-2986.

КОНВЕРСИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА В ПЕРОВСКИТ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ РАСПЛАВОМ СОСТАВА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-xI}_2$ В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ

Гришко А.Ю.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики

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

grishkovlg@gmail.com

Технологические разработки и научные исследования посвященные получению солнечных ячеек на основе светопоглощающего слоя из органо-неорганических перовскитов состава AMX_3 , где $\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$, $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) стали первым приоритетом для многих научных групп, занимающихся вопросами фотовольтаики. Эффективность таких ячеек за 7 лет прошедших с момента их открытия возросла более чем в 5 раз: с 3.9% в 2009 году до 22,1% в 2016. Таким образом, перовскитные солнечные ячейки вышли на один уровень эффективности с кремниевыми солнечными батарейками и, в отличие от кремниевых аналогов, могут быть нанесены растворными методами, что снижает стоимость их производства.

Эффективность работы солнечных ячеек на основе органо-неорганических перовскитов во многом определяется качеством пленки светопоглощающего материала, поэтому ведется активный поиск способов формирования слоя перовскита и/или его модификации с целью увеличения эффективности работы конечных устройств. В частности, актуальными вопросами являются скорость получения активного слоя, сплошность получаемых пленок, размер зерен и их взаимная ориентация.

Нашей группой был обнаружен реагент, который открывает принципиально новые подходы по формированию тонких пленок органо-неорганических перовскитов. Соединения состава MAI (CH_3NH_3^+) и I_2 при смешении при комнатной температуре образуют расплав MAI-xI_2 ($x = 1\div 3$) который взаимодействует с металлическим свинцом с образованием перовскита состава MAPbI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

Целью настоящей работы стало изучение потенциала расплава MAI-xI_2 как реагента для конверсии пленок металлического свинца в перовскит состава MAPbI в условиях пространственного ограничения роста. С использованием данного подхода была проведена

конверсия пленок свинца расплавами состава MAI-xI_2 ($x = 1.2, 2, 2.5$) при различном времени выдерживания в контакте с расплавом и различных температурах. Полученные пленки состоят из зерен перовскита с размером порядка 1 мкм, что примерно на порядок больше, чем удается получить любым другим методом при комнатной температуре. Ограничение роста пленки в направлении перпендикулярном подложке способствует росту перовскита в латеральном направлении позволяет достичь 100% сплошности пленок. Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о хорошей воспроизводимости получаемой морфологии, что подкрепляется результатами время-разрешенной люминесцентной спектроскопии, согласно которой времена жизни люминесценции полученных пленок после отжига в парах диметилсульфоксида характеризуются средними величинами времен жизни порядка десятков наносекунд и слабо меняются от образца к образцу.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

Гущина И.И.

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о
материалах, Москва, Россия

Iriska.gu@gmail.com

В настоящее время особое внимание исследователей уделяется люминесцентным материалам, которые могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)). Самый известный метод создания WLED является соединение красного, синего и зеленого люминофоров. Но существует проблема, что эффективность излучения красного люминофора в 8 раз ниже эффективности излучения синего и зеленого. Считается, что соединения со структурой шеелита (CaWO_4), содержащие катионы Eu^{3+} , могут быть рассмотрены как перспективные красные люминофоры для трехцветных WLED.

Именно поэтому настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации Eu^{3+} и условий получения на структуру и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Твердые растворы $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0-1$) получены методом твердофазного синтеза при температурах 923, 1073 и 1173 К. Рентгенографическое исследование твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$, полученных при температуре 923 К и медленном охлаждении до комнатной температуры показало их изоструктурность с $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{1}$).

Исследование люминесцентных свойств $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ показало, что изменение концентрации Eu^{3+} не влияет на положение и форму полос в спектрах возбуждения люминесценции (ВЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ВЛ характеризуются полосами переходов $\text{Eu}^{3+} 4f^6-4f^6$ в области 300-500 нм и широкой полосы в области от 200-350 нм (полоса переноса заряда (СТ)). Спектры ФЛ всех Eu-содержащих молибдатов и вольфраматов содержат только полосы, соответствующие переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) катиона Eu^{3+} . Для всех исследованных составов наибольшей интенсивностью обладает переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$

(электрический дипольный переход), определяющий характерное красное свечение образцов ($\lambda_{\text{макс}} \sim 610\text{-}620$ нм).

Интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ зависит от содержания Eu^{3+} и достигает максимума при $x = 0.5$ как при использовании $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм, так и при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм. При этом изменение длины волны возбуждения с 395 нм на 300 нм ведет к увеличению интенсивности люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ практически в 2 раза. Выявленные изменения в интенсивности люминесценции показывают, что для образцов $0.1 \leq x < 1$ механизм СТ более эффективный для возбуждения люминесцентных центров, чем прямое возбуждение.

Дальнейший отжиг $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ при температуре 1073 К приводит к смеси твердых растворов со структурой триклинной $P\bar{1}$ и моноклинной $I2/b(\alpha\beta 0)00$ для $x=0.8$ и $x=0.9$, в то время как структура образцов с $0 \leq x \leq 0.7$ не меняется. Увеличение температуры приводит к сильным изменениям в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции. Переход $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ из низкотемпературной триклинной α -фазы в высокотемпературную несоразмерно модулированную β -фазу происходит с уменьшением интенсивности перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Интенсивность СТ перехода сильно уменьшилась, и таким образом, прямое возбуждение люминесцентных центров становится более выгодным по сравнению с механизмом СТ.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МОНОЯДЕРНЫХ БЕНЗОАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЦИНКА

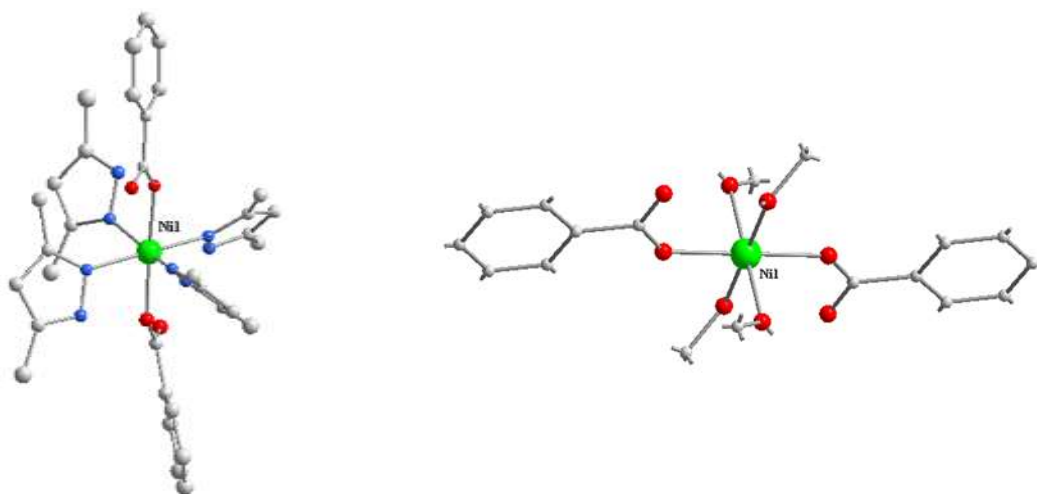
Датчук Р.Р., Гринева А.А., Уварова М.А.

Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

yak_marin@mail.ru

Карбоксилаты переходных металлов, содержащие координированные молекулы растворителя могут использоваться для получения полиядерных комплексных соединений, обладающих каталитическими, магнитными, электрохимическими свойствами.

Реакции водных ацетатов цинка, никеля, кобальта с бензойной кислотой в метаноле приводят к образованию аддукта $\text{Ni}(\text{OOCPh})_2(\text{O}(\text{H})\text{Me})_4$ в котором 4 молекулы координированного спирта при кипячении в бензоле замещаются на 4 молекулы Hdmpz с образованием мономера $\text{Ni}(\text{Hdmpz})_4(\text{OOCPh})_2$



Удаление координированного метанола, например, кипячением в ацетонитриле или ТГФ, очевидно, будет приводить к образованию би- и трехядерных комплексов, которые в дальнейшем можно сшивать бидентатными лигандами в 1-D волимеры, по аналогии с изученными ранее цимантренкарбоксилатами переходных металлов.[1-5]

Таким образом, полученный результат позволяет исследовать реакции бензоатов переходных металлов с пиразолом и его аналогами, причем бензоаты кобальта с 2 координированными молекулами Hdmpz были использованы ранее для получения гомо-,

гетерометаллических ацетат-карбоксилатных комплексов с замкнутой кольцевой геометрией и остовом M24.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-4896.2016.3

- [1] Uvarova, M.A., Aghshina, A.A., Grineva, A.A., Vitukhnovskii, A.G., Nefedov, S.E. *Russ. J.Inorg.Chem*, 2015, 5, 566-571
- [2] Aghshina, A.A.; Uvarova, M. A.; Nefedov, S. E.; *Russ. J.Inorg.Chem*, 2015, 9, 1085-1092
- [3] Uvarova, M.A., Nefedov, S.E. *Russ. J.Inorg.Chem*, 2015, 11, P.1473
- [4] Aghshina, A.A.; Uvarova, M. A.; Nefedov, S. E.; *Russ. J.Inorg.Chem*, 2015. T.60. № 10. C.1334.
- [5] Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. *et al. // Inorg. Chim. Acta*. 2012. V. 384. P.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

*Дивицкая Д.А.^{1,2}, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹,
Кузнецов Н.Т.¹*

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

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

divitskaya-dasha@rambler.ru

Как известно, в настоящее время вследствие активного развития мировой промышленности всё более актуальной становится задача разработки современных технологий создания устройств для селективного детектирования различных газов в атмосфере. Особое внимание в данном случае уделяется получению современных газочувствительных материалов для определения водорода и монооксида углерода. Так, в качестве перспективного сенсорного элемента в данном случае выступают тонкоплёночные наноматериалы на основе диоксида марганца, а одним из наиболее удобных методов его синтеза следует отметить такой универсальный подход, как золь-гель технология с применением в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов [1-4]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетоната марганца $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{2-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^i)_x]$ и получение с его использованием тонкоплёночных газочувствительных наноструктур.

В ходе исследования был изучен процесс синтеза ацетилацетоната марганца (II), после чего было проведено частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты с образованием раствора алкоксоацетилацетоната марганца. Процесс синтеза гетеролигандных комплексов контролировался методами электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии. Реологические свойства полученных растворов определялись с помощью ротационной вискозиметрии, тонкие плёнки которых наносились на различные подложки методом dip-coating. Далее в объёме плёнок за счёт влаги воздуха протекал процесс гидролиза с образованием пространственной сетки, а при последующей ступенчатой термообработке формировались покрытия ксерогеля и происходила кристаллизация диоксида марганца. Кристаллическая структура и морфология полученных тонких плёнок изучались

методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, соответственно. Кроме того, были исследованы газочувствительные свойства сформированных тонкоплёночных наноструктур по отношению к водороду и монооксиду углерода.

[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 N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium Aluminum Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol–Gel Technology// Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.

[3] *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.

[4] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol–Gel Technology// Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1505.

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 , МОДИФИЦИРОВАННОГО 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

Ёров Х.Э.¹, Баранчиков А.Е.², Иванов В.К.^{1,2}, Лермонтов С.А.³

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

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

³Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

khursandy@gmail.com

Аэрогели (АГ) – это особый тип твердофазных материалов с открытой пористой структурой, которая образована посредством последовательного соединения наночастиц или полимерных молекул. Благодаря такой структуре АГ имеют высокую пористость, низкую плотность, и высокую удельную площадь поверхности и, зачастую прозрачность в видимом диапазоне. Значительный интерес вызывает возможность получения АГ, сочетающих в себе указанные характеристики с люминесцентными свойствами. В качестве такого материала могут выступить металлоксидные аэрогели, модифицированных координационными соединениями металлов.

Целью настоящей работы является разработка методов получения аэрогелей на основе Al_2O_3 , модифицированного 8-оксихинолином.

Лиогели Al_2O_3 были синтезированы золь-гель методом с применением в качестве гелирующего агента оксида пропилена. В качестве прекурсора был использован $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Модификация 8-оксихинолином (НҚ) была проведена путем добавления НҚ в процессе формирования геля Al_2O_3 . Было показано, что количество добавляемого НҚ существенно влияет на продолжительность формирования геля (до 5 сут при мольном соотношении $\text{НҚ}:\text{Al} = 0,15$). Полученные гели промывали путем замены растворителя. Отработана методика промывки лиогелей, обеспечивающая достижение концентрации НҚ в промывной жидкости не выше 10^{-5} М. Синтез аэрогелей был осуществлен путем сверхкритической сушки в CO_2 . Все полученные аэрогели являлись рентгеноаморфными и показали высокую удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}} \sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокую пористость. Аэрогели Al_2O_3 , модифицированные НҚ, показали интенсивную люминесценцию с максимумом $\lambda = 561 \text{ нм}$ при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ нм}$.

Таким образом, в работе впервые получены аэрогели на основе Al_2O_3 , модифицированного 8-оксихинолином, которые характеризуются высокой удельной площадью поверхности в сочетании с интенсивной люминесценцией ($\lambda = 561$ нм).

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда
(грант 14-13-01150).*

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И ПРОИЗВОДНЫМИ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА

Жаринова И.С.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

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

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

ira2526@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III) обладают интенсивной флуоресценцией и потому находят широкое применение в качестве компонентов органических светоизлучающих диодов. Также комплексы иридия (III) используют в качестве катализаторов для органического синтеза и сенсоров на кислород.

Кроме того, в комплексах иридия (III) относительно легко можно варьировать лиганды, тем самым изменяя оптические свойства комплексов, в том числе спектр поглощения. В связи с этим, комплексы иридия (III) рассматривают в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для солнечных элементов. Исходя из этого к ФС предъявляют ряд требований, в числе которых важными являются наличие лиганда с "якорной" группой, широкий спектр поглощения и высокие коэффициенты экстинкции в видимой области. Ранее в нашей лаборатории изучали комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенил-бензимидазолами и показали, что соединения с этими донорными лигандами могут быть использованы как ФС. Однако полученные комплексы имели слишком высокие окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) и были положительно заряжены. Чтобы понизить ОВП качестве «якорного» лиганда выбрано – производное дибензоилметана – метиловый эфир 3-(3-фенил-3-оксипропионил)бензойной кислоты, комплексы с которым являются нейтральными.

Синтез конечного комплекса иридия (III) происходил в несколько стадий. Димерный промежуточный комплекс получали из трихлорида иридия с соответствующим 2-арилбензимидазолом. Синтез конечного комплекса проводили по реакции между димерным комплексом и «якорным» лигандом. Очистку комплексов осуществляли посредством колоночной хроматографии и перекристаллизации.

В результате, получена серия комплексов иридия (III) с различными донорными и акцепторными заместителями $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{A}]$, где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-бензимидазол (R = H, Cl, NO₂), 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол, 2,5-дифенилоксазол. Все полученные лиганды идентифицированы по спектрам ¹H и ¹³C ЯМР. Конечные комплексы охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения (ESI) и CHN-элементным анализом.

Изучены оптические и электрохимические свойства полученной серии комплексов иридия (III). По данным циклической вольтамперометрии увеличение электрон-донорных свойств заместителей в 2-арилбензимидазоле от -Cl к -OMe приводит к уменьшению ОВП ($\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$). Оптические свойства комплексов Ir (III) изменяются немонотонно. При увеличении донорности заместителей в 2-арилбензимидазоле от -Cl к -OMe происходит сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область, но еще больший сдвиг максимума поглощения вправо наблюдается для заместителя с акцепторной NO₂ – группой. Также на основании спектров люминесценции выделены полосы, приводящие к переходу в триплетное состояние. Для них наблюдаются похожие закономерности при варьировании заместителей, что и в спектрах поглощения.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПЭО-1500 – СУЛЬФАТ НАТРИЯ – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

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

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

² Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

yz@igic.ras.ru

Исследование межфазного распределения солей металлов из индивидуальных растворов в двухфазных водных системах на основе водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоли и др.) и неорганических солей показало [1–3], что данные системы обладают достаточно низкой экстракционной способностью. В присутствии неорганических реагентов, способных образовывать комплексные соединения с металлами, наблюдается эффективная экстракция большого числа металлов [2]. Подобные эффекты могут наблюдаться и при использовании органических комплексообразующих агентов.

Ранее был выполнен цикл исследований по экстракции ряда ароматических кислот в двухфазных водных системах [4–6]. В данной работе детально изучено межфазное распределение органического комплексообразующего агента – сульфосалициловой кислоты в системе полиэтиленоксид 1500 – сульфат натрия – вода. Определен коэффициент распределения, получены зависимости коэффициентов распределения кислоты от условий проведения процесса. Результаты исследований показали возможность использования сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразующего агента в двухфазных водных системах.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке
гранта Президента Российской Федерации для государственной
поддержки молодых российских ученых МК-106.2017.3, а также
при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00521 «а».*

[1] *Вошкин А.А., Шкинев В.М., Заходяева Ю.А.* Ресурсосберегающие экстракционные процессы на основе водно-полимерных систем // «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»: тез. докл. в 5 томах. УрО РАН. Екатеринбург, 2016. С. 257.

- [2] *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.
- [3] *Заходяева Ю.А., Соловьева М.С., Изюмова К.В., Вошкин А.А.* Экстракция солей Со(II) и Ni(II) в системе с полиэтиленоксидом 1500 // «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности»: сб. науч. трудов Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского. 2016. С. 313–315.
- [4] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Вошкин А.А., Шкинев В.М.* Экстракция сульфосалициловой кислоты в мембранном экстракторе // «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности»: матер. конф. VII Междунар. конф. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Москва. 2015. С. 53–55.
- [5] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Шкинев В.М., Вошкин А.А.* Экстракция производных салициловой кислоты в системах с полиэтиленоксидом-1500 // «Химический анализ и медицина»: матер. I Всерос. конф. с междунар. уч. Москва. 2015. С. 76.
- [6] *Изюмова К.В., Сафонова Ю.А., Заходяева Ю.А.* Экстракция ароматических кислот в системах с полиэтиленоксидом-1500 // «V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии»: матер. конф. Москва. 2015. С. 81–82.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{2-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^i)_x]$ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА НИКЕЛЯ

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

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

²Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет

vlada-2@mail.ru

На сегодняшний день одной из приоритетных задач в химии является разработка и совершенствование методов синтеза функциональных наноматериалов. Одним из наиболее универсальных методов и вызывающих большой интерес научного сообщества является золь-гель технология, позволяющая получать нанодисперсные порошки, тонкие плёнки, объёмную керамику, композиционные материалы с заданными свойствами [1-3]. Частным случаем данного подхода является метод, основанный на применении алкокси-β-дикетонатных прекурсоров. В то же время для получения различных функциональных оксидных наноматериалов представляет большой интерес оксид никеля, использующийся в топливных элементах, катализаторах, обладающий магнитными и полупроводниковыми свойствами [4]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза и характеристика гетеролигандных комплексов состава $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{2-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^i)_x]$ как перспективных прекурсоров нанокристаллического оксида никеля.

На первом этапе исследования был изучен процесс синтеза ацетилацетоната никеля. Гетеролигандные прекурсоры были получены в результате реакции частичного деструктивного замещения хелатных групп на алкоксильные. Изучение данного процесса, а также характеристика продуктов проводились с применением электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии, рефрактометрии и ротационной вискозиметрии. Кроме того, в ходе работы применялись методы РФА и синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ.

- [1] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 307-312.
- [2] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 1521-1528.
- [3] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.
- [4] H.J. Kim, J.H. Lee. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **192**, 607-627.

ОКСАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ IR И RH КАК НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Игонина Е.Д.¹, Колесник И.В.^{1,2}, Миронов С.М.³, Напольский К.С.^{1,2}

¹ Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова

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

³ ООО «НТЦ ИГД»

Igoninal96@mail.ru

Катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, являются наиболее перспективными для проведения реакций окисления метана благодаря высокой активности при достаточно низких температурах (400-500°C). Поэтому они используются при изготовлении чувствительных элементов терموкаталитических сенсоров на метан. Наиболее часто применяется система (Pt,Pd)/Al₂O₃. При этом катализатор, находящийся в составе чувствительного элемента, со временем теряет активность, и чувствительность сенсора уменьшается. Известно, что введение Rh или Ir в состав объемных катализаторов окисления метана позволяет увеличить срок их эксплуатации [1-3]. Однако введение иридия и родия в состав термокаталитических сенсоров затруднено, вследствие отсутствия подходящих прекурсоров, удовлетворяющих требованиям технологического процесса. В связи с этим, целью данной работы является разработка метода синтеза подходящих прекурсоров и их использование для создания катализаторов окисления метана с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В качестве таких соединений нами были предложены и успешно использованы оксалатные комплексные соединения иридия и родия. Они обладают высокой растворимостью и стабильностью в водных растворах и не содержат щелочных металлов и галогенов которые могут отрицательно влиять на каталитическую активность платиновых металлов. Согласно данным рентгенофазового анализа оксалатные комплексы Ir и Rh при разлагаются до соответствующих оксидов при термической обработке, аналогичной обработке катализаторов в производственных условиях.

Согласно измерениям активности и стабильности свойств катализаторов составов (Pt,Pd,Ir)/Al₂O₃ и (Pt,Pd,Rh)/Al₂O₃ в течение длительного времени, введение дополнительного компонента значительно влияет на эти параметры. Так, введение родия и иридия приводит к

быстрому снижению активности в течение первых 50 суток работы катализатора и стабилизации на постоянном уровне. При этом введение иридия приводит к увеличению активности катализатора, экстраполированной на срок измерения в течение 1 года, на 63% по сравнению с системой (Pt, Pd)/Al₂O₃, а введение родия, в свою очередь, на 64%.

Таким образом, введение Ir и Rh в систему (Pt,Pd)/Al₂O₃ с использованием в качестве прекурсоров их оксалатных комплексов приводит к повышению активности и стабильности катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-08-09012-а).

[1] A. Shipitsyna, N.M. Kinnunen, Y. Hilli, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, «Characterization and activity of Pd-Ir catalysts in CO and C₃H₆ oxidation under stoichiometric conditions»// 2016, Topics in Catal., 59, 1097-1103.

[2] J. Chen, H. Arandiyana, X. Gao, J. Li, «Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion»// 2015, Catalysis Surveys from Asia, 19, 140-171.

[3] C. K. Ryu, M. W. Ryoo, I. S. Ryu, S. K. Kang, «Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts: Effects of Ru or Rh addition»//Catalysis Today, 1999, 47, 141-147.

ПРОТИВОТОЧНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ В СИСТЕМЕ ПЭО-1500 – Na₂SO₄ – H₂O

Изымова К.В.^{1,2}, Заходяева Ю.А.¹, Вошкин А.А.^{1,2}

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

²ФГБОУ ВО Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

yz@igic.ras.ru

Бензойную и сульфосалициловую кислоты широко применяют в медицине как наружное антисептическое (противомикробное) средство. Бензойную кислоту и её соли используют при консервировании пищевых продуктов (пищевые добавки E210, E211, E212, E213) [1]. Зачастую они образуются как побочный продукт в ряде производственных процессов (в пищевой, текстильной, фармацевтической, тонкой химической и нефтехимической промышленности), поэтому их выделение является важной технологической задачей [2].

Ранее был выполнен цикл исследований по экстракции ряда ароматических кислот в двухфазных водных системах [3, 4]. Для обеспечения высокой степени извлечения кислот целесообразно использовать метод противоточной многоступенчатой экстракции. В данной работе была изучена возможность экстракционного извлечения бензойной и сульфосалициловой кислот в двухфазной водной системе полиэтиленоксид 1500 – сульфат натрия – вода методом противоточной экстракции. Проведен цикл систематических исследований влияния режимов проведения процесса на эффективность извлечения кислот.

Полученные результаты позволили определить условия и режимы необходимые для успешной реализации процесса извлечения бензойной и сульфосалициловой кислот методом противоточной экстракции.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы
в рамках научного проекта № 15-33-70048 «мол_a_мос»,
а также при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 16-03-00521 «а».*

- [1] *Сенов П.Л.* Фармацевтическая химия. – М.: Медицина, 1971. С. 543.
- [2] *Муратова Е.И., Зюзина О.В., Шуняева О.Б.* Биотехнология органических кислот и белковых препаратов: учебное пособие // Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. Тамбов. 2007. С. 80.
- [3] *Заходяева Ю.А., Шашкова Ю.И., Зиновьева И.В. и др.* Межфазное распределение бензойной кислоты в системе полиэтиленоксид 1500 – Na₂SO₄ – H₂O: В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2016. С. 282–283.
- [4] *Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Вошкин А.А., Шкинев В.М.* Экстракция сульфосалициловой кислоты в мембранном экстракторе: матер. конф. VII международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». Москва. 2015. С. 53–55.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕХНЕЦИЯ, ХРОМА И УРАНА С БИОПОЛИМЕРАМИ БАКТЕРИЙ

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

¹ Лаборатория химии технеция, ИФХЭ РАН

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

docktorvrach@mail.ru

Бактерии и цианобактерии различных видов широко представлены практически во всех, даже довольно экстремальных, условиях окружающей среды. Проблема попадания в грунтовые и приповерхностные воды солей тяжелых металлов, радионуклидов, загрязнителей органической природы и пр. в последнее время стоит довольно остро. Нужно отметить, что, например, при моделировании миграции радионуклидов в подземных водах, учитываются только геохимические факторы, микробиологические же привлекли внимание исследователей относительно недавно. В связи с этим изучение биогеохимических аспектов поведения металлов в указанных условиях представляется актуальным.

Нами изучено взаимодействие лантана (III), технеция (VII) и урана (VI) с поверхностными функциональными группами биополимеров, образующих клеточную стенку бактерий *Pseudomonas putida*, цианобактерий *Spirulina platensis*, при разных значениях pH. В работе используются следующие физико-химические методы: ИК-спектроскопия, электронная микроскопия с элементным анализом, ЯМР-спектрометрия, рентгеновская дифракция, нейтронно-активационный анализ.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что металлы связываются разными функциональными группами для соответствующих микроорганизмов. Данными потенциометрического титрования подтверждено их наличие на поверхности клеток. С помощью электронной микроскопии выяснено расположение металлов в клетке в случае их биоаккумуляции.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ NaFePO_4 СО СТРУКТУРОЙ МАРИЧИТА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Капаев Р.Р.^{1,2}, *Чеканников А.А.*^{3,4}, *Ярославцев С.А.*⁵, *Новикова С.А.*¹, *Кулова Т.Л.*³,
*Скундин А.М.*³, *Ярославцев А.Б.*¹

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

²ВХК РАН, Москва, Россия

³ИФХЭ РАН, Москва, Россия

⁴Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

⁵МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

kapayev_romam@mail.ru

Для удовлетворения растущего спроса на портативные носители энергии и создания более дешёвых аккумуляторов, чем литий-ионные, необходимо использовать доступные и относительно лёгкие элементы, такие как натрий и железо. Фосфат натрия-железа NaFePO_4 существует в двух полиморфных модификациях. Модификация, изоморфная широко изученному LiFePO_4 со структурой оливина, термодинамически нестабильна и может быть получена только путём ионного обмена из LiFePO_4 , что затрудняет её использование. Термодинамически стабильная фаза NaFePO_4 со структурой маричита (m-NFP) считалась электрохимически неактивной, однако недавние исследования поставили это под сомнение. Тем не менее, в настоящее время методы получения и электрохимические свойства m-NFP остаются плохо исследованными. Целью данной работы была разработка простых и дешёвых методов синтеза наноразмерного m-NFP и его композитов с углеродом и исследование электрохимических свойств m-NFP.

Было предложено два простых и принципиально разных подхода к масштабируемому синтезу наноразмерного m-NFP и его композитов с углеродом. С помощью КР-спектроскопии было установлено, что углеродное покрытие нанокompозитов является эффективным и имеет высокое содержание sp^2 -углерода. Показано, что без дополнительной обработки композиты m-NFP/C имеют невысокую ёмкость (15-25 мАч/г) вне зависимости от метода получения и количества углерода. Было предположено, что для достижения высокой ёмкости необходимо создание в структуре m-NFP дефектов, приводящих к облегчению транспорта Na^+ в частицах.

Для создания структурной разупорядоченности использовалась обработка материалов в планетарной мельнице. Ёмкость нанокompозитов после помола возрастала вплоть до ~150 мАч/г (плотность тока ~0.1 С). Используя методы порошковой рентгеновской дифракции, Мессбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной сорбции азота (БЭТ), было показано, что помол приводит к увеличению удельной площади поверхности и степени структурной разупорядоченности материала, а также частичному окислению материала с образованием электрохимически активной аморфной фазы.

Работа была осуществлена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 16-13-00024.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ БИТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТОГО КОМПОЗИТА MFI/MCM-41

Караваев А.А., Локтев А.С., Дедов А.Г.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

aleksankarav@yandex.ru, genchem@gubkin.ru

Синтез микро-мезопористых композитов, к которым относится MFI/MCM-41, привлекает возрастающее внимание исследователей во всем мире [1-3]. Одним из подходов к созданию микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 является битемплатный синтез. Для формирования фазы цеолита MFI широко используют гидроксид тетрапропиламмония, а для формирования фазы мезопористого оксида кремния MCM-41 - бромид цетилтриметиламмония. Однако указанный синтез является длительным и трудоемким процессом, что, в свою очередь, препятствует широкому использованию данного композита в катализе и других областях.

Huang и др. [4] сообщали, что кристаллизация MFI/MCM-41 при температурах выше 150°C может привести к разрушению мезопористой фазы MCM-41. Указывалось, что даже при температуре не выше 150°C, продолжительная кристаллизация вела к разрушению мезопористой фазы MCM-41.

Нами разработан новый ускоренный способ синтеза микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 с использованием микроволнового излучения [5]. Данный способ позволил впервые синтезировать микро-мезопористый композит MFI/MCM-41 при 190°C без разрушения мезопористой фазы, при этом время синтеза сократилось в десятки раз по сравнению с описанным выше гидротермальным синтезом – до 3-3,5 часов. Полученный материал был охарактеризован методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака.

На рис. 1 показана микрофотография микро-мезопористого композита MFI/MCM-41, сделанная с помощью растрового электронного микроскопа. Отчетливо видно, что овальные частицы цеолита MFI размером порядка 1 мкм окружены аморфной мезопористой фазой MCM-41.

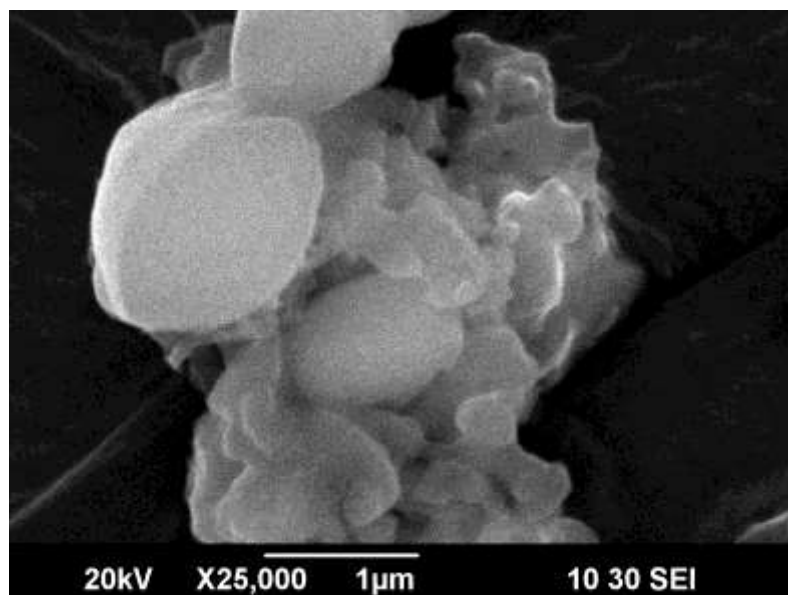


Рис. 1. РЭМ - микрофотография микро-мезопористого композита MFI/MCM-41

Микро-мезопористый композит MFI/MCM-41, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, был впервые испытан в конверсии изобутанола в углеводороды [6]. Конверсия изобутанола составила 100%, выход углеводородов – 92% масс. В их числе 61% масс. составили жидкие углеводороды – компоненты моторных топлив с низким содержанием бензола, а 24% масс. – олефины C_2-C_4 , также являющиеся ценным сырьем для нефтехимии.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Черняку С.А. (МГУ имени М.В. Ломоносова) за проведение исследования материала методом растровой электронной микроскопии и интерпретацию результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422 и РФФИ (грант 16-03-00273).

- [1] Yoo W. C., Zhang X., Tsapatsis M., Stein A.//MicroporousMesoporous Mat. 2012, V.147, P.147
- [2] Na J., Liu G., Ji M., Ma X., Hu S., Wang L.//Adv. Mater. Res. 2012, V.528, P.267
- [3] Yu Z., Zhang Y., Zhai S., Wang Y., Liu X., Meng C.//Mater. Res. Innovations. 2015, V.8917, P.1
- [4] Huang L., Guo W., Deng P., Xue Z., Li Q.//J. Phys. Chem. B, 2000, V.104, P.2817
- [5] Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Левченко Д.А., Мусеев И.И.//Патент РФ №2613516, Оpubл. 16.03.2017 в Бюл. №8
- [6] Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Мусеев И.И. Заявка на патент РФ №2016125784 от 28.06.2016

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОНИТРИЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С ВАРИАТИВНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПО ПЕРИФЕРИИ

Кернер А.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С., Пуховская С.Г.

ИГХТУ, Иваново, Россия

arenrek@gmail.com

Комплексы фталоцианинов с металлами в настоящее время широко используются в промышленности в качестве катализаторов процессов окисления, нанокompозитных материалов, красителей, в устройствах микроэлектроники, в лазерной технике [1-3]. Это, в первую очередь, обуславливается наличием у данных соединений таких свойств, как высокая термическая и химическая устойчивость, инертность по отношению к кислым и щелочным средам, значительное оптическое поглощение в видимой области спектра. Варьированием заместителей в периферических и непериферических положениях макроцикла можно добиться как изменения реакционной способности молекулы, так и изменения свойств соединения в целом.

Наиболее эффективным методом синтеза металлофталоцианинов является сплавление соответствующего нитрила с солью металла [4]. В связи с этим, очевидна важность разработки методов синтеза замещенных фталонитрилов.

В данной работе путём реакции нуклеофильного замещения (Рис. 1) был получен *para*-аминофеноксифталонитрил. Реакция проводилась при 85°C в атмосфере азота в ДМФА в качестве растворителя.

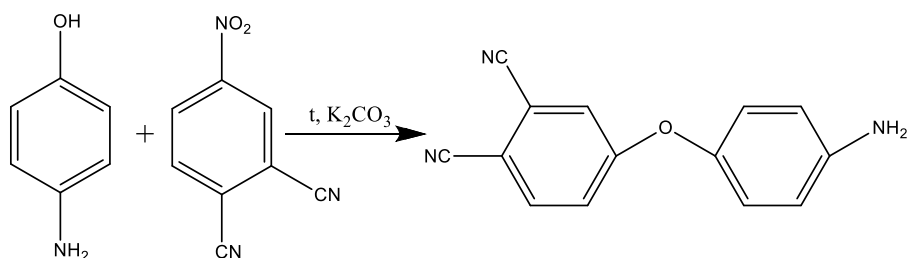


Рис. 1. Получение *para*-аминофеноксифталонитрила

Далее на основе модифицированного нитрила темплатным методом синтезирован ряд фталоцианинатов *d*-металлов. Все полученные соединения охарактеризованы с помощью ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-161.2017.3)

[1] *Seotsanyana-Mokhosi, J.Y.Chen, T.Nyokong. J. Porphyrins Phthalocyanines, 9, 316 (2005)*

[2] *Бурлаченко, Ю.В. Управление адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности химических сенсоров на основе фоточувствительных плёнок фталоцианинов / Ю.В. Бурлаченко, Б.А. Снопко // Оптоэлектрон. и полупровод. техн., 2005. № 40. – С. 136-142.*

[3] *Миронов, А.Ф. Фотодинамическая терапия рака / А.Ф. Миронов // Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. СПб.: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 1997. – Т.1. – С. 357-374.*

[4] *Г. П. Шапошников, В. П. Кулинич, В. Е. Майзлин Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под. ред. Койфмана О.И. М.:Красанд, 2013, 477 с.*

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ЦИНК-ЛАНТАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

*Кираев С.Р.*¹, *Николаевский С.А.*¹, *Ананьев И.В.*², *Вараксина Е.А.*^{2,3,4}, *Тайдаков И.В.*^{2,3,4},
*Кискин М.А.*¹, *Сидоров А.А.*¹, *Еременко И.Л.*¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

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

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт, Московская область, г. Долгопрудный, Россия

skiraev@yandex.ru

Гетерометаллические комплексы лантанидов с ионами диамагнитных металлов (M), таких как медь(I), цинк(II), кадмий(II) и др. привлекают интерес исследователей, поскольку сочетание иона 4f-металла и фрагмента, содержащего ароматический лиганд и ион металла M (d-блок), по совокупности ряда причин может способствовать усилению фотолюминесценции 4f-иона. Этот эффект связан с одной или несколькими из нижеприведенных причин: диамагнитные ионы d-металлов могут смещать в длинноволновую область энергию триплетного уровня органического лиганда (при координации к иону металла M), который поглощает и передает внешнюю энергию на ион лантанида за счет внутрисистемного переноса энергии [1]; повышение количества лигандов-антенн в молекуле комплекса (эффект сенсibilизации люминесценции иона лантанида может усиливаться с ростом их числа) [2]; координация ионом d-металла лигандов, прямая координация которых ионами 4f-металлов осложнена [3]. Таким образом, целью нашего исследования является поиск новых фотоактивных гетерометаллических 3d-4f карбоксилатных комплексов, установление факторов пространственной и электронной структуры, способствующих усилению люминесцентной активности и построения корреляций по типу «структура – свойство».

Ранее в нашей лаборатории был получен трехядерный комплекс $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ ($Piv = ^-O_2CCMe_3$) (1), в котором терминальные молекулы MeCN могут быть замещены как монодентатными, так и бидентатными хелатирующими лигандами. С целью изучения влияния стерических напряжений на структурообразующие характеристики

подобных комплексов и на их фотофизические свойства, в качестве терминального лиганда нами был использован 2-фенилпиридин (2-PhPy) и получена серия комплексов состава $[Zn_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-PhPy)_2]$ ($Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu$). Систематический ряд молекулярных координационных соединений позволил осуществить детализированное рентгеноструктурное исследование влияния радиуса иона лантанида на структурные особенности и упаковку комплексов.

Действие 1-нафтилуксусной кислоты (1-naphacH) и N-донорных гетероциклических лигандов на комплекс **1** приводит к перестройке металлоостова исходного соединения с трёхядерного $\{Zn_2Ln\}$ до тетраядерного $\{Zn_2Ln_2\}$. Таким способом были получены тетраядерные координационные соединения $[Zn_2Ln_2(NO_3)_2(1-naphac)_8(L)_2]$ ($Ln = Eu, Tb; L = 4,4'$ -дитретбутил-2,2'-бипиридин). Использование избытка пиридина (Py) в аналогичной реакции позволяет полностью удалить из состава целевых продуктов нитрат-анионы, что приводит к получению координационных соединений состава $[Zn_2Ln_2(1-naphac)_{10}(Py)_2]$ ($Ln = Eu, Tb; Gd, Nd$). Этот результат является важным, поскольку ранее нами было показано, что при прочих равных условиях наличие нитрат-анионов в координационной сфере гетерометаллических соединений вызывает заметное снижение квантового выхода фотолюминесценции [4]. Примечательно, что использование пиридина как в качестве органического основания, так и в качестве лиганда позволяет осуществлять одностадийный синтез тетраядерных гетерометаллических соединений, исходя из нитратов цинка и РЗЭ.

Основное внимание в докладе будет уделено методам синтеза, результатам рентгеноструктурных исследований, а так же фотолюминесцентным свойствам полученных координационных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-23-00176 и 16-13-10537).

- [1] Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, Z.-L. Wang, J. Jin // Eur. J. Inorg. Chem.. 2008. P. 2336.
- [2] S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima // Angew. Chem. Int. Ed.. 2002. V. 41. P. 4670.
- [3] Егоров Е.Н., Михалева Е.А., Кискин М.А., Павлицук В.В., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Изв. АН, Сер.хим., 2013. С. 2141.
- [4] A. Goldberg, M. Kiskin, S. Nikolaevskii, O. Shalygina, S. Kozyukhin, Zh. Dobrokhotova, S. Sokolov, V. Timoshenko, A. Goloveshkin, A. Sidorov, I. Eremenko // Chem. Asian J. 2016. V. 11. P. 604 – 612.

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МФ-4СК И ОКИДА ЦИРКОНИЯ, ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФАТНЫМИ ГРУППАМИ

Кирпаль Ю.Г.^{1,2}, Юрова П.А.^{1,3}

¹Лаборатория ионичи функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Московский Химический Лицей, Москва, Россия

³Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

Chat-huant27@yandex.ru

В современном мире с каждым днем растет потребность в безотходных источниках энергии. Одними из таких источников являются водородные топливные элементы, где важную часть конструкции занимает катионообменная гомогенная мембрана. В силу высоких требований к свойствам используемых мембран ведется непрерывный поиск способов получения новых материалов. Одним из перспективных методов получения более эффективных мембран является их модификация различными неорганическими присадками (допантами) [1,4].

Так, в данной работе были получены катионообменные материалы на основе промышленной гомогенной мембраны МФ-4СК и поверхностно модифицированного фосфатными группами оксида циркония методом «отливки». Этот метод подразумевает внедрение предварительно измельченных частиц допанта непосредственно в раствор мембраны и отливки конечной смеси необходимой формы и толщины [2,4].

При получении допанта гидролизом хлорида циркония (IV) под действием аммиака был получен гидратированный оксид циркония, который был модифицирован обработкой 0,2М и 0,02М растворами фосфорной кислоты. После сушки необходимую навеску диспергировали в изопропанол, после чего смешивали с рассчитанным объемом раствора полимеров мембраны и диспергировали еще 5 минут. Полученную смесь подвергали горячему прессованию и кондиционировали по методике [3].

Для полученных четырех образцов были определены коэффициенты диффузии и диффузионной проницаемости, сорбционная объемная ёмкость, а также зависимости проводимости от обратной температуры (рис. 1). Ионная проводимость полученных образцов повышается с ростом концентрации допанта и увеличением степени модификации поверхности. Это достигается за счет создания на поверхности допанта дополнительного двойного

электрического слоя, по которому также возможен перенос катионов. Также рост ионной проводимости с увеличением степени модификации поверхности может быть вызван ростом концентрации ионогенных групп и, следовательно, с ростом концентрации носителей заряда.

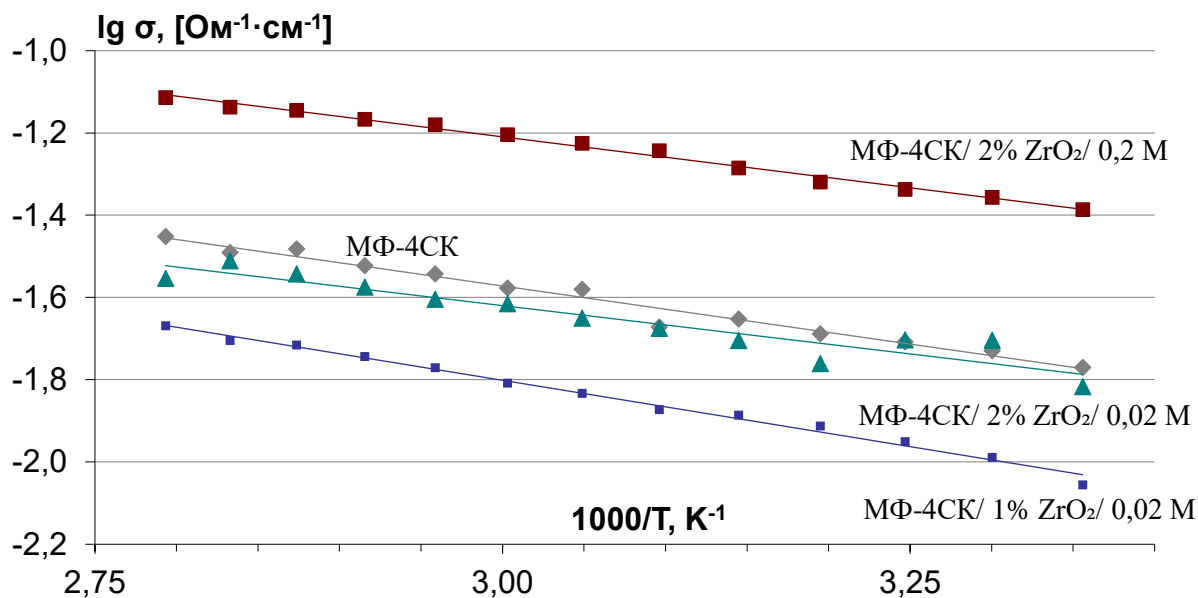


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости полученных образцов от температуры.

Для всех образцов наблюдается снижение скорости диффузионной проницаемости, что связано со снижением скорости анионного переноса – частицы допанта вытесняют из пор мембраны часть фазы раствора и ионный перенос становится возможен только вблизи отрицательно заряженных функциональных групп мембраны и модифицированного допанта.

Высокая селективность и ионная проводимость допированных мембран показывают перспективность подобного подхода к синтезу новых мембранных материалов для эффективных топливных элементов.

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

- [1] Ярославцев А.Б. // Успехи химии, 1997 г., Т 66 (7), С. 641
- [2] Осипов А.К., Сафронова Е.Ю. **Ошибка! Закладка не определена.**, Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2016, Т. 6 №4, С.359-365.
- [3] Березина Н.П., Кононеко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Издательство Кубанского гос. ун-та, 1997.
- [4] Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011 г., №1.

МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОАЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ БОР-КИСЛОРОД

Клюкин И.Н., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

Лаборатория легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

klukinil@gmail.com

Нами были предложены и оптимизированы новые методы функционализации клозо-декаборатных анионов на основе реакции аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми эфирами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H .

Взаимодействие клозо-боратного аниона с циклическими эфирами в присутствии двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты имеет несколько последовательных стадий. На первой стадии образуется дипротонированный кластер $[B_{10}H_{12}]^0$. В соответствии с механизмом EINS (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение) следующая стадия должна включать отщепление молекулы водорода и образование интермедиата $[B_{10}H_{10}]^0$. Данный интермедиат очень реакционноспособен, из-за наличия вакантной орбитали на одном из атомов бора и немедленно реагирует с молекулой циклического эфира, образуя $[B_{10}H_{10}OR'R'']^0$ ($R' = CH_2CH_2$, $R'' = OCH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3). Затем должно происходить отщепление второй молекулы водорода и образование дизамещенного оксониевого производного клозо-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_8(OR_1R_2)_2]$.

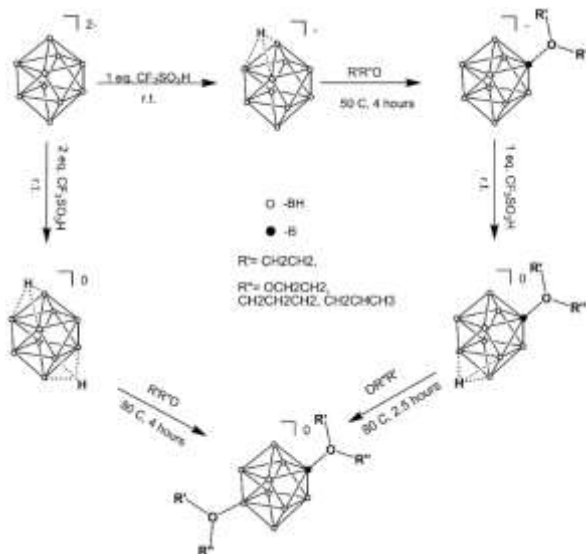


Рис. 1. Получение дизамещенных оксониевых производных общего вида $[B_{10}H_8(OR_1R_2)_2]$.

Предложенный подход к получению оксониевых производных клозо-декаборатного аниона, основанный на использовании в качестве индуктора для EINS-процессов трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, является достаточно универсальным и перспективным и позволяет вводить в клозо-декаборатный остов разнообразные экзо-заместители. Особый интерес представляет синтез дизамещенных производных общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}_1\text{R}_2)(\text{NCR}_3)]^0$. Данные производные содержат в своем составе одновременно нитрильные и оксониевые фрагменты.

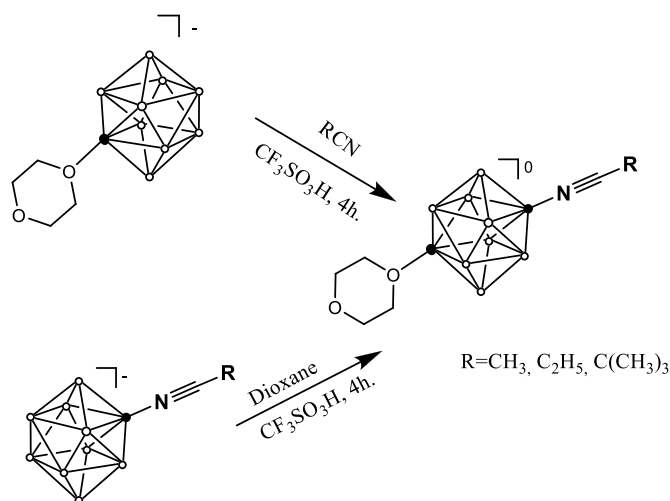


Рис. 2. Схема получения бифункциональных производных клозо-декаборатного аниона общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})(\text{NCR})]$.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 14-03-00864, 16-33-00714 мол_а, 16-29-01093 офу_м, № 16-33-60182 мол_а_дк.

[1] Klyukin I.N., A.S.Kubasov, I.P. Limarev, A.P.Zhdanov, E.Yu.Matveev, I.N. Polyakova, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov The new approach to formation of exo Boron-Oxygen bonds from the decahydro-closo-decaborate(2-) anion.// Polyhedron, 2015, V.101, pp 215-222.

[2] Zhdanov A.P., I.N.Klyukin, A. Yu. Bykov, M.S.Grigoriev, K. Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov Nucleophilic Addition of Alcohols to Anionic [2-B₁₀H₉NCR]- (R = Et, t-Bu): An Approach to Producing New Borylated Imidates. // Polyhedron 2017 V 23 pp 176-183.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,2'-БИПИРИДИНА И ДИПИРИДОФЕНАЗИНА

Коваленко И.В.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

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

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

iljakov@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III) представляют собой соединения, содержащие пятичленный металлоцикл с ковалентной связью между атомами иридия и углерода. Эти соединения находят применение в органических светоизлучающих диодах, в качестве биологических меток, сенсоров на кислород, фотокатализаторов генерации водорода и фотосенсибилизаторов для солнечных элементов. Последний пункт требует особой структуры комплекса: наличия лиганда с «якорными» группами, чаще всего карбоксильными, для связи молекулы сенсибилизатора с поверхностью оксидного полупроводника. В то же время, в литературе отсутствуют данные систематических исследований влияния карбоксильной группы на оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III). Такие данные позволили бы существенно ускорить поиск наиболее эффективных фотосенсибилизаторов среди комплексов иридия(III).

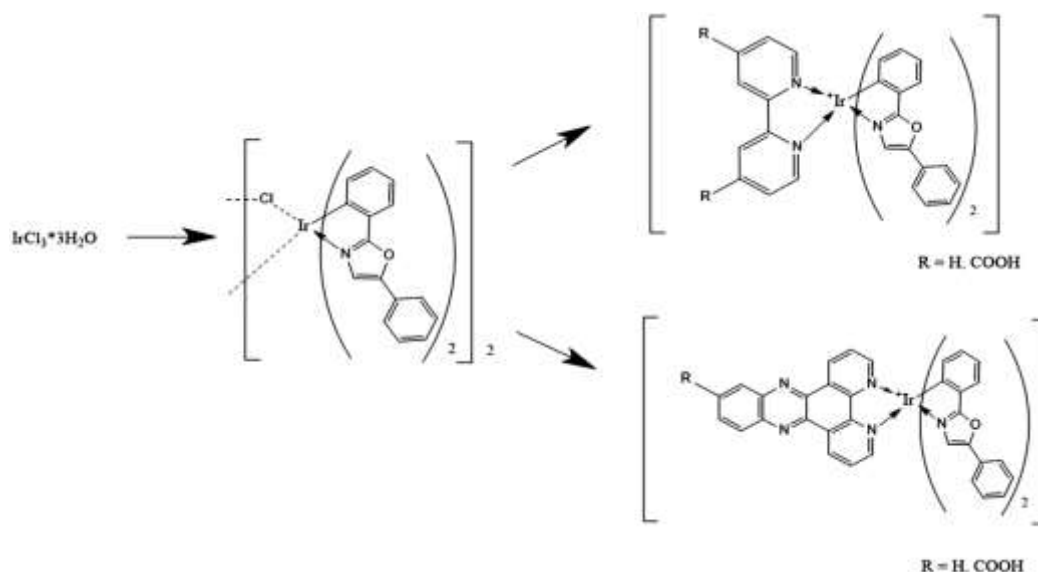


Рис. 1. Схема синтеза изученных в работе соединений.

В связи с этим, в настоящей работе синтезирована серия из четырех разнолигандных циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2,2'-бипиридином и дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином, а также их производными с карбоксильными группами. Все комплексы были охарактеризованы СНН-элементным анализом, ^1H и ^{31}P ЯМР, и масс-спектрометрически. Молекулярная и кристаллическая структура соединений установлена с помощью РСА. Комплексы изучали с помощью электронной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии и вольтамперометрии.

Введение карбоксильной группы в «якорный» лиганд приводит к сдвигу полос поглощения из области 450-500 нм в область 530-570 нм. Полосы в спектрах испускания при этом также претерпевают батохромный сдвиг (~580 нм – 680 нм). Согласно данным вольтамперометрии, все комплексы обладают обратимыми волнами окисления и восстановления.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 16-33-00604.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМДИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЕЕ ЭФИРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Кожевникова Н.Е.¹, Лупачев Е.В.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

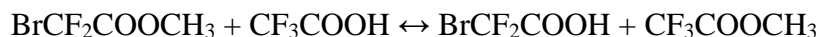
Natali239@list.ru

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

Перфторированные органические соединения не встречаются в природе и являются продуктами органического синтеза [2]. Активное развитие фторорганической химии началось в 30-х годах XX века. Оно было вызвано двумя открытиями: политетрафторэтилена (тефлона) и «Вещества Джо» (синтезировано Джоном Саймансом), вязкой смеси перфторуглеродов, которая использовалась как смазочный материал на установках по разделению изотопов урана. [3] Развитие этой области химии долгое время сдерживалось отсутствием безопасного и достаточно простого метода фторирования. Прямое фторирование газообразным фтором дает очень большой тепловой эффект и при неправильно организованном теплоотводе происходит со взрывом. Данная проблема была решена открытием новых фторирующих агентов таких как SbF_3 , CoF_3 , K_2SiF_6 и другие, а также разработанным Джоном Саймансом в 1948 году методом электрохимического фторирования [4]. По вышеприведенным причинам перфторорганические вещества – дорогостоящие продукты, которые можно получить только синтетически, что делает задачу удешевления их производства особенно актуальной.

В настоящей работе проведены эксперименты по получению бромдифторуксусной кислоты из ее метилового и этилового эфиров с помощью совмещенного процесса каталитической дистиляции в аппарате периодического действия. В результате удалось экспериментально показать преимущество совмещенного процесса по сравнению с традиционным: вследствие отвода легколетучего продукта из жидкой фазы в паровую равновесие реакции смещается

в сторону образования целевого компонента. В результате глубина конверсии и выход по целевому компоненту значительно возрастают по сравнению с превращением в обычном реакторе смешения. При получении бромдифторуксусной кислоты из ее метилового эфира по реакции



конверсия возрастает с 0,51 в реакторе смешения до 0,94-0,98 в колонне каталитической дистилляции.

Для смеси трифторуксусной кислоты и метилового эфира бромдифторуксусной кислоты в ходе эксперимента были проведены отборы проб в голове колонны с целью определения зависимости состава дистиллята от времени реакции. Во время отбора проб колонна работала при бесконечном флегмовом числе. Анализ проб проводили методом ЯМР, с относительной погрешностью не более 2%. Результаты эксперимента представлены на рисунке.

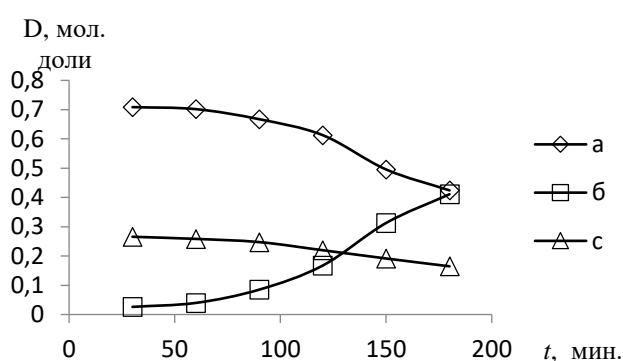
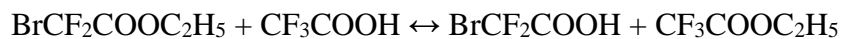


График зависимости состава дистиллята от времени реакции, а – трифторуксусная кислота, б – метиловый эфир трифторуксусной кислоты, в – метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, t – время, D – дистиллят.

При получении бромдифторуксусной кислоты из ее этилового эфира по реакции



конверсия возрастает с 0,52 в реакторе смешения до 0,87-0,95 в колонне каталитической дистилляции.

Были получены фракции продуктов, содержащие 99,7-99,9% мольн. $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$, 99,4-99,9% мольн. $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и 97% мольн. BrCF_2COOH . Таким образом, показана возможность разработки технологии бромдифторуксусной кислоты на основе совмещенного процесса каталитической дистилляции.

[1] Новое в технологии соединений фтора. Под ред. Н. Исикавы. Пер. с японск. В.В. Киселевой, М. В. Поспеловой, Л. В. Поспелова./Под. ред. академика А. В. Фокина – М.: Мир, 1984. – 592 с.

[2] Химия фторуглеродов. Кнунянц И. Л., Фокин А. В. — М.: Знание, 1964.

[3] Химический энциклопедический словарь. / гл. редактор И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1983.

[4] Фтор и его соединения. Том 2 / Саймонс Дж. (ред.). — Москва: ИЛ, 1956. — С. 315.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ АНОДИРОВАНИЕМ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Колесник И.В.^{1,2}, Росляков И.В.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова

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

kolesnik.iv@gmail.com

Анодный оксид алюминия – это материал с уникальной пористой структурой, благодаря которой он находит применение в качестве материала мембран для процессов разделения в жидких и газообразных средах, носителя для каталитически активных частиц, матрицы для формирования нитевидных частиц различного состава и других. Пористые пленки оксида алюминия получают путем анодирования в растворах кислот (серной, щавелевой, фосфорной), при этом параметры пористой структуры определяются составом электролита, напряжением, при котором проводится анодирование, а также скоростью развертки, при которой достигается заданное напряжение. Для ряда практических применений анодного оксида алюминия важен химический состав стенок пор. Известно, что пленки анодного оксида алюминия, непосредственно после анодирования, являются рентгеномаорфными и содержат анионы кислоты, в которой проводилось анодирование. Последующий отжиг приводит к кристаллизации оксида алюминия и удалению примесей из стенок пор. Целью нашей работы было установление качественного и количественного состава стенок пор анодного оксида алюминия, полученных анодированием в кислых средах. Следует отметить, что качественный анализ примесей в стенках пор оксида алюминия уже проводился ранее, в то время, как разработка методики качественного анализа и ее применение для анализа динамики содержания примесей в процессе термической обработки анодного оксида алюминия была осуществлена нами впервые.

Анализ примесей в стенках пор анодного оксида алюминия был выполнен с использованием термического анализа с масс-спектрометрией отходящих газов и ИК-спектроскопии. Показано, что стенки пор анодного оксида алюминия, синтезированного в растворах щавелевой кислоты, содержат до 9,1 % оксалат-ионов, причем их содержание зависит от напряжения анодирования. Кроме того, нами была изучена динамика удаления

оксалат-ионов и воды из стенок пор при термической обработке. Сопоставление данных ИК-спектроскопии и термического анализа показало, что в диапазоне температур 200-600°C происходит частичное окисление оксалат-ионов до CO₂, однако он не удаляется из структуры, а остается в стенках пор в адсорбированном состоянии. В температурном диапазоне 600-800°C, который соответствует наиболее интенсивной потере массы, происходит активное удаление оксалат-ионов и CO₂ из стенок пор, однако концентрация примесей остается на уровне 1-1,5%. Полное удаление примесей происходит при температуре выше 1050°C.

Таким образом, совместное использование методов ИК-спектроскопии и термического анализа с масс-спектрометрией отходящих газов позволило установить содержание примесей ионов электролита в стенках пор анодного оксида алюминия и динамику их удаления при термической обработке.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-08-09012-а).

ПОЛУЧЕНИЕ SiC-КЕРАМИКИ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ОТХОДОВ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН

*Колесникова Е.Ю.¹, Шембель Н.Л.¹, Симоненко Е.П.², Симоненко Н.П.²,
Симонов-Емельянов И.Д.¹, Преображенский А.И.¹, Севастьянов В.Г.², Кузнецов Н.Т.²*

¹МТУ (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

n.shembel@mail.ru

Полимерная технология получения карбидной керамики позволяет синтезировать карбиды тугоплавких металлов в предварительно сформованных изделиях из полимерных композиционных материалов (ПКМ). В качестве связующего используют карбонизирующиеся фенольноформальдегидные смолы (ФФС), а в качестве наполнителей тугоплавкие металлы или их оксиды и специальные добавки для регулирования пористости изделий [1,2].

Целью данной работы являлось получение SiC-керамики с различной пористостью из ПКМ на основе ФФС, измельченных кварцевых волокон и инертного порошкообразного наполнителя SiC.

На основании изучения дисперсности и способности к уплотнению использованных наполнителей при разном их соотношении были рассчитаны обобщенные параметры дисперсно-наполненных ПКМ и установлена предельная степень содержания карбида кремния (не более 50 об.%). Исследовано влияние состава ПКМ при условии стехиометрического соотношения между SiO₂ и ФФС как углеродоносителя на свойства образцов из ПКМ и их поведение при термообработке. Установлено, что в результате карбонизации ФФС (800°C) и карбидизации (1400°C, пониженное давление) могут быть получены образцы SiC-керамики с общей пористостью от 50% до 80% и разрушающим напряжением при сжатии до 15 МПа при оптимальном составе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственной субсидии (базовая часть)
на тему «Экстрим»*

[1] *Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л.* Технология направленного синтеза углеродных и тугоплавких карбидных материалов с заданной пористостью в изделиях из полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2010. С.10-18

[2] Пат. №2605257 РФ, МПК С1 31/36 Полимерная композиция для получения карбида кремния / Шембель Н.Л., Симонов-Емельянов И.Д., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г. - № 2015138758/05, заявлено 11.09.2015; опубл. 20.12.2016, Бюл. №35.-5 с.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ННС КАРБЕНОМ

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

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

iKolos2.0@gmail.com

N-гетероциклические карбены (NHCs), среди которых особенно распространены производные имидазол-2-илидена, являются новыми лигандами для комплексов, нашедших применение в гомогенном катализе, органическом синтезе и химии полимеров. Основными подходами для синтеза подобных соединений являются депротонирование соответствующих солей имидазола сильными основаниями и переметаллирование комплексов серебра с карбеновыми лигандами [1]. Однако более удобным подходом к синтезу производных диметилимидазолия является декарбоксилирование имидазол-2-карбоксилатов в присутствии комплексов переходных металлов [2].

Нами был осуществлён синтез комплекса железа ($\text{CpFeCO}(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$) с NHC карбеном (схема 1).

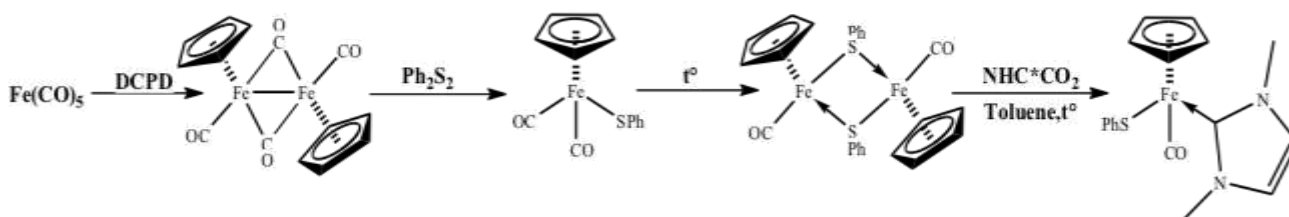


Схема 1. Синтез $\text{CpFeCO}(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$.

В реакции полученного соединения $\text{CpFeCO}(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$ с нитрозильным комплексом марганца $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ происходит перенос карбенового лиганда с атома железа на атом марганца (схема 2). Строение нового комплекса было доказано РСА.

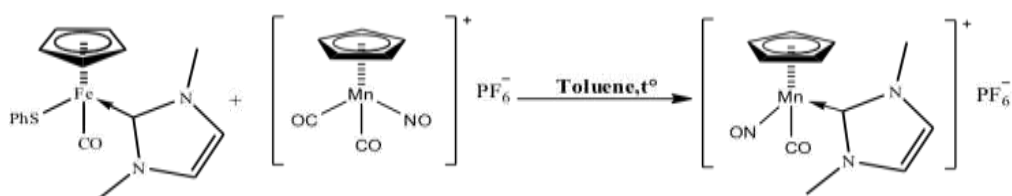


Схема 2. Синтез нитрозильного комплекса марганца с NHC карбеном.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00798.

- [1] *Delaude L., Sauvage X., Demonceau A., and Wouter J.* Synthesis and Catalytic Evaluation of Ruthenium-Arene Complexes Generated Using Imidazol(in)ium-2-carboxylates and Dithiocarboxylates – *Organometallics* 2009, 28, 4056–4064i
- [2] *Voutchkova A.M., Appelhans L.N., Chianese A.R., Crabtree R.H.* Disubstituted Imidazolium-2-Carboxylates as Efficient Precursors to N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rh, Ru, Ir, and Pd. — *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 17624-17625.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВС-ЭКСТРУЗИИ НА КАЧЕСТВО ДЛИННОМЕРНЫХ СТЕРЖНЕЙ ИЗ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ TiB-30%Ti

Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М.

Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

konstanta@ism.ac.ru

Развитие современной промышленности требует создания новых инструментальных и конструкционных материалов различного назначения. Многие задачи решаются методами порошковой металлургии. Такие методы имеют свои плюсы и минусы. К недостаткам стоит отнести дороговизну оборудования, длительность технологических циклов и высокие энергозатраты.

Избежать отмеченных недостатков позволяет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и разработанная на его базе технология СВС-экструзии. Она сочетает в себе горение с процессом высокотемпературного деформирования, и обеспечивает возможность получения длинномерных изделий с остаточной пористостью не более 5 %. Воздействие осевых и радиальных напряжений, в ходе экструзии, приводит к объемному деформированию синтезируемого материала. Что в свою очередь обеспечивает высокую степень деформации, а, следовательно, и образование более плотного металлокерамического композита с равномерным распределением фаз по всему объему изделия. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала препятствуют росту размера зерен и частиц. Все эти факторы являются благоприятными при получении титановых композитов, упрочненных керамическими частицами.

Используя метод СВС-экструзии возможно за десятки секунд в одну технологическую стадию получение длинномерных стержней из материала на основе TiB-30%Ti. Композитные материалы на основе титана являются перспективными конструкционными материалами для аэрокосмической, военной и автомобильной промышленности, вследствие своих превосходных физических и химических свойств, таких как низкая плотность, высокая удельная прочность, стойкость к окислению, и коррозионная стойкость. Тем не менее, обычные титановые сплавы при высоких температурах характеризуются низкой

износостойкостью и механической прочностью. Такие недостатки ограничивают потенциал материалов во многих отраслях промышленности.

Для устранения этих недостатков, в качестве добавок используются частицы SiC, TiC, Al₂O₃, и TiB. Среди этих частиц, TiB показывает выдающиеся свойства, такие как высокая твердость, отличная химическая и термодинамическая стабильность, хорошая износостойкость и теплостойкость, а также сильное поверхностное склеивание с титановой матрицей. Кроме того, частицы TiB и Ti матрицы имеют одинаковые коэффициенты теплового расширения. Используя метод СВС-экструзии возможно за десятки секунд в одну технологическую стадию получение длинномерных стержней из материала на основе TiB-Ti.

В настоящей работе применяется метод СВС-экструзии для получения длинномерных стержней из материалов на основе TiB-30%Ti. Исследовано влияние плотности шихтовых заготовок на скорость и температуру горения системы TiB-30%Ti в реальных условиях СВС. Далее приводятся исследования по оптимизации технологических параметров СВС-экструзии.

Полученные стержни исследуются методами РФА и СЭМ на приборах ДРОН-3 и Carl Zeiss Ultra plus соответственно, а также приводятся исследования микротвердости и жаростойкости. Данные стержни имеют перспективу применения их в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ БРОМДИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Короленко П.П.¹, Луначев Е.В.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

pavlinka94@mail.ru

В настоящее время существует большая потребность в фторорганических веществах, которые применяются в биомедицинских исследованиях, как фторсодержащие полимеры, фторсодержащие ПАВ, в хроматографии и капиллярном электрофорезе [1]. Нами предпринята попытка разработки усовершенствованной технологии бромдифторуксусной кислоты на основе каталитической дистилляции, позволяющей провести химическую реакцию и разделение смеси в одном аппарате. Традиционный метод получения этой кислоты - сложный многостадийный процесс, состоящий из следующих стадий [2]: 1. Электрохимическое фторирование кислоты; 2. Этерификация полученной смеси метанолом; 3. Очистка полученной смеси; 4. Щелочной гидролиз полученного эфира; 5. Очистка соли бромдифторуксусной кислоты; 6. Переведение соли в кислоту путём обработки серной кислотой; 7. Выделение целевого продукта;

Предлагаемая технология способна заменить четыре последние стадии в традиционной схеме, тем самым сделать получения продукта менее энергозатратным и металлоёмким.

К сожалению, физико-химические данные, такие как, равновесие жидкость-пар, химическое равновесие и химическая кинетика реакций, необходимые для расчёта процесса, в литературе отсутствуют. В настоящей работе приведены результаты исследования химического равновесия и химической кинетики реакций переэтерификации метилового и этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой.

Экспериментально измерены константы химического равновесия и скоростей химических реакции в системах:



Исследована кинетика химических реакций в широком диапазоне концентраций исходных веществ и продуктов. Изучено влияние температуры на скорость реакции (рис. 1) и концентраций катализатора на энергию активации (рис. 2).

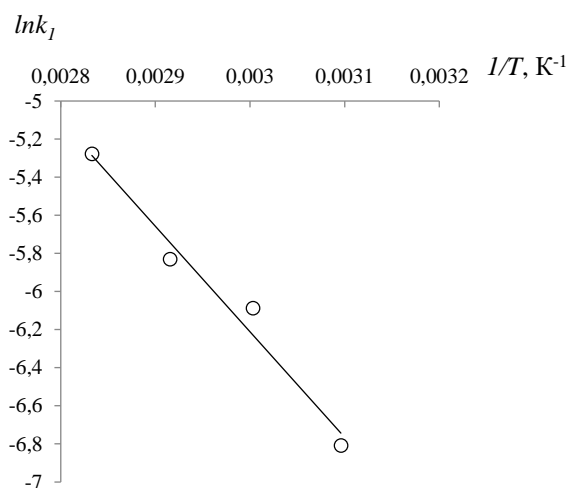


Рис. 1 Зависимость константы скорости прямой реакции k_1 [1/моль.доли*мин] от температуры T для реакции (1).

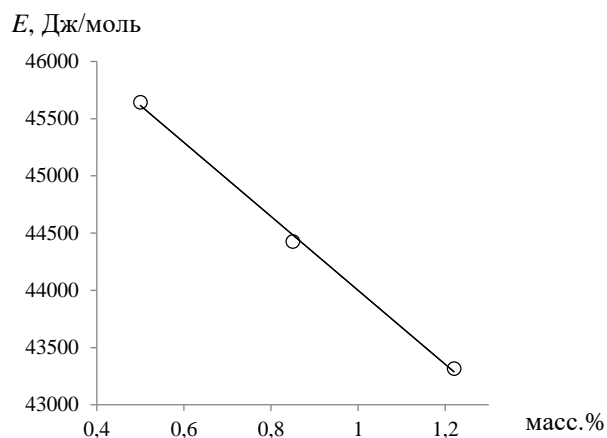


Рис. 2 Влияние концентрации катализатора на энергию активации E для реакции (1)

Определены константы уравнения Аррениуса. Экспериментально найдено, что константы равновесия в рабочем диапазоне температур от 50 до 80 °С не зависят от температуры и равны для реакции (1) $K= 1,08$, а для реакции (2) $K= 1,13$. Определён предел растворимости катализатора (серная кислота) в реакционной смеси 1,4% масс. В результате рассмотрения совокупности полученных экспериментальных данных видно, что константа химического равновесия и скорость реакции (2) больше, чем для реакции (1) поэтому в технологическом плане, для получения целевого продукта - бромдифторуксусной кислоты с помощью совмещенного процесса, применение этилового эфира предпочтительней метилового эфира. Полученные в результате настоящего исследования данные являются новыми. Они будут использованы для разработки новой технологии бромдифторуксусной кислоты на основе каталитической дистилляции.

[1] Найден С.В., Карцова Л.А. Фторсодержащие органические соединения как компоненты хроматографических и электрофоретических систем //Сорбционные и хроматографические процессы.- 2012. Т. 12.-Вып. 4

[2] Синтез фторорганических соединений.М.: ЗАО НПО "ПиМ-Инвест", 2005. — 201 с.

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЯГКИХ КИСЛОТ Ag(I), Pb(II) СО СЛАБОКООРДИНИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ – СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

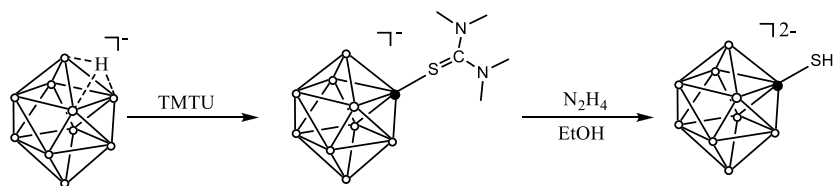
*Короленко С.Е., Кубасов А.С., Полякова И.Н., Малинина Е.А.,
Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Московский технологический университет

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) с экзо-полиэдрической связью B-S представляют большое практическое значение для БНЗТ. В настоящее время наиболее известными и широко применяемым на практике является меркаптопроизводное *клозо*-додекаборатного аниона - $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$. В свою очередь замещенные производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ представляют интерес и с фундаментальной точки зрения, поскольку составляют ряд слабокоординирующих лигандов. Образование замещенных производных может проходить как с сохранением заряда, так и с его снижением, вплоть до образования нейтральных производных. Снижение заряда замещенных анионов существенно влияет на их координирующую способность.

В настоящей работе разработана методика синтеза замещенных производных $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ со связью B-S и изучена их реакционная способность в реакциях комплексообразования металлов мягких кислот (Ag(I), Pb(II)). Идентификацию соединений осуществляли на основании данных ИК, УФ, РСА и элементного анализа.

Сульфанильное производное *клозо*-декаборатного аниона $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SH]$ получали в две стадии из ундекагидродекаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$. На первой стадии при взаимодействии последнего с тетраметилтиомочевинной образуется производное $[2-B_{10}H_9S=C(NMe_2)_2]^-$, при восстановлении которого гидразином в водно-спиртовом растворе образуется анион $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$.



Замещенные производные $[B_{10}H_9R]^{-n}$ при взаимодействии с солями металлов охотно образуются соли состава $[M(solvent)_n B_{10}H_9R]$ ($M = Ag(I), Pb(II)$). Проведение реакций комплексообразования в присутствии конкурентоспособных моно- или бидентатных лигандов (Ph_3P , $bi\pi u$, глицин), приводит к селективному выделению соответствующих комплексов. Так, при взаимодействии $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SH]$ с $AgNO_3$ и $4Ph_3P$ из смеси CH_3CN/C_6H_6 выделен комплекс состава $[Ag(PPh_3)_4]\{[Ag(PPh_3)_3]_2(\mu-B_{10}H_9SH)\}(NO_3) \cdot 1.5CH_3CN$. На основании корреляции данных ИК- спектроскопии и РСА в комплексе замещенное производное выступает в качестве мостикового лиганда; в координации к атомам серебра участвуют и заместитель – группа SH и BH-группа полиэдра. При образовании комплексов с координацией группы-заместителя к атому металла в ИК-спектроскопии информативной является полоса валентных колебаний связи B-S, $\nu(BS)$ при 960 см^{-1} .

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НШ-6541.2016.3
и гранта Президента РФ МК-7075.2016.3.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ МЕТОКСИПСОРАЛЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

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

prchem@yandex.ru

Колоночная сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) приобретает всё более широкую популярность и в некоторых случаях рассматривается как наилучший метод разделения смесей. Чаще всего в СФХ в качестве основного элюента применяют диоксид углерода. Молекула CO₂ линейна и не обладает дипольным моментом, элюирующая способность этого флюида сходна с таковой у гептана, который часто применяется в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для элюирования нелетучих соединений с полярных стационарных фаз в СФХ применяют различные полярные соразтворители (низшие одноатомные спирты, ацетонитрил и т.д.), обычно в количествах от 0.1 до 50%. При этом введение таких органических добавок комплексно влияет на хроматографическую систему: изменяется растворяющая способность флюида по отношению к анализу, его плотность, кроме того, соразтворитель из подвижной фазы может адсорбироваться на поверхности стационарной фазы и тем самым проводить её динамическую модификацию. В общем случае, добавки соразтворителей могут влиять на ряд хроматографических параметров весьма сложным, не всегда понятным образом [1 - 3].

В данной работе исследовалось влияние типа и количества соразтворителя на параметры удерживания ряда метокси- замещенных псоралена в условиях СФХ.

Исследования проводились на хроматографе Acquity UPC² (Waters Corp, США). В качестве стационарных фаз выступали следующие колонки: Torus DEA, Torus 2-PIС и Torus 1-AA. Основным компонентом подвижной фазы был диоксид углерода, модифицированный метанолом или ацетонитрилом. В качестве модельных анализов были выбраны 5-метокси-псорален (5-MOP), 8-метокси-псорален (8-MOP) и 5,8-диметокси-псорален (5,8-diMOP). Детектирование веществ проводилось спектрофотометрически на длине волны 254нм.

Скорость потока подвижной фазы – 1 мл/мин. Температура колонки – 40°C, выходное давление в системе – 120 бар. Полученные данные обрабатывались и выражались в виде зависимости $\ln(k)$ - y , где k – фактор удерживания, а y – доля соразтворителя в подвижной фазе.

Порядок элюирования выбранных соединений зависит не только от стационарной фазы и типа соразтворителя, но и от его концентрации в подвижной фазе. Изменение объемной доли органического модификатора в элюенте приводит к инверсии удерживания выбранных аналитов. Это явление может быть вызвано различными факторами, одним из которых, вероятно, служит адсорбция молекул соразтворителя на поверхности стационарной фазы, что ведет к изменению механизма удерживания.

На рис. 1 приведены зависимости $\ln(k)$ от y для трёх метоксипсораленов полученные на колонке Toqus 2-PC. Известно, что для обращённо-фазовой ВЭЖХ, являющейся частным случаем распределительной хроматографии, зависимости рода $\ln(k)$ от y близки к линейным. Условно, кривые на рис. 1 можно разделить на 2 части: первая – нелинейная, и вторая – линейная. Можно сделать предположение о реализации смешанного адсорбционно-распределительного механизма удерживания при небольших долях метанола в подвижной фазе, переходящего в преимущественно распределительный механизм при покрытии поверхности адсорбента достаточным количеством соразтворителя.

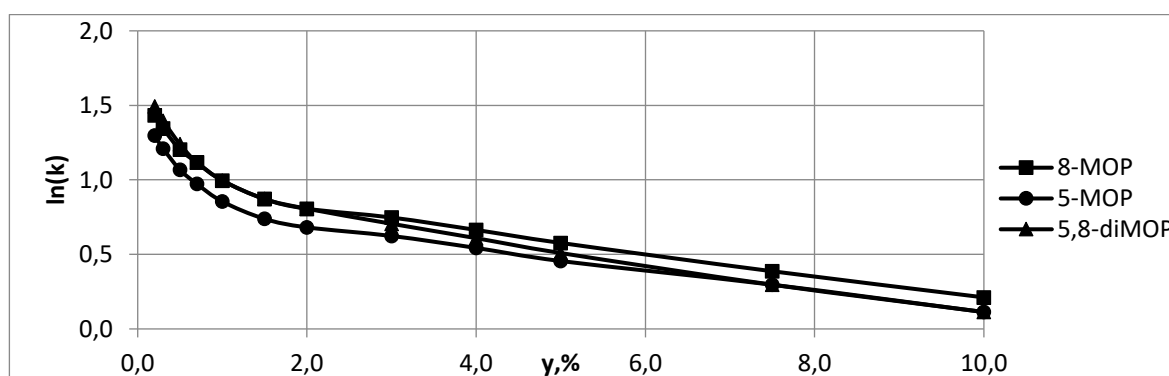


Рис. 1. Зависимость $\ln(k)$ – y для метоксипсораленов, соразтворитель – метанол

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН, тема № 453.

- [1] E. Glenne et al. A closer study of methanol adsorption and its impact on solute retentions in supercritical fluid chromatography// J.Chromatogr. A. 2016. Vol. 1442. P. 129-139.
- [2] P. Vajda et al. Modifier adsorption in supercritical fluid chromatography onto silica surface// J. Chromatogr. A. 2013. Vol. 1305. P. 293-299.
- [3] E. Lesellier, C. West. The many faces of packed column supercritical fluid chromatography – A critical review// J. Chromatogr. A. 2015. Vol. 1382. P. 2-46.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu С АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ L (L= bipy, bpa, phen), В ПРИСУТСТВИИ АНИОНА [B₁₂H₁₂]²⁻

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

ФГБУН ИОНХ РАН, Москва

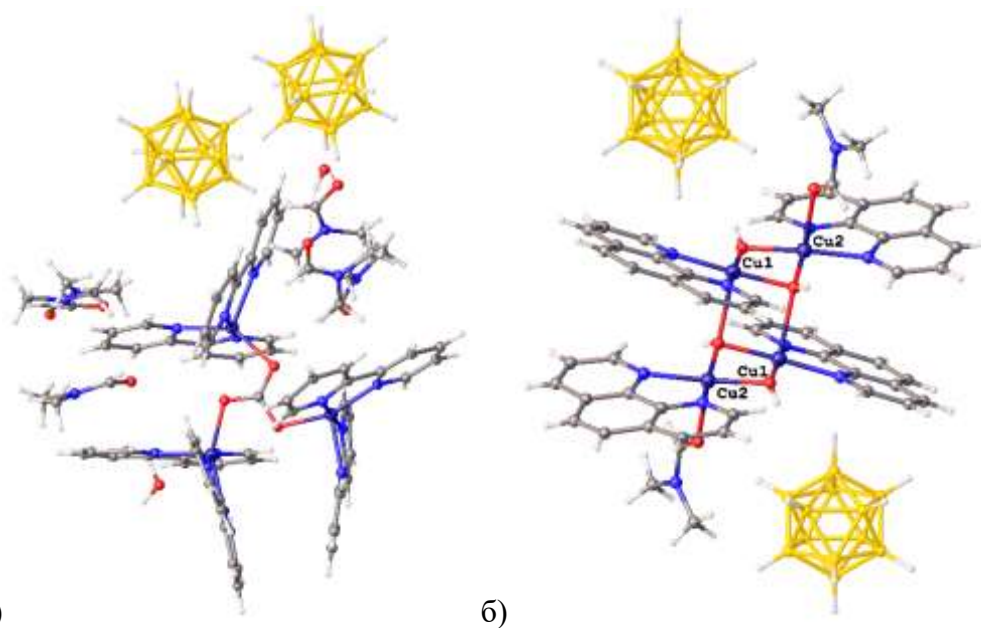
Ira.kochneva@gmail.com

В результате систематического исследования процессов комплексообразования соединений Cu(II) синтезированы и охарактеризованы моно-, би-, три- и тетраядерные комплексы меди. Особенность получения комплексов Cu(II) в присутствии анионов [B_nH_n]²⁻ (n = 6, 10, 12) определяется восстановительной способностью последних, которая количественно может быть охарактеризована соответствующими значениями электронного химического потенциала $\mu([B_6H_6]^{2-}) = 8.33$, $\mu([B_{10}H_{10}]^{2-}) = 6.09$ и $\mu([B_{12}H_{12}]^{2-}) = 5.50$ эВ и существенно уменьшается в ряду [B₆H₆]²⁻ > [B₁₀H₁₀]²⁻ > [B₁₂H₁₂]²⁻ (оценки в DFT приближении V3Lyp/6-31+G*) [1].

Процессы комплексообразования в присутствии аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ протекали в условиях ОВР и в реакциях без сопровождения окислительно-восстановительных процессов. В качестве стартовых агентов в условиях ОВР применяли катионные комплексы состава Cat[Cu[B₁₂H₁₂]] или CuCl. Во втором случае-соли Cu(II) или предварительно полученные комплексы Cu(II). Полученные комплексы анализировали при помощи аналитических и спектральных методов анализа (ИК, РСА). Для ряда соединений записаны ЭПР спектры и получены данные магнитной восприимчивости.

В результате ОВР в присутствии соединений Ag(I) выделены полиядерные комплексы [Cu₃(μ -CO₃)(bipy)₆][B₁₂H₁₂]₂·2H₂O·6DMF (1) и [Cu₄(μ -OH)₄(phen)₄(DMF)₂][B₁₂H₁₂]₂ (2), соответственно.

Установлены условия образования гетеровалентного комплекса {[Cu^{II}(phen)₃][Cu^I(phen)₂]₂}[B₁₂H₁₂]₂ (3).



а) б)
 Рис.1 Строение полиядерных комплексов $[\text{Cu}_3(\mu\text{-CO}_3)(\text{biru})_6][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ (а)
 и $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_4(\text{phen})_4(\text{DMF})_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2$ (б),

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 17-03-01013.

РСА выполнен к.х.н. Поляковой И.Н. в рамках Госзадания 0088-2014-0001.

[1] В.К. Кочнев, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // Журн. Неорг. Хим., 2014. 59. №11. с. 1512-1520 (Russ. J. Inorg. Chem., 2014, V. 59, № 11, pp. 1268-1275)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТА) ЦИНКА(II), ДОПИРОВАННОГО В ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗУ, В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ N- И O-СОДЕРЖАЩИХ ТОКСИКАНТОВ

Ксенофонтов А.А.¹, Ступикова С.А.², Гусева Г.Б.¹, Антина Е.В.¹

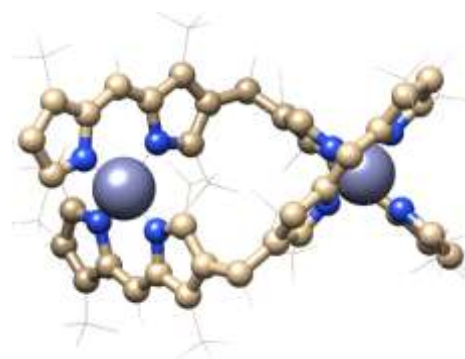
¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

ivalex.09@mail.ru

Проблема разработки чувствительных и селективных датчиков многоцветного использования для обнаружения и распознавания загрязняющих окружающую среду газообразных токсичных веществ в настоящее время особенно актуальна. Такие датчики должны содержать химически активный сенсор, который будет давать быстрый и заметный отклик (изменение цвета, флуоресценции и т.д.) при взаимодействии с анализируемым веществом. С этой целью были получены твердотельные образцы на основе порошковой этилцеллюлозы, допированной октаметилзамещенным бис(дипиррометенатом) цинка(II) ($[Zn_2L_2]$) и проведено их спектрально-флуоресцентное исследование в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетонитрила (АЦ), ДМФА, пиридина (Py), ДЭА и ТЭА.



Для проведения исследований готовился раствор люминофора $[Zn_2L_2]$ в циклогексане ($2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). С помощью гидравлического пресса из этилцеллюлозы были сформированы таблетки цилиндрической формы (высотой 0.8-0.9 мм, диаметром 7 мм), которые пропитывались раствором люминофора и просушивались в вакуумном пистолете, в темноте при комнатной температуре до постоянной массы. Измерение сенсорной способности образцов проводилось с помощью флуоресцентного зонда, присоединенного к спектрофлуориметру СМ-2203. Было установлено, что во всех случаях в присутствии паров АЦ, ДМФА, Py, ДЭА и ТЭА наблюдается разгорание флуоресценции (Рис. 1), что обусловлено образованием молекулярных комплексов геликата $[Zn_2L_2]$ с молекулами растворителя.

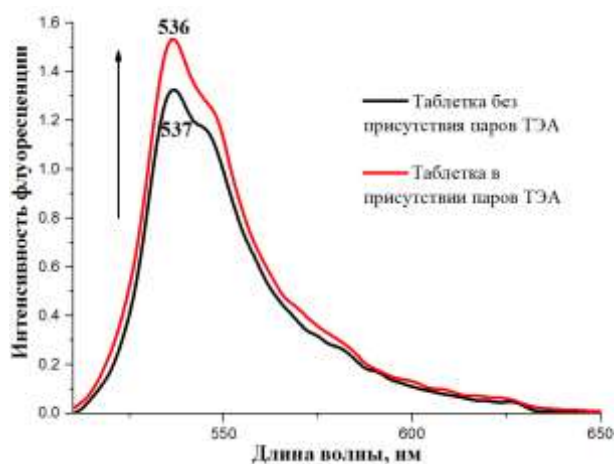


Рис. 1. Изменение спектров флуоресценции $[Zn_2L_2]$, допированного в этилцеллюлозу, в присутствии и отсутствии насыщенных паров ТЭА.

Обнаружено, что относительная интенсивность флуоресценции I/I_0 (I_0 и I - максимум интенсивности флуоресценции в отсутствии паров N- и O-содержащих аналитов и их присутствии, соответственно) образца чувствительна к природе анализируемого в парах токсиканта и уменьшается с ростом донорного числа (DN) аналита (Рис. 2).

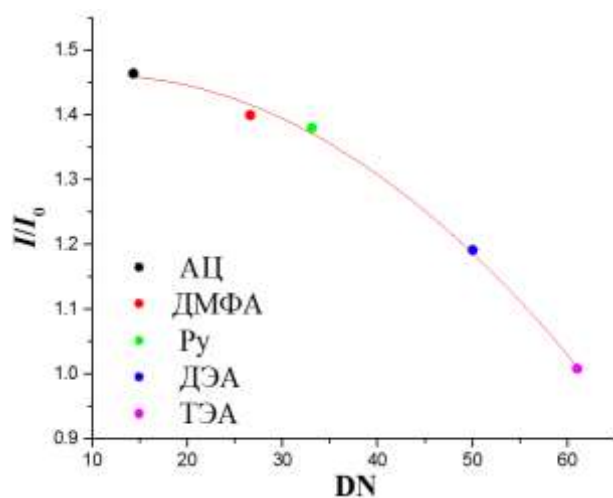


Рис. 2. Зависимость изменения I/I_0 $[Zn_2L_2]$ допированного в этилцеллюлозу от DN аналита.

Полученные данные могут быть использованы при разработке сенсорных материалов для селективного детектирования исследованных паров N- и O-содержащих токсикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03081-р-центр-а).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОНЬЮГАТОВ BODIPY С АМИНОКИСЛОТАМИ

Ксенофонтова К.В.¹, Ксенофонтов А.А.², Румянцев Е.В.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

ksu_4eson@mail.ru

В последние годы пристальный интерес исследователей прикован к проблеме создания флуоресцентных маркеров для молекул биологического происхождения. В этой связи особое внимание уделяется химии BODIPY-люминофоров, являющихся перспективными агентами для создания меток для таких биомолекул, как белки, пептиды и аминокислоты. Подобные биоконъюгаты находят свое применение во многих областях современной химии, биологии и медицины.

В рамках данной работы было проведено квантовохимическое исследование структурных и энергетических параметров конъюгатов BODIPY с рядом наиболее интересных для биоконъюгации аминокислот: Arg, Asp, Cys, Glu, His, Lys, Met, Trp, Tyr.

Выбор квантовохимического метода расчета, наиболее правильно описывающего структурные параметры BODIPY, проведен посредством сравнения значений длин связей и валентных углов, полученных после геометрической оптимизации, с известными результатами РСА [1]. Оптимизация геометрии молекулы BODIPY осуществлена в программе PC GAMESS v. 12 с использованием следующих приближений: PM6, HF/6-311+G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), CAM-B3LYP/cc-pVTZ, M06/cc-pVDZ. Сравнительный анализ показал, что наилучшей сходимостью обладает метод HF/6-311+G(d,p), который и был выбран для дальнейшей работы.

Молекулы аминокислот не могут напрямую взаимодействовать с BODIPY, для этого флуорофор модифицируют, вводя определенный связующий спейсер в одно из четырех возможных положений остова BODIPY (α , β , β' или μ). С целью нахождения наиболее оптимальной позиции была проведена геометрическая оптимизация молекулы BODIPY с различным сочетанием комбинаций присоединения спейсера. Оценка осуществлялась по двум критериям: величинам минимальной энергии молекулы и величинам энергии связи BODIPY –

спейсер. В ходе исследования было установлено, что наиболее энергетически выгодно присоединение по μ -положению остова BODIPY.

Исходя из этого была произведена оптимизация структур конъюгатов BODIPY с исследуемыми аминокислотами, присоединенными к флуорофору по COOH-концу.

Для целенаправленного применения BODIPY в качестве маркера для белковых молекул необходимо понимание природы изменения спектрально-люминесцентных характеристик биоконъюгатов в зависимости от свойств присоединяемой аминокислоты.

С целью исследования спектрально-люминесцентных свойств конъюгатов BODIPY – аминокислота был проведен TD-DFT-анализ их десяти первых возбужденных состояний методом CAM-B3LYP/6-311G(d,p) с учетом растворителя CHCl_3 в рамках модели PCM.

Теоретические спектры поглощения всех конъюгатов, за исключением Trp-BODIPY, характеризуются наличием двух максимумов полос поглощения: полоса S_0-S_1 (426÷451 нм) и полоса S_0-S_3 (237÷297 нм). В случае конъюгата с Trp, в спектре поглощения присутствует третья полоса S_0-S_2 (324 нм). Основной вклад в спектрально-люминесцентные свойства исследуемых конъюгатов вносит ВЗМО–НСМО-переход (переход S_0-S_1), обусловленный внутримолекулярным $\pi-\pi^*$ -переносом энергии в остове BODIPY. Переход S_0-S_3 , в свою очередь, возникает вследствие переноса энергии с аминокислотной группировки на остов BODIPY. Уникальный для конъюгата Trp-BODIPY переход S_0-S_2 обусловлен как переносом энергии с аминокислоты на флуорофор, так и перераспределением энергии в BODIPY.

По полученным энергиям переходов S_0-S_1 можно построить предполагаемый ряд интенсивности флуоресценции конъюгатов: Trp-BODIPY, Tyr-BODIPY, Met-BODIPY, Lys-BODIPY, Cys-BODIPY, His-BODIPY, Asp-BODIPY, Arg-BODIPY, Glu-BODIPY.

Таким образом, полученные посредством квантовохимических расчетов данные позволяют предсказывать основные тенденции изменения структурных и спектрально-люминесцентных свойств конъюгатов BODIPY – аминокислота. Эти результаты послужили основой для экспериментального исследования биоконъюгатов BODIPY с рядом протеиногенных аминокислот и дальнейшим исследованием более сложных биологических объектов.

*Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН
(г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере MBC 100K.*

[1] Arroyo I. J., etc. The smallest and one of the brightest. Efficient preparation and optical description of the parent borondipyrromethene system // J. Org. Chem. 2009. V. 74. Pp. 5719-5722.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Московский технологический университет

fobosax@mail.ru

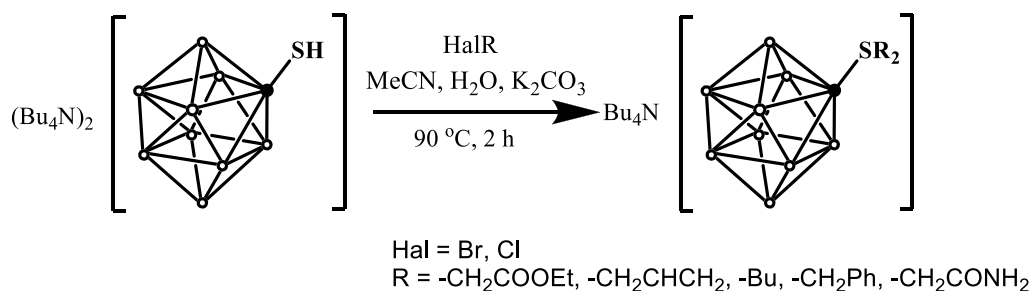
В литературе описаны несколько способов получения серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона, протекающие как по механизму нуклеофильного замещения [1-6], так и по радикальному механизму [8]. Реакции взаимодействия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с диметилсульфоксидом в присутствии кислот приводит к целому ряду диметилсульфониевых производных: $[1-(Me_2S)B_{10}H_9]^-$, 1,10-, 1,6-, and 2,7(8)- $(Me_2S)_2B_{10}H_8$, разделение которых проводят хроматографией на силикагеле.

Так же к смеси моно- и дизамещенных продуктов приводит реакция взаимодействия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с $(SCN)_2$ в дихлорметане [8].

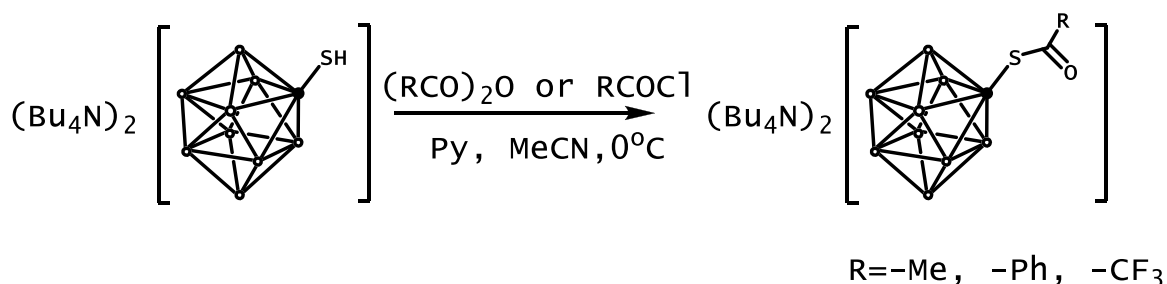
Описанный в [2] метод получения сульфонильных производных, приводит к образованию смеси производных $[1-B_{10}H_9SH]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_{19}SH]^{2-}$ с невысокими выходами целевых продуктов.

В данной работе предложен удобный метод синтеза производного $[2-B_{10}H_{19}SH]^{2-}$ реакцией ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с тетраметилтиомочевиной и последующего восстановления гидразином.

Установлено, что взаимодействие $[2-B_{10}H_{19}SH]^{2-}$ с избытком алкилгалогенидов образуются соответствующие сульфониновые производные:



Реакции взаимодействия аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с ангидридами карбоновых кислот приводят к образованию тиоэфиров сульфонинового производного *клозо*-декаборатного аниона:



Строение полученных производных устанавливалось методами мультаядерной ЯМР спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НШ-6541.2016.3
и гранта Президента РФ МК-7075.2016.3.*

- [1] Knoth W. H., Hertler W. R., Muetterties E. L.: Inorg. Chem. 4 (1965) 280.
- [2] Komura M., Nakai H., Shiro M.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 8 (1987) 1953
- [3] Hall H. D., Ulrich B. D., Kultyshev R. G., Liu J., Liu S., Meyers E. A., Greau S., Shore S. G.: Collect. Czech. Chem. Commun, 67 (2002) 1007;
- [4] A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, I.N. Polyakova, G. A. Razgonyaeva, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem. 60 (2015) 198;
- [5] E.Yu. Matveev, A.S. Kubasov, I.N. Polyakova, G. A. Razgonyaeva, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem. 60 (2015) 776;
- [6] Shore S. G., Hamilton E. J. M., Kultyshev R. G., Leung H. T., Yisgedu T. Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1341.
- [7] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Journal of Organometallic Chemistry 828 (2017) 106-115.
- [8] Srebny H.-G., Preetz W.: Z. Anorg. Allg. Chem. 513 (1984) 7.

ЭФФЕКТИВНЫЕ АП-КОНВЕРСИОННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ

*Кузнецов С.В.¹, Ермакова Ю.А.¹, Маякова М.Н.¹, Рябова А.В.¹, Поминова Д.В.¹,
Пак А.М.^{1,2}, Вахренев Р.Г.^{1,2}, Федоров П.П.¹*

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

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

kouznetzovsv@gmail.com

Неорганические нанофториды являются уникальным классом веществ для применения в фотонике. В настоящее время широко обсуждается применение нанофторидов для нужд солнечной энергетики для увеличения КПД солнечных батарей, для визуализаторов ИК-излучения, для медицины за счет ап-конверсионной передачи энергии накачки из ближней инфракрасной области спектра в видимый диапазон спектра и для создания высокотемпературных электрохимических устройств. Целью данной работы являлись синтез порошков неорганических фторидов широкого круга составов и анализ эффективности различных фторидных матриц применительно к использованию их в качестве ап-конверсионных люминофоров.

Порошки фторидов были синтезированы методом соосаждения из водных растворов при варьировании различных условий синтеза: тип фторирующего агента (HF, NaF, NH₄F), порядок смешения реагентов, использование органических модификаторов и концентраций исходных веществ. В работе представлены результаты по синтезу и исследованию порошков NaYF₄:Yb:Er, CaF₂:Yb:Er, SrF₂:Yb:Er. Для систем LaF₃-NaGdF₄, NaGdF₄-NaLuF₄, NaYF₄-NaLuF₄, CaF₂-YF₃, SrF₂-YF₃ определены области существования однофазных твердых растворов. Проведен анализ зависимости энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции от концентрации иттербия и эрбия для различных матриц NaYF₄:Yb:Er - кубическая фаза и SrF₂:Yb:Er. Определены перспективные составы и показано, что существуют несколько областей составов с высокими величинами ап-конверсионной люминесценции.

Для образцов твердого раствора SrF₂:Yb:Er:Tm и механических смесей (SrF₂:Yb:Er+SrF₂:Yb:Tm - рис.1.) определены области составов и плотности мощности накачки для получения люминофоров, координаты цветности которых близки к белому свету.

При конъюгации фотосенсибилизатора (фталоцианин алюминия) и полиэтиленimina к наночастицам $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ продемонстрирована генерация синглетного кислорода и его фотодинамическая активность.

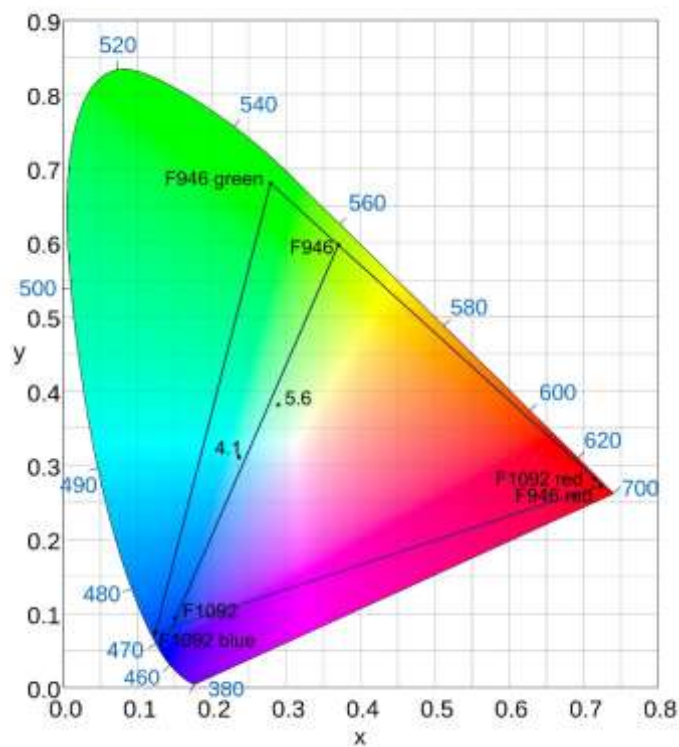


Рис.1. Диаграмма цветности механической смеси $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Er}(\text{F946}) + \text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}(\text{F1092})$.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ ДЛЯ ФОТОНИКИ

Кузнецов С.В.¹, Федоров П.П.¹, Гарибин Е.А.², Осико В.В.¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, 119991, Москва, Россия

²ЗАО ИНКРОМ, С.-Петербург ул. Бабушкина, д.36, к.1

kouznetzovsv@gmail.com

Поликристаллические материалы на основе щелочноземельных фторидов, легированных редкоземельными элементами на протяжении десятилетий представляют значительный интерес для фотоники. Использование монокристаллических материалов осложнено их совершенной спайностью, что приводит к разрушению оптических материалов при работе с ними. Кроме того, затруднено получение монокристаллических образцов высокого качества и большой апертуры. Улучшение механических характеристик и связанной с ними лазерной прочности возможно при переходе к получению керамических (поликристаллических) фторидных оптических материалов, что требует разработки технологий их синтеза. В докладе будут изложены результаты по получению керамик методом глубокой пластической деформации монокристаллов и методом горячего прессования порошков. Получены следующие результаты:

- определены требования к порошкам-прекурсорам для использования их в технологии горячего прессования;

- определены требования к монокристаллам для использования их в технологии глубокой пластической деформации;

- получены образцы фторидной лазерной и оптической керамики идентичной монокристаллам (рис.1 и 2) по теплопроводности и схожей по спектрально-генерационным характеристикам;

- определены подходы для увеличения механических характеристик (микротвердость и вязкость разрушения) керамик по сравнению с монокристаллами.



Рис. 1. Фотография керамики $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ (3 мол.%), полученной методом глубокой пластической деформации монокристалла.

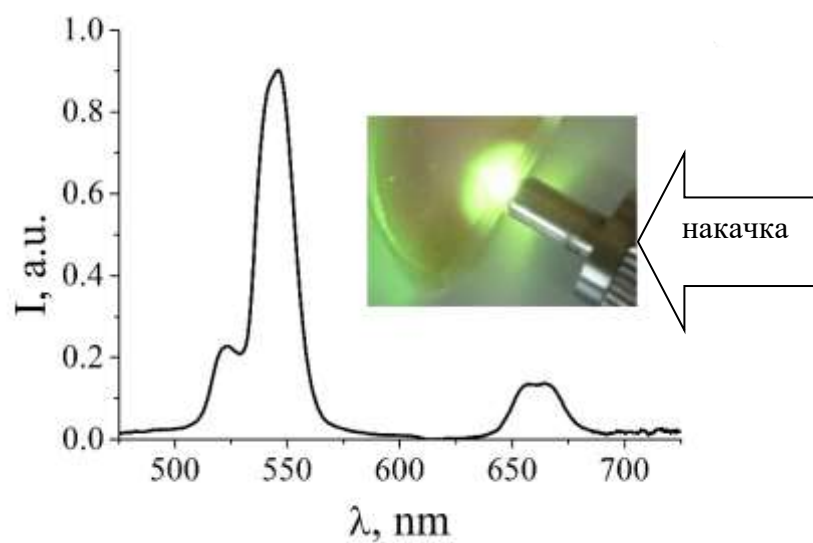


Рис.2. Фотография и спектр ап-конверсионной люминесценции керамики $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$, полученной методом горячего прессования порошка.

КВАЗИДВУМЕРНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ CdTe И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Лазарева Е.П.

Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

home.ccactus@gmail.com

Уникальные функциональные свойства полупроводниковых наночастиц, связанные с эффектом размерного квантования, обуславливают все возрастающий интерес к этим объектам с точки зрения применения их в качестве материалов для светоизлучающих диодов, солнечных батарей и биологических меток. Наряду с варьированием размеров и формы полупроводниковой наночастицы, создание наноразмерных полупроводниковых гетероструктур позволяет модифицировать электронные свойства материала, непосредственно управляя пространственным распределением носителей заряда.

Особенностью квазидвумерных частиц является возможность получения их в виде наночастиц строго определенной толщины, которая характеризуется кристаллической решеткой материала и может состоять только из целого числа монослоев, таким образом, имея строго определенные значения. Набор пластин одинаковой толщины называется популяцией. Для теллурида кадмия, в отличие от других халькогенидов кадмия, характерен переход тонкой популяции в более толстую в процессе синтеза [1], что непосредственно влияет на оптические свойства частиц.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdTe проводили в высококипящем неполярном некоординирующем растворителе октадецене-1 (ODE) при различной температуре инъекции; для исследования кинетики роста проводился отбор проб. В качестве катионного прекурсора использовали ацетат кадмия, анионным прекурсором выступал 0,2 М раствор TOPTe в ODE.

В работе были определены температурные диапазоны переходов популяций между собой (рис. 1а), а также оптимальные значения параметров синтеза для получения индивидуальных популяций квазидвумерных нанокристаллов теллурида кадмия. Также было исследовано влияние замены стабилизатора (олеиновой кислоты) на серосодержащие лиганды, такие как 1-гексадекантиол, TOPS и тиогликолевая кислота, на оптические свойства. Выяснено, что формирование сульфидного слоя на поверхности частиц приводит к сдвигу

полос на спектрах поглощения в красную область и их уширению, а также к исчезновению люминесценции (рис. 1б).

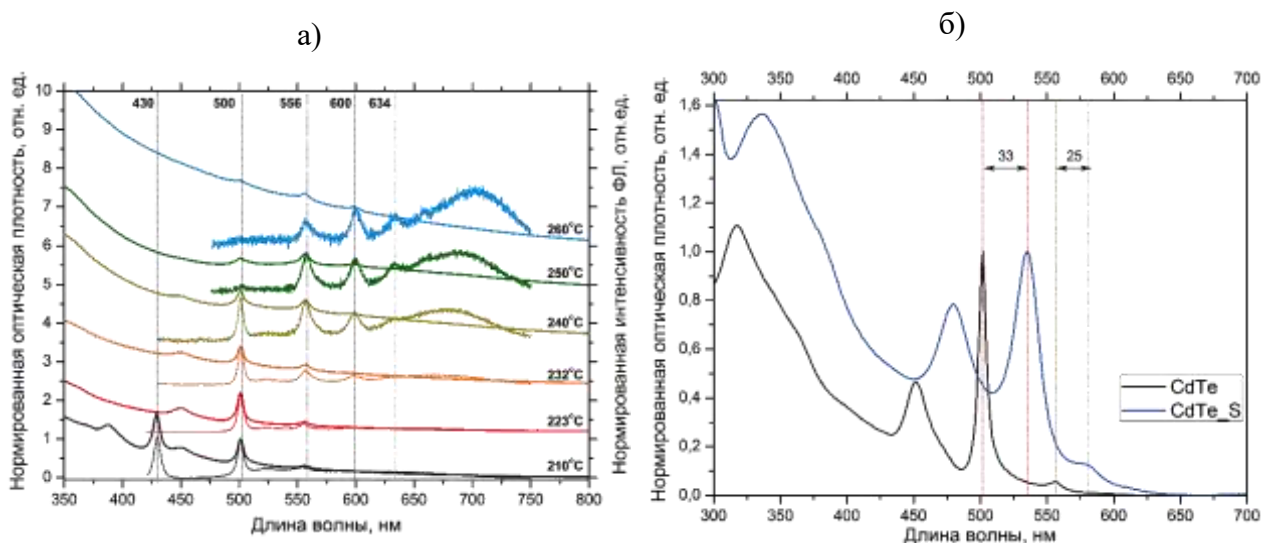


Рис. 1. а) Эволюция роста квазидвумерных частиц CdTe: инъекция TOPTe при 210°C с последующим нагреванием до 270°C; б) Изменение оптических свойств квазидвумерных частиц CdTe-500 и CdTe-556 после добавления гексадекантиола

[1] S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, B. Dubertret, Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films// Chem. Mater., 2013, 25, 2455–2462

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ И СПОСОБОВ ПРИМЕНЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОСКИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Просвирнин Д.В.¹, Ларионов М.Д.², Алиханян А.С.¹, Колмаков А.Г.¹

¹ ИМЕТ РАН, Москва, Россия

² МАИ, Москва, Россия

larionov1996@mail.ru

Потребность в прозрачных материалах с высокими механическими и защитными характеристиками все чаще имеет место в различных областях техники, таких как: авиастроение, автомобилестроение, военная промышленность и другие [1-3]. Примером таких материалов могут быть сапфировые и органические стекла, поликарбонаты и полиуретаны, шпинель, лейкосапфир и оксинитрид алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$ (AlON), обладающий такими свойствами как: высокая прочность, прозрачность и небольшой вес готового изделия.

Основной и самой сложной задачей, при получении защитных керамик, является определение оптимальных способов синтеза исходных порошков, параметров прессования и спекания, температурных режимов и пр., для получения заданных свойств. Основными свойствами, требующимися от высокопрочных, защитных керамик, являются: соответствующие их применению ограничения по массе; размеры, обеспечивающие необходимую обзорность; живучесть – способность защитных изделий выдерживать механические воздействия высокой интенсивности; приемлемые оптические характеристики.

Один из способов применения керамики на основе оксинитрида алюминия - изготовление изделий для прозрачной брони (бойницы и смотровые стекла бронемашин, защитные щиты и конструкции), обтекатель и купол системы наведения ракет, защищающие пилота самолета лобовые стекла в кабине и другие прозрачные изделия с повышенными требованиями к прочности. Отличительной чертой керамики является её прозрачность, высокая прочность, при малом весе, по сравнению с бронестеклом, на единицу поверхности. Оксинитрид алюминия применяется в качестве прозрачного слоя в композитных стеклах, что позволяет получить более высокую прочность при меньшем весе конечного изделия. Оксинитрид алюминия был признан перспективным материалом для использования в производстве защитных элементов и конструкций. Однако, следует отметить, что до последнего времени проблемам прозрачной керамики из оксинитрида алюминия в России

уделялось мало внимания. Как следствие, на данный момент отсутствуют как отработанная технология производства порошка оксинитрида алюминия необходимого качества, так и технология получения из него прозрачных керамических деталей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-08-00815 А

- [1] Kolmakov A.G., Oparina I.B., Sevoctyanov M.A., Arzhakov M.S., Lukovkin G.M. Composite based on polymethylmethacrylate with fractal clusters of ZrO₂ particles // Eurasian Physical Technical Journal, 2015. V.12. №2(24). P.33-36.
- [2] Rzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them Russian Metallurgy (Metally), 2015. №10. p.800-804.
- [3] ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ / Колмаков А.Г., Антипов В.И., Цветков Ю.В., Самохин А.В., Щербаков А.В., Просвирнин Д.В., Алексеев Н.В., Аникин В.Н., Вепринцев К.В., Баранов Е.Е., Куфтырев Р.Ю., Виноградов Л.В., Лещинская К.В. // Научно-практический межотраслевой журнал ИНТЕГРАЛ №2,3 (75-76) 2014., С. 18-21

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВОВ $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$

Ларкович Р.В., Новикова С.А.

Лаборатория Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

roma_virtual@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы получили широкое распространение в качестве источников энергии во многих электронных устройствах. Но из-за ограниченности запасов, неравномерности распределения лития в земной коре и сложности его регенерации активно ведутся работы по разработке материалов для натрий-ионных аккумуляторов [1,2].

Соединения со структурой NASICON общей формулой $\text{M}_x\text{A}_2(\text{TO}_4)_3$ (где М – Li, Na, NH_4 , H; Т = P, Si, As, Sb, Bi ; А = V, Fe, Ge, Ti, Zr), характеризуются трехмерной каркасной структурой и относительно высокими значениями ионной проводимости [3]. Фосфат натрия-ванадия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON рассматривается в качестве перспективного электродного материала для натрий-ионных аккумуляторов (потенциал перехода $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ при ~3.4 В и перехода $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ при ~1.5 В относительно Na^+/Na). Но, к сожалению, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает низкой электронной проводимостью и относительно низкой ионной проводимостью, что ограничивает его применение при необходимости быстрого заряда/разряда. Выходом из этой проблемы может быть создание композиционных материалов с углеродом, уменьшение размера частиц и частичное замещение структурообразующих ионов на другие ионы, что может повлиять на подвижность носителей заряда в объеме частиц материала. Данная работа посвящена получению материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, допированных двух- и трехвалентными катионами и исследованию влияния допирования на их электропроводность.

С помощью золь-гель метода синтеза были получены материалы составов $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ (M= Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , $x=0-0.1$). Подобраны оптимальные температуры конечного отжига. Полученные материалы аттестованы с помощью рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Получены допированные материалы, кристаллизующиеся в ромбоэдрической модификации структуры NASICON.

Установлено, что с помощью допирования возможно добиться увеличения электропроводности материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Материалы с наиболее высокими значениями электропроводности выбраны для создания на их основе композитов с углеродом

для изучения работы этих соединений в качестве катодного материала в условиях работы натрий-ионной электрохимической ячейки.

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

- [1] *Dipan Kundu, Elahe Talaie, Victor Duffort, and Linda F. Nazar* The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage // *Angewandte Chemie* 2015. V. 54 P. 3-4
- [2] *Veronica Palomares, Paula Serras, Irune Villaluenga, Karina B.Hueso, Javier Carretero-Gonzalez and Teofilo Rojo* Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems // *Energy & Environmental Science* 2012, V. 5. P. 5884-5887
- [3] *A. B. Yaroslavtsev and I. A. Stenina* Complex Phosphates with the NASICON Structure // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006 V. 51. Suppl. 1. P. S97–S116

**ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР
В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
BrCF₂COOCH₃ – CF₃COOH – BrCF₂COOH – CF₃COOCH₃**

Луначев Е.В.¹, Захлевный А.В.², Квашинин С.Я.¹, Кулов Н.Н.¹

¹Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

²Московский технологический университет Институт тонких химических технологий(МИТХТ), Москва

Egorlu91@gmail.com

В настоящей работе предпринято изучение фазового равновесия жидкость-пар в четырехкомпонентной системе BrCF₂COOCH₃ - CF₃COOH - BrCF₂COOH - CF₃COOCH₃ с целью получения физико-химических данных, необходимых для моделирования совмещенного процесса каталитической дистилляции и организации, на его основе, технологии получения бромдифторуксусной кислоты (BrCF₂COOH).

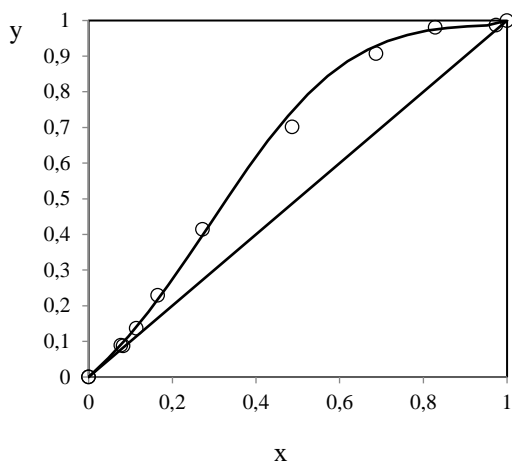
Бромдифторуксусная кислота является полупродуктом с широкой областью применения, она используется для синтеза: 1-бром-1,2-дифторэтил 1-фтор-2-дифтор-винилового эфира, который, в свою очередь, является мономером для синтеза полимера с особыми свойствами, применяемого в автомобилестроении, компонентов лекарственных средств [1], некоторых эфиров и амидов карбоновых кислот [2]. Только в США с 2010 года запатентовано более 20 технологий и методов синтеза, в которых используется бромдифторуксусная кислота. На основании этого можно утверждать, что бромдифторуксусная кислота является востребованным веществом с расширяющейся областью применения. Однако, технология ее получения, используемая в настоящее время, является материалоемкой и основывается на сложном многостадийном процессе синтеза с использованием большого числа различных аппаратов [3].

Альтернативой традиционной технологии может стать технология с использованием совмещенного процесса каталитической дистилляции, когда в одном аппарате совмещаются свойства химического реактора и ректификационной колонны разделения [4]. В таком процессе целевой продукт будет получаться в результате реакции $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{BrCF}_2\text{COOH} + \text{CF}_3\text{COOCH}_3$ при одновременном отводе из реакционной зоны метилового эфира трифторуксусной кислоты (CF₃COOCH₃), что позволит смещать реакцию в сторону

образования продуктов и, таким образом, увеличивать выход по целевому продукту. Такой подход позволяет получать конечный продукт в одну стадию в одном аппарате – колонне каталитической дистилляции и существенно снизить капитальные, энергетические и сырьевые затраты. Для расчета и проектирования подобного процесса требуется большой объем физико-химических данных, которые для рассматриваемых систем практически отсутствуют.

Нами экспериментально изучено фазовое равновесие жидкость–пар следующих бинарных систем: $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ - CF_3COOH , CF_3COOH - BrCF_2COOH , $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ - $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$, CF_3COOH - $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$, $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ - BrCF_2COOH . Также были экспериментально определены зависимости давления насыщенных паров от температуры для следующих веществ: бромдифторуксусная кислота, этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты.

Расчет и моделирование парожидкостного равновесия с использованием полученных данных проведен с помощью программного комплекса Aspen Plus. В результате были найдены модели, обеспечивающие наилучшую сходимость с экспериментальными данными.



В качестве примера на рисунке приведено фазовое равновесие жидкость-пар бинарной системы CF_3COOH - $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$. Точки – экспериментальные данные. Линия – модель построенная с помощью программного комплекса Aspen Plus. x, y – концентрация этилового эфира трифторуксусной кислоты в жидкости и паре соответственно.

В результате проведенных работ удалось осуществить моделирование, парожидкостного равновесия исследуемой многокомпонентной системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ - CF_3COOH - BrCF_2COOH - $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$.

[1] Fan Li, Danfeng Pei, Qingrong Huang, Tongfei Shi, Guo Zhang. «Synthesis and properties of novel biomimetic and thermo-responsive dextran-based biohybrids» Carbohydrate polymers. P. 728. Jan 2014.

[2] Kumadaki I. «Synthesis of fluorine compounds based on special properties of fluorine compounds» Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. Vol. 11. 2006.

[3] Синтез фторорганических соединений. М.: ЗАО НПО "ПиМ-Инвест", 2005. — 201 с.

[4] Reactive Distillation. Status and Future Directions / Eds. Sundmacher K., Kienle A. Magdeburg, Germany, 2002.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА

Макулова С.А.^{1,2}, Караванова Ю.А.², Пономарев И.И.³, Стенина И.А.², Жаринова М.Ю.³,
Волкова Ю.А.³, Ярославцев А.Б.²

¹Химический факультет МГУ

²Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

³Лаборатория синтеза гетероциклических соединений ИНЭОС РАН

akula149@rambler.ru

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

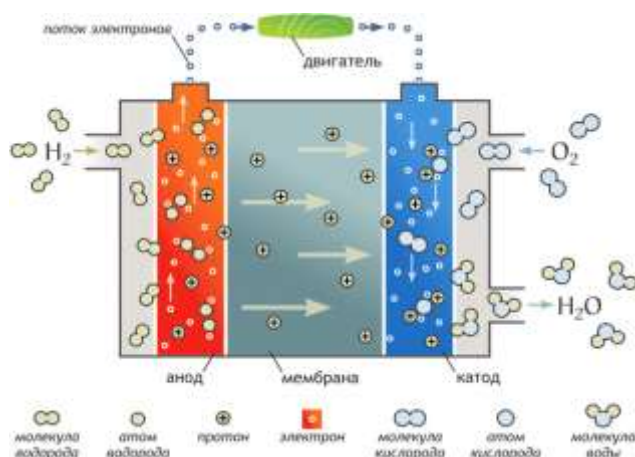


Рис.1. Схема строения водородного топливного элемента

Целью данного исследования является изучение ионной проводимости и других диффузионных свойств ряда мембранных материалов на основе полинафтоиленимида, допированных наночастицами оксида кремния с сульфированной поверхностью.

В ходе работы образцы сополимера были модифицированы оксидом кремния путём выдерживания исходной мембраны (с) в растворе тетраэтоксисилана в этиловом спирте и

дальнейшим гидролизом водным раствором серной кислоты различной концентрации ($pH0$, $pH2$) и отливкой с массовым содержанием допанта 2,5% (*casting*). Полученные образцы были исследованы с помощью импедансной спектроскопии, кондуктометрических и потенциометрических методов. Были определены диффузионные параметры, влагосодержание, содержание допанта и ионная проводимость в различных условиях.

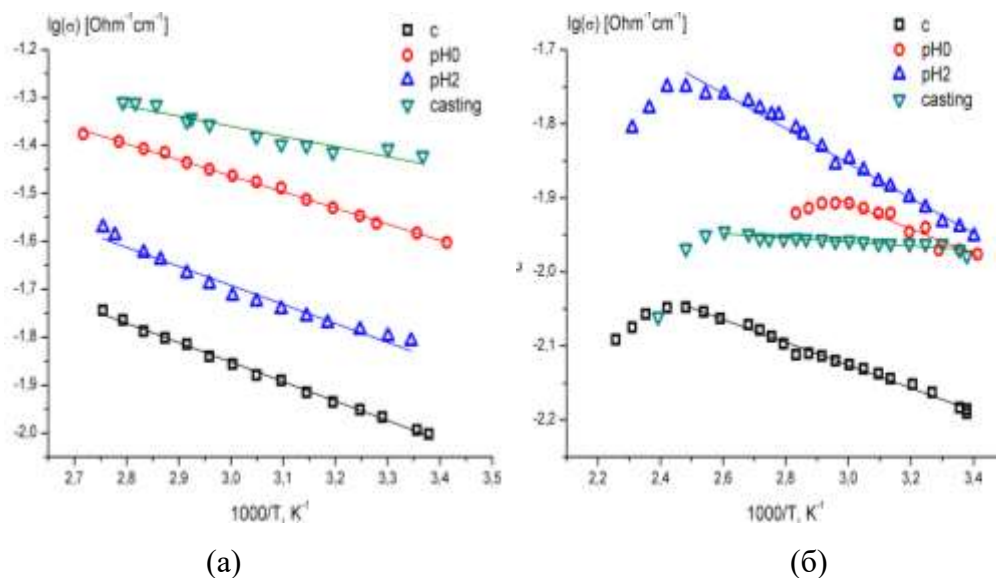


Рис.2. Зависимость ионной проводимости от температуры модифицированного мембранного материала (а) в водной среде, (б) воздушно-сухой мембраны.

Исследование показало, что в водной среде наилучшие результаты показывает образец, полученный путем отливки мембраны с частицами допанта. Модификация материала методом *in situ* также повышает ионную проводимость образцов, но в меньшей степени. При этом для композита, полученного путем отливки, наблюдается существенно более низкая, чем у других образцов, энергия активации ионного переноса. В высокотемпературном режиме все модифицированные мембраны на основе полинафтоиленимида также имеют более высокую ионную проводимость, чем контрольный образец

Результаты исследования ионной проводимости и других диффузионных свойств композитных мембран на основе полинафтоиленимида показали перспективность подобного подхода к модификации мембранных материалов внедрением неорганических наночастиц для использования в водородном топливном элементе.

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

СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Масленникова Л.С.¹, Медведева А.Е.¹, Румянцев А.М.²

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

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

lidysya621@inbox.ru

Одна из основных задач для литий-ионных аккумуляторов в настоящий момент - проблема повышения удельной емкости и циклируемости материала положительного электрода. Весьма перспективным является использование катодных материалов на основе сложных литированных оксидов общей формулы $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ со структурой «ядро-оболочка». Поскольку деградация материала начинается, прежде всего, с поверхности, актуально нанесение защитных оболочек из инертных материалов (оксидов, солей), углерода для улучшения электропроводности и контакта между частицами, а также электрохимически активных материалов, более химически или термически стойких. При выборе материалов для получения таких композитов для энергоемких ЛИА рационально использовать вещество «ядра» с высоким значением удельной емкости, а вещество «оболочки» - с высокой термической и структурной стабильностью.

Сложные оксиды с повышенным содержанием никеля $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_d\text{Al}_{(1-y-z-d)}\text{O}_2$, обладающие большей удельной емкостью, выбраны для материала ядра, в качестве материала оболочки – литированные оксиды марганца. Гетероструктуры типа ядро-оболочка с повышенной концентрацией марганца на поверхности частиц синтезированы различными способами (соосаждением на различные прекурсоры и золь гель методом). Толщину оболочки задавали концентрацией марганца (от 2 до 50% мол. от общего количества металлов). Состав оболочки (Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4) варьировали количеством добавляемого лития. Данные локального микроанализа по сечению частиц (рис. 1) показали, что всеми использованными нами методами получены частицы со структурой ядро-оболочка с повышенным содержанием марганца в поверхностном слое. Содержание никеля в ядре $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_d\text{Al}_{(1-y-z-d)}\text{O}_2$ (y) изменялось 0.6 до 0.8. Часть наносимого на ядро марганца входила в состав ядра, формируя градиентный состав.

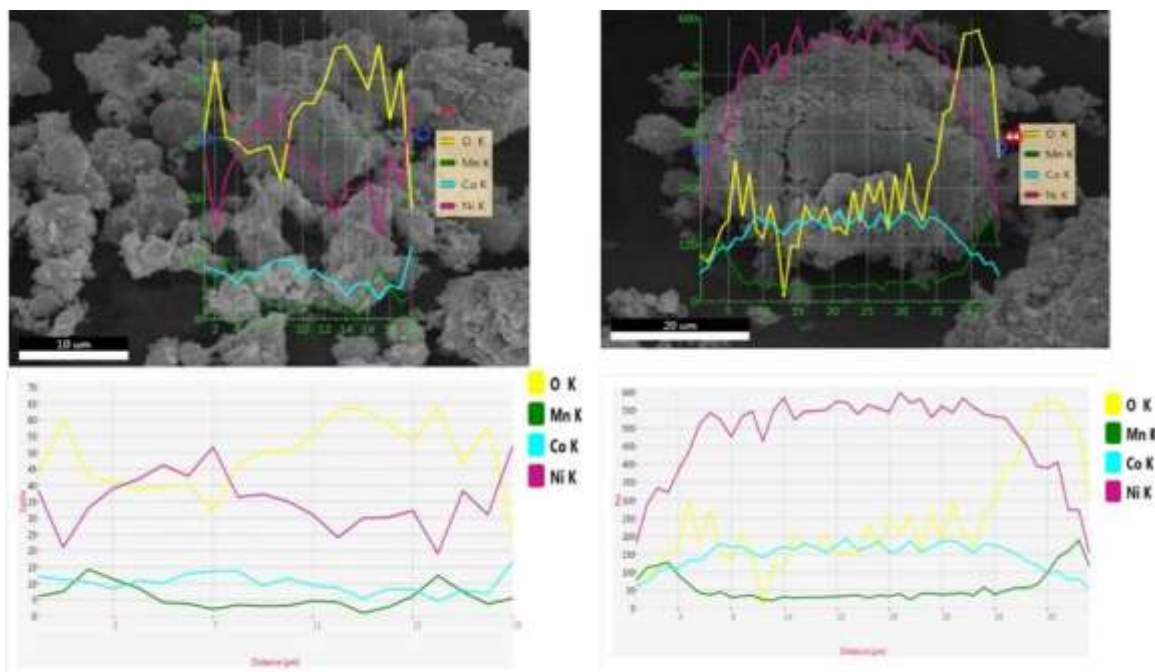


Рис.1. Определение градиентного состава по сечению частиц гетероструктур ядро-оболочка, полученных соосаждением (слева) и золь-гель методом (справа)

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой определен элементный состав всех образцов, проведен анализ распределения частиц по размерам. Выполнен рентгенофазовый анализ с уточнением по методу Ритвельда.

Электрохимические испытания полученных материалов в ячейках с литиевым анодом в расширенном диапазоне (до 4.4 В) показали, что с точки зрения удельной емкости и стабильности циклирования существует оптимальные отношения Mn (6-10% мол.) во внешнем слое по отношению к металлам ядра. Материалы показали также лучшие скоростные характеристики, чем синтезированные реперные образцы (материала ядра) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.

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

ИНДУЦИРОВАННОЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА СОЗРЕВАНИЕ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

Медведев А.Г.¹, Михайлов А.А.¹, Попов В.С.¹, Мокрушин А.С.¹, Крутько Д.П.², Лев О.³,
Приходченко П.В.¹

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

²Химический факультет, Московский государственный университет, Москва, Россия

³Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль

medvedev.chem@gmail.com

Однородные частицы гидропероксостанната натрия и частицы диоксида олова «желток-оболочка» впервые получены негидротермальным методом из водно-пероксидных систем. Наблюдаемые явления и состав частиц объясняются анализом растворимости пероксостанната в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, которая определяется пероксокоординацией [1-3]. Обсуждение растворимости гидроксостанната и гидропероксостанната натрия представлено на основе экспериментов ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn , рентгеноструктурного анализа, динамического рассеяния света (DLS) и электронной микроскопии. Обсуждается механизм, приводящий к образованию однородных и частиц «желток-оболочка», а также выполнено исследование состава полученных частиц. Рост частиц по механизму созревания Оствальда подтвержден экспериментами по динамическому рассеянию света. Выполнены предварительные измерения свойств газовых сенсоров на основе частиц диоксида олова.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-00110).

[1] Sladkevich S., Gutkin V., Lev O., Legurova E. A., Khabibulin D. F., Fedotov M. A., Uvarov V., Tripol'skaya T. A., Prikhodchenko P.V. Hydrogen peroxide induced formation of peroxytannate nanoparticles// J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 50. P. 229.

[2] Churakov A.V., Sladkevich S., Lev O., Tripol'skaya T.A., Prikhodchenko P.V. Cesium hydroperoxostannate: first complete structural characterization of a homoleptic hydroperoxocomplex// Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 4762.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ {Zn₂Ln} С ПИВАЛАТ-АНИОНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

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

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

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

stas_melnikov_1@mail.ru

Востребованность светоизлучающих материалов, находящихся ежедневное применение человеком в ряде современных электронных устройств, способствует развитию технологий по повышению эффективности, понижению энергозатрат, миниатюризации и удешевлению технологий производства молекулярных устройств будущего. В настоящее время одними из наиболее перспективных направлений в области дизайна светоизлучающих материалов является получение люминесцентных d-4f-гетерометаллических координационных соединений, фотофизические характеристики которых могут быть тонко настроены путём подбора функциональных лигандов-антенн, входящих в состав d-блоков, вариацией соотношений ионов различных редкоземельных элементов (РЗЭ) в кристалле комплексного соединения, упаковкой молекул в кристалле и др.

В данной работе нами синтезированы две систематические серии сокристаллизатов $[Zn_2Gd_xTb_{(1-x)}(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ и $[Zn_2Tb_xEu_{(1-x)}(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ с целью выявления влияния допирования одних ионов РЗЭ другими на времена жизни возбуждённых состояний и квантовые выходы фотолюминесценции.

По данным РСА исходные комплексы $[Zn_2Ln(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ (Ln = Eu, Tb, Gd) полностью изоструктурны. В молекулах комплексов оба фенантролиновых фрагмента расположены почти параллельно за счёт реализации π -стэкинг взаимодействий (рис. 1). В элементарной ячейке, имеющей симметрию $P2_1/n$, находятся 4 молекулы комплекса. Фенантролиновые фрагменты соседних молекул в кристалле так же расположены друг над другом параллельно и практически на таком же расстоянии как и в изолированной молекуле, что благоприятствует формированию стопочной супрамолекулярной структуры за счёт реализации межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий.

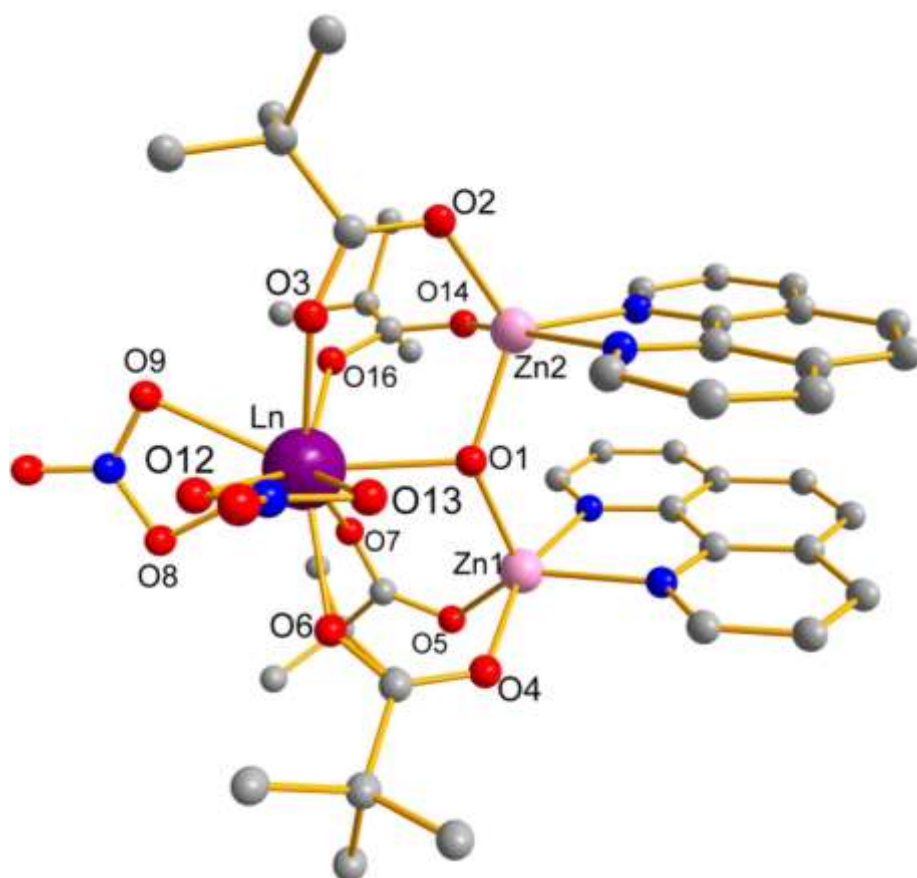


Рис.1. Молекулярная структура комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_4(\text{phen})_2]$
(атомы водорода не показаны).

Факт изоструктурности соединений и наличие π -стэкинг взаимодействий позволяет получать на их основе непрерывные «растворы», в которых можно ожидать эффекты переноса энергии от одной молекулы к другой. На основании этого было получено две серии сокристаллизатов $[\text{Zn}_2\text{Gd}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_4(\text{phen})_2]$ и $[\text{Zn}_2\text{Tb}_x\text{Eu}_{(1-x)}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_4(\text{phen})_2]$ с процентной долей тербия в первом случае 5, 10, 25 и 50 процентов; и 10, 25, 50 процентов европия во втором соответственно. Чистота всех полученных соединений была определена методом рентгенофазового анализа.

Проведено детальное исследование фотолюминесцентных свойств всех полученных соединений и выявлены эффекты усиления люминесценции как ионов Tb^{3+} ионами Gd^{3+} , так и ионов Eu^{3+} ионами Tb^{3+} .

Доклад будет посвящён особенностям синтеза соединений $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_4(\text{phen})_2]$ и твёрдых растворов на их основе, структурным особенностям данных соединений и их фотолюминесцентным свойствам.

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

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ, НА ИХ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

Artyom.nano@gmail.com

Проблема получения новых газочувствительных наноматериалов для химической газовой сенсорики с улучшенными характеристиками по-прежнему привлекает внимание учёных и технологов. Создание энергоэффективных компактных датчиков для определения содержания кислорода и других газов на производстве и в медицине, а также их интеграция с МЭМС и носимой электроникой в настоящее время приобретает все большую актуальность. В качестве чувствительного материала полупроводниковых газовых сенсоров эффективным является использование диоксида титана – электронного полупроводника n-типа, материала, имеющего большую долю нестехиометрии по составу, способного детектировать различные аналиты (O_2 , H_2 , CH_4 , CO , NO_2) при умеренных температурах ($350\text{--}450^\circ\text{C}$). Таким образом, целью нашей работы являлось получение тонких плёнок диоксида титана с применением золь-гель технологии и изучение его газочувствительных свойств.

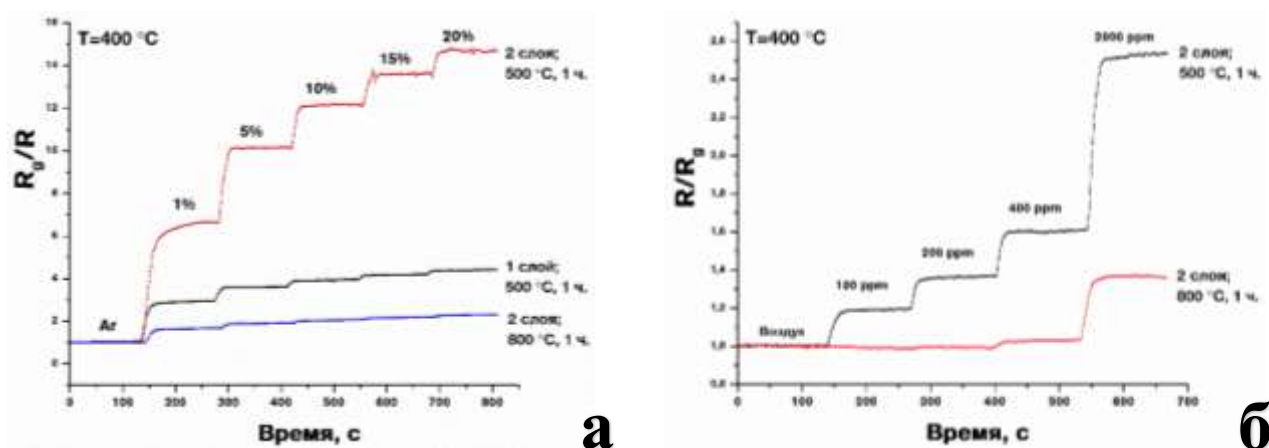


Рис. 1 Чувствительность к кислороду (а) и водороду (б) тонких наноструктурированных плёнок TiO_2 , полученных при разных условиях нанесения и термообработки

Тонкие плёнки диоксида титана формировались на керамических подложках сенсорных элементов из оксида алюминия с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми

электродами и микронагревателем. При этом раствор алкоксоацетилацетоната титана наносили методом dip-coating (скорость извлечения подложки 0,5 мм/сек). Кристаллизация оксидных плёнок осуществлялась при 500 и 800°C в течение 1 часа для изучения влияния их дисперсности на газочувствительные свойства.

Получены зависимости отклика (R/R_0) сенсорного элемента от различного содержания аналитов (O_2 и H_2) в газовой смеси при трёх рабочих температурах (350, 400 и 450°C). На рис.1 представлены зависимости отклика тонких плёнок TiO_2 при рабочей температуре 400°C от содержания кислорода в диапазоне концентраций 1-20 об. % (а) и от содержания водорода в диапазоне концентраций 100 – 2000 ppm (б). Рассмотрено влияние толщины оксидных плёнок и дисперсности на чувствительность к различным газам-аналитам при температурах 350-450 °C. Показано, что нанесение 2 слоя улучшает чувствительность к O_2 в 3 раза, а к H_2 – в 1,5 раза. Увеличение же температуры кристаллизации с 500 до 800 °C уменьшает чувствительность к O_2 в 6 раз, а к H_2 – в 1,8 раза. Установлена зависимость отклика от рабочей температуры сенсорного элемента: при увеличении рабочей температуры детектирования, отклик заметно снижается для всего диапазона концентраций газа-аналита (рис.2).

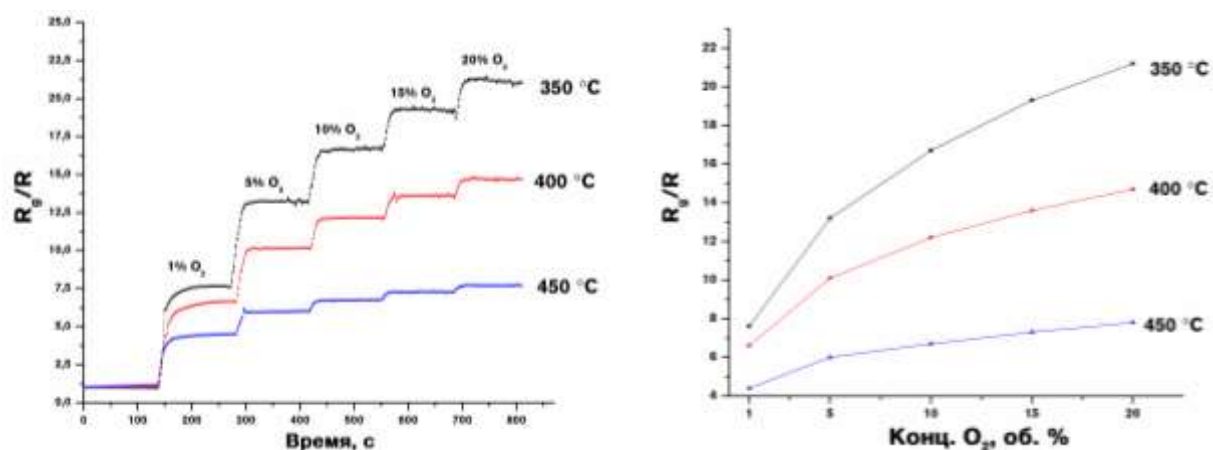


Рис. 2 Зависимость отклика от концентрации O_2 для 2-слойной тонкой плёнки TiO_2 при различных температурах детектирования (кристаллизация при 500 °C в течение 1 часа)

Таким образом, установлено, что разработанный метод позволяет получать рецепторные материалы с достаточно большим откликом на кислород. Установлено, что увеличение толщины оксидной плёнки приводит к резкому увеличению чувствительности материала, а уменьшение дисперсности снижает таковую в 6 раз. Данный подход показал свою применимость в создании миниатюрных датчиков на кислород и водород, позволяющих детектировать указанные аналиты в широком диапазоне концентраций при относительно невысоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-29-01213.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Мошарева М.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

moshareva.m@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы в настоящее время являются широко используемыми портативными источниками энергии. Большое внимание привлекает изучение возможности замены жидкого электролита на твёрдый, так как это позволит сделать ЛИА более безопасными, понизить деградацию электродных материалов и минимизировать растворение переходного металла в электролите. Твёрдый электролит должен обладать достаточно высокими значениями ионной, в частности литиевой, проводимости.

Одним из вариантов такой замены являются двойные фосфаты класса NASICON [1]. Один из наиболее проводящих составов среди описанных литиевых проводников со структурой NASICON - $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [2]. Гетеровалентное допирование алюминием приводит к формированию заряженных точечных дефектов и как следствие к увеличению проводимости.

При синтезе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ твердофазным методом возникает проблема неполного встраивания Al^{3+} в кристаллическую решётку при $x > 0,5$ [3]. Также ранее описаны жидкофазные методики синтеза, основанные на использовании дорогостоящих и подверженных гидролизу алкоксидов германия и алюминия [4] или на растворении оксида германия в щавелевой кислоте, длительном по времени [5].

В связи с этим была разработана новая жидкофазная методика синтеза $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, основанная на получении щелочных растворов оксида германия и использовании водорастворимых солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Оксид германия растворяли в водном растворе аммиака (1,2 масс. %), соли – в воде, подкисленной HNO_3 до $\text{pH} \sim 3$. При смешивании двух растворов образуется золь ($\text{pH} \sim 7$). Золь упаривали при 80°C при перемешивании до образования геля, который затем отжигали при 300°C в течение 4 часов. Полученный порошок растирали, после чего отжигали при $600\text{--}850^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Керамику формировали прессованием полученного порошка в таблетки и их отжигом при $850\text{--}1000^\circ\text{C}$.

По данным РФА, при 750°C начинается формирование ромбоэдрической кристаллической структуры NASICON, однако присутствует примесь оксида германия. Практически однофазные образцы с незначительным количеством примесей формируются при $850\text{--}900^\circ\text{C}$. При 1000°C начинается

разрушение кристаллической структуры. Приведённый метод синтеза позволяет достигнуть встраивания Al^{3+} в кристаллическую структуру в образцах $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ при $x=0,5; 0,6$. Для состава $Li_{1,65}Al_{0,65}Ge_{1,35}(PO_4)_3$ по данным РФА наблюдается появление примеси фосфата алюминия, что может свидетельствовать о достижении предела встраивания Al^{3+} в кристаллическую структуру $LiGe_2(PO_4)_3$.

При увеличении степени допирования происходит увеличение объёма элементарной ячейки, что связано с большим ионным радиусом Al^{3+} по сравнению с Ge^{4+} (0.535 Å и 0.530 Å соответственно [6]).

Проводимость полученных образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в интервале температур 25-300°C. Для образцов $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, полученных при температурах отжига 850 и 900°C, проводимость при 25°C составила 1.0×10^{-4} и 2.2×10^{-4} См/см соответственно. Увеличение проводимости коррелирует с увеличением отношения геометрической плотности к теоретической (рентгеновской), которое составляет 62 и 72% соответственно. Оптимальной температурой формирования керамики является 900°C.

Наибольшей проводимостью и наименьшей энергией активации в низкотемпературном интервале среди полученных образцов обладает $Li_{1,6}Al_{0,6}Ge_{1,4}(PO_4)_3$, полученный спеканием при 900°C. Его проводимость при 25°C составила 3.8×10^{-4} См/см при плотности керамики 86%, энергия активации проводимости на температурном участке 25-250°C – 29.0 ± 0.6 кДж/моль. Образец $Li_{1,65}Al_{0,65}Ge_{1,4}(PO_4)_3$ обладает меньшей проводимостью, возможно, из-за наличия непроводящих примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (проект № 15-38-70042).

- [1] Yaroslavtsev A. B., Stenina I. A. Complex Phosphates with the NASICON Structure ($M_xA_2(PO_4)_3$) // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2006, V. 51, 1, P. 97.
- [2] Fergus J.W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries // J. Power Sources, 2010, V. 195, P. 4554.
- [3] Yamamoto H., Tabuchi M., Takeuchi T., Kageyama H., Nakamura O. Ionic conductivity enhancement in $LiGe_2(PO_4)_3$ // J. of Power Sources, 1997, V.68, P.397.
- [4] Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ solid electrolyte // Ceramics International, 2015, V. 41, P. 8562.
- [5] Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Synthesis and Conductivity Studies of $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ Solid Electrolyte // Inorganic Materials, 2016, V. 52, № 3, P. 279.
- [6] Shanon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst., 1976, V. A32, P. 751.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОКСОСОЛЬВАТОВ АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ

Навасардян М.А., Чураков А.В.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

navasardyan@igic.ras.ru

Перекись водорода - эффективный и экологически безопасный окислитель, широко применяемый в медицине, быту и промышленности для отбеливания и обеззараживания. Она играет ключевую роль в ряде окислительных и транспортных биохимических процессов в клетках. Важнейшей особенностью перекиси водорода является способность образовывать сетки прочных водородных связей как в растворах, так и в кристаллических фазах.

До сих пор нерешенной проблемой химии пероксосолевых соединений остается их недостаточная стабильность. Поскольку все они представляют собой кристаллические соединения, их устойчивость определяется кристаллической упаковкой, характеризующейся типом, количеством, топологией и энергетическими характеристиками водородных связей.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы кристаллические структуры широкого ряда пероксосолевых соединений природных белковых аминокислот и были установлены основные факторы, определяющие их супрамолекулярную архитектуру [1,2]. В рамках данной работы круг изучаемых органических составляющих был расширен на природные, но неcodируемые аминокислоты, а также на циклические дипептиды.

Получены и структурно охарактеризованы новые пероксосолевые соединения саркозина $C_3H_7NO_2 \cdot H_2O_2$ (**1**) и фенилсерина $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2O_2$ (**2**). Все «активные» водородные атомы (амино, гидроксо и пероксо) в данных структурах участвуют в образовании водородных связей. Все молекулы H_2O_2 образуют две донорные водородные связи $HOOH \dots O_2C^-$.



Рис. 1. Независимая часть структуры **1** и Н-связи, образуемые всеми тремя молекулами H_2O_2

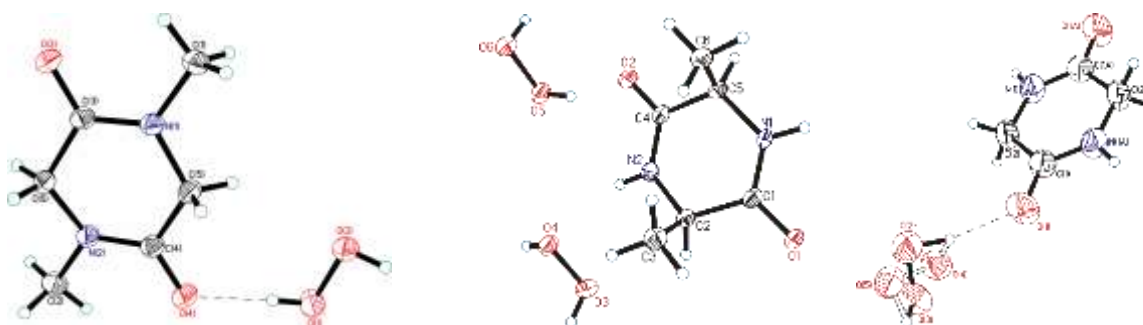
Обнаружено, что в структуре **1** все три кристаллографически независимые молекулы пероксида образуют по две донорных и одной акцепторной водородной связи. Установлено, что атомы кислорода O2, O4 и O6 (участвующие в одной водородной связи) имеют значительно большие тепловые параметры, чем соответствующие атомы O1, O3 и O5, образующие по две водородных связи.

Структура **2** является первым примером пероксосольвата аминокислоты, в котором отсутствует зарядово-протонированная водородная связь типа $\text{NH}^+ \dots \text{O}_2\text{H}_2$. В кристалле молекулы перекиси водорода объединены в бесконечные Н-связанные цепи вдоль оси *c* посредством сильной $\text{HOON} \dots \text{O}_2\text{H}_2$ водородной связи ($d(\text{O} \dots \text{O}) = 2.654(2) \text{ \AA}$) (Рис. 6). Это лишь второй пример «чистых» пероксодородных цепей в кристалле [2]. Эти цепи стабилизированы боковыми $\text{HOON} \dots \text{O}_2\text{C}^-$ и $\text{C-OH} \dots \text{O}_2\text{H}_2$ водородными связями.



Рис. 2. Независимая часть структуры **2** и Н-связанные пероксодородные цепи в ней.

Впервые получены и структурно исследованы пероксосольваты циклических димеров аминокислот – саркозина (**3**), аланина (**4**) и глицина (**5**):



В структуре **5** впервые для органических пероксосольватов наблюдалась «крестообразная» неупорядоченность молекул H_2O_2 .

[1] P.V.Prikhodchenko, A.G.Medvedev, T.A.Tripol'skaya, A.V.Churakov, Y.Wolanov, J.A.K. Howard, O.Lev, Crystal structures of natural aminoacid perhydrates, *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, **13**, 2399.

[2] I.Yu.Chernyshov, M.V.Vener, P.V.Prikhodchenko, A.G.Medvedev, O.Lev, A.V.Churakov, Peroxosolvates: formation criteria, H_2O_2 hydrogen bonding, and isomorphism with the corresponding hydrates, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 214.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРА $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$

Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Е.П.², Симоненко Н.П.², Севастьянов В.Г.², Кузнецов Н.Т.²

¹ВХК РАН, Москва, Россия

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

79209097344@ya.ru

Оксид цинка является признанным рецепторным материалом, позволяющим осуществлять детектирование различных аналитов, прежде всего летучих органических соединений [1-3]. Наблюдающаяся тенденция к миниатюризации химических газовых сенсоров, снижения их энергопотребления, совмещения с устройствами носимой электроники приводит к необходимости применения при их создании аддитивных технологий, в частности, ink-jet печати [1]. Повышенные требования к функциональным чернилам, особенно, к дисперсности керамической фазы, их седиментационной стабильности и узкому распределению частиц по размерам обосновывают необходимость исследования процесса получения наночастиц ZnO, что даст возможность выявить оптимальные условия их синтеза. Ранее [4,5] показано, что ацетилацетонаты металлов являются чрезвычайно перспективными прекурсорами для получения высокодисперсных оксидов заданного состава. Таким образом, целью настоящего исследования является изучение особенностей процесса получения наноразмерных частиц оксида цинка при термической деструкции в растворе ацетилацетоната цинка $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$. В рамках работы синтезирован прекурсор – ацетилацетонат цинка, который идентифицирован методами ИК-Фурье- и электронной (УФ-) спектроскопии, рентгенофазового анализа. Исследовано его поведение в токе воздуха в интервале температур 20-500°C, определены температуры отщепления воды и разложения. Растворы $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в изоамиловом спирте подвергались термической обработке при различной температуре, варьировалось время процесса. Для полученных золь оксида цинка изучалась степень протекания процесса деструкции прекурсора. Рентгенофазовый анализ показал, что образуется гексагональный ZnO (рис. 1), средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, находился в интервале от 10 до 25 нм.

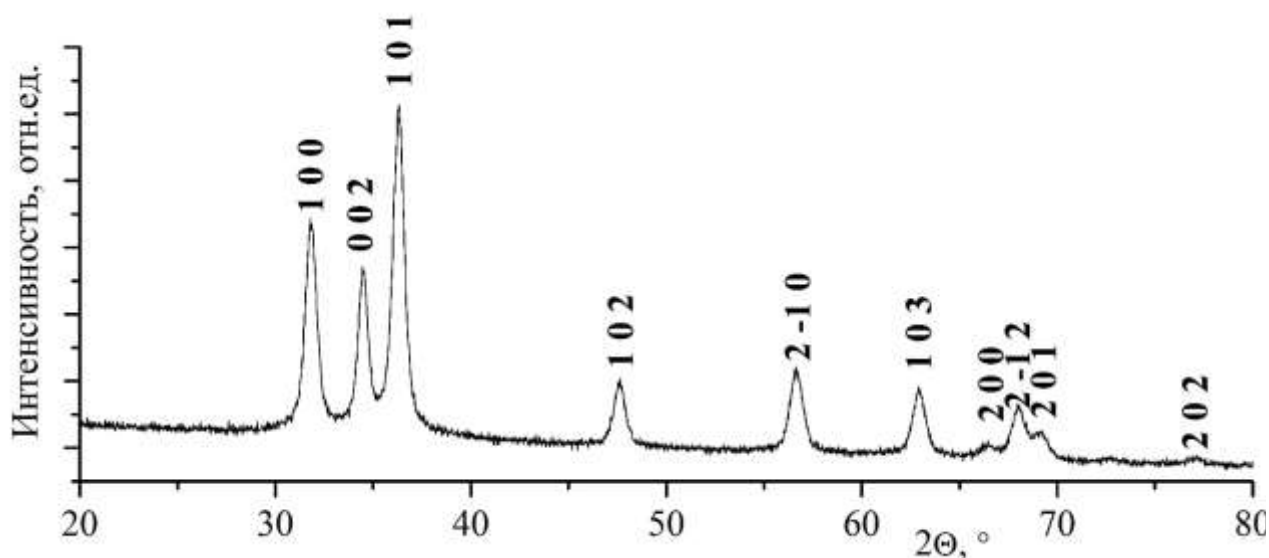


Рис. 1. Рентгенограмма золя ZnO, полученного при термической обработке раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ в изоамиловом спирте при температуре 120°C в течение 30 мин, средний размер ОКР L_{101} 14 нм

Микроструктура частиц исследовалась с применением сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Методом dip-coating получены тонкие плёнки оксида цинка, исследованы их оптические характеристики.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации (Соглашение № 14.584.21.0020, уникальный идентификатор RFMEFI58416X0020).

- [1] Shen W., Zhao Y., Zhang C. The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method // *Thin Solid Films*. 2005. V. 483. P. 382.
- [2] Wang J., Yang J., Han N., et al. Highly sensitive and selective ethanol and acetone gas sensors based on modified ZnO nanomaterials // *Materials & Design*. 2017. V. 121. P. 69.
- [3] Al-Hadeethi Y., Umar A., Ibrahim A.A., et al. Synthesis, characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles // *Ceram. Int.* 2017. In print. Doi 10.1016/j.ceramint.2017.02.088.
- [4] Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of nanostructured thin films of yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) by sol-gel technology // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61 (6). P. 667. doi 10.1134/S003602361606019X
- [5] Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. 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. doi 10.1134/S0036023615070153

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ОТ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ВРЕМЕНИ СОЗРЕВАНИЯ

Нечаева О.А.¹, Орлов М.А.², Захаров Н.А.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

nechaeva.olya798@mail.ru

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, являясь биосовместимым аналогом минеральной составляющей костной и зубной ткани, часто применяется в костной имплантации в виде паст, гранул, пористой или плотной керамики, покрытий и композитов. Поэтому столь важно изучать его свойства с целью перспективы для применения в костной пластике.

Целью данной работы было получение стехиометрического гидроксиапатита (ГА) и изучение его структуры и свойств в зависимости от метода его получения. ГА получали в нативных условиях, при ультразвуковом воздействии и СВЧ-излучении, также исследовалось время созревания синтеза. Проведена оценка размеров и морфологии кристаллов полученного ГА во всех случаях с использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИК-спектроскопии, термографии). В условиях *in vitro* определена растворимость ГА и проанализированы возможные последствия взаимодействия ГА с нативными тканями. Таким образом, целью работы является синтез и изучение свойств ГА, полученного в различных условиях.

Необходимо отметить, что на основе результатов химического, РФА, ИКС анализов был сделан вывод о том, что с размеры кристаллов ГА растут по мере увеличения недели созревания, что свидетельствует об улучшении свойств данного ГА.

Также было обнаружено, что наиболее стехиометрический ГА с хорошими показаниями морфологии и размеров кристаллов образуется при использовании метода ультра-звукового воздействия. Эти выводы могут быть использованы далее с целью создания композиционных материалов на основе ГА, полученного данным методом.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$

Никифорова П.А., Стенина И.А.

Лаборатория ионичи функциональных материалов ИОНХ РАН

mikevazovski23@gmail.com

Титанат лития-цинка ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) в настоящее время рассматривается в качестве одного из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Основными его недостатками являются низкие величины коэффициента диффузии ионов лития и электронной проводимости. Создание композитов с углеродом позволяет повысить скорость процессов переноса в межзеренном пространстве. Целью данной работы являлось нанесение на $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ углеродного покрытия с использованием поливинилиденфторида в качестве фторсодержащего источника углерода, и исследование электрохимических характеристик полученных материалов.

Проведено исследование влияния температуры обработки, а также концентрации поливинилиденфторида на формирование анодного материала на основе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и его электрохимические характеристики в составе литий-ионного аккумулятора. Полученные нанокompозиты $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что изменение температуры отжига и введение углеродного прекурсора позволяют варьировать размер частиц титаната лития-цинка. При использовании поливинилиденфторида в качестве источника углерода происходит частичное фторирование поверхности $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, а также формирование высокопроводящего углеродного покрытия. При низких температурах финального отжига, как и при использовании высоких концентраций поливинилиденфторида, наряду с целевой фазой титаната лития-цинка происходит формирование оксида титана со структурой рутила. Увеличение электронной проводимости межзеренных контактов приводит к улучшению зарядно-разрядных характеристик электродных материалов. Так, при циклировании в диапазоне потенциалов 0.01-3 В наиболее высокими значениями

электрохимической емкости (228 мАч/г) характеризуются анодные образцы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$, отожженные при 800°C в присутствии 5% поливинилиденфторида, что значительно превышает электрохимическую емкость чистого титаната лития-цинка (180 мАч/г), полученного в аналогичных условиях. Полученные материалы характеризуются низкой деградацией при циклировании.

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

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА И КАРБИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

vitnik68@mail.ru

Материалы на основе диоксида и карбида титана представляют большой научный интерес. Так, диоксид титана находит широкое применение при производстве солнечных элементов, просветляющих и самоочищающихся покрытий, фотокатализе, а также является активным компонентом в газовых сенсорах. Карбид титана благодаря уникальному сочетанию полезных свойств, таких как высокая твердость, износостойкость, стойкость к агрессивным средам, невысокий коэффициент трения, стойкость к тепловым и механическим нагрузкам, находит своё широкое применение при производстве термостойкой керамики и высокотемпературных керамоматричных композитов, защитных покрытий и режущего инструмента. Сегодня наблюдается активный рост интереса к данным веществам в высокодисперсном состоянии, а также к развитию технологий, позволяющих получать их как в виде порошков и тонких наноструктурированных плёнок, так и в качестве объёмной керамики и композиционных материалов. При этом одним из наиболее перспективных подходов является золь-гель технология с применением в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов класса алкокси- β -дикетонатов, варьирование состава координационной сферы которых позволяет контролировать процесс синтеза целевых продуктов с заданными свойствами. Таким образом, целью данной работы является определение влияния состава координационной сферы комплексов $[Ti(C_4H_9O)_{4-x}(C_5H_7O_2)_x]$ на их реакционную способность и свойства продуктов при синтезе диоксида и карбида титана в виде нанопорошков, тонких плёнок, объёмной керамики и высокодисперсной матрицы композиционных материалов.

В качестве реагентов использовались: тетрабутоксититан – источник титана, ацетилацетон – хелатирующий агент, спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы – источник углерода при получении карбида титана, н-бутанол – растворитель, спиртовой раствор воды – гидролизующий компонент. После смешения всех компонентов

инициировался гидролиз прекурсоров и их поликонденсация, сопровождающаяся увеличением вязкости раствора. Кинетика данного процесса изучалась с помощью ротационной вискозиметрии (скорость сдвига 100 об./мин) при варьировании следующих факторов: концентрация прекурсоров и воды, а также степень замещения алкоксильных фрагментов на $C_5H_7O_2$ -лиганды. В результате была установлена степень влияния каждого из указанных параметров на кинетику стадии золь-гель перехода, что особенно важно в процессах получения тонких плёнок и керамоматричных композиционных материалов. Полученные гели подвергались ступенчатой сушке с образованием ксерогелей, после чего проводилась кристаллизация диоксида титана или стадия карбонизации ($600^\circ C$, 2 часа, пониженное давление) и формирование высокодисперсных смесей « TiO_2-C » для синтеза карбида титана. Карбид титана получали при высокотемпературной обработке ($1200\div 1400^\circ C$, 2 часа) в условиях динамического вакуума, в результате чего происходил карботермический синтез нанокристаллического TiC . Также были получены плёнки диоксида и карбида титана, проведено заполнение пористого каркаса карбидокремниевой керамики высокодисперсной TiC -матрицей, получены *in situ* высокоплотная керамика карбида титана методами искрового плазменного спекания (SPS) и горячего прессования (HP). Полученные продукты анализировались методом рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ВАНАДИЯ И ЦИРКОНИЯ И ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Никонов К.С.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

NikonovK.S@yandex.ru

Слоистые дихалькогениды переходных элементов (TMDC) формируют обширное семейство, обладающее широким диапазоном физикохимических свойств. Слоистые дихалькогениды могут проявлять как полупроводниковые ($ZrSe_2$), так и металлические свойства (VSe_2). В различных TMDC наблюдались такие физические явления, как волны зарядовой плотности и сверхпроводимость. [1]

Общепризнанным методом получения крупных кристаллов TMDC является метод химических транспортных реакций. Суть метода заключается в постепенном переносе вещества вдоль градиента температур в ходе реакции с т.н. транспортным агентом, и затем осаждение в виде кристаллов в холодной области ампулы. Одним из наиболее популярных транспортных агентов для роста TMDC является кристаллический йод. [2]

Слоистая структура TMDC позволяет сравнительно легко интеркалировать объемные кристаллы атомами щелочных металлов, тем самым изменяя их электронную структуру и физикохимические свойства. Существуют несколько основных методов внедрения атомов щелочных и щелочно-земельных металлов в ван-дер-ваальсовы промежутки слоистых халькогенидов: интеркаляция из газовой фазы, взаимодействие с раствором металла в жидком аммиаке, и взаимодействие с раствором бутиллития, и тем не менее проблема получения крупных и равномерно интеркалированных кристаллов TMDC до сих пор не получила удовлетворительного решения. [3]

В ходе данной работы кристаллы $ZrSe_2$, VSe_2 и VTe_2 были выращены при помощи химических транспортных реакций и охарактеризованы. Для выращивания монокристаллов селенида и теллурида ванадия в качестве транспортного агента был впервые использован хлорид ванадия VCl_3 . Структура полученных кристаллов была исследована методами рентгеновской дифракции (РФА и Лауэ). Параметры кристаллической решетки с высокой точностью соответствуют литературным данным.

Была предпринята попытка ввести в полученные кристаллы атомы лития. Было обнаружено, что кристаллы селенида ванадия быстро разрушаются в растворе Vn-Li и интенсивно реагируют с парами Li . Кристаллы селенида циркония гораздо легче подвергаются интеркаляции. Методом КР-спектроскопии было показано, что диффузия Li прошла достаточно глубоко в толщу кристалла, чтобы можно было говорить о интеркалировании объемного кристалла. Методом ARPES-спектроскопии было показано, что в отличие от полупроводника ZrSe_2 , Li_xZrSe_2 обладает типично металлическим строением зонной структуры.

- [1] Ruitao L, Joshua A. Robinson, Raymond E. Schaak, Du Sun, Yifan Sun, Thomas E. Mallouk, and Mauricio Terrones // *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 56–64
- [2] Tsukio Ohtani, Hideaki Nakamura and Mitsuoki Nakahira // *Journal of the Less-Common Metals*, 1981, 77, 185–190
- [3] Jean Rouxel, L. Trichet, P. Chevalier, P. Colombet, and O. Abou Ghaloun // *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, 29, 311-321

АСИММЕТРИЯ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В МЕМБРАНАХ NAFION С ГРАДИЕНТНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КИСЛЫХ СОЛЕЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Осипов А.К.^{1,2}, *Волков А.О.*^{3,4}, *Сафронова Е.Ю.*¹, *Ярославцев А.Б.*^{1,3}

¹Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

²Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

³Лаборатория "Исследования каталитических процессов на мембранах" ИНХС РАН

⁴Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, Москва, Россия

osipov.aleksander.k@gmail.com

Ионообменные мембраны типа Nafion в настоящее время востребованы для многих технологических процессов, а также при создании топливных элементов и сенсорных систем. Для улучшения транспортных характеристик и стабильности таких мембран в их поры вводят различные допанты. Показано, что допирование мембран Nafion кислыми солями гетерополикислот (ГПК) приводит к повышению их протонной проводимости и снижению диффузионной проницаемости без ухудшения механических свойств [1]. Значительный интерес имеет получение гибридных материалов с градиентным распределением допанта, которые могут обладать асимметрией ионного транспорта.

Целью настоящей работы является синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе мембраны Nafion с градиентным распределением кислых солей ГПК по толщине образца, а также мощностных характеристик топливных элементов на их основе.

Гибридные материалы с неоднородным распределением наночастиц допанта по толщине образца (0-65 % от толщины мембраны содержали допант) были получены послойной отливкой из растворов. Сначала отливали раствор, не содержащий допанта, затем после его высыхания наносили раствор, содержащий наночастицы солей.

Для всех полученных гибридных мембран проводимость при низкой влажности выше, чем для исходной Nafion в 2.5-2.7 раз, причем при фиксированной толщине модифицированного слоя она практически не отличается для разных допантов (Рисунок 1). Зависимость проводимости от толщины модифицированного слоя немонотонна и проходит через максимум при 35% (Рисунок 2).

Измерения диффузионной проницаемости 0.1 М раствора HCl через мембраны показали, что для всех образцов диффузионная проницаемость понижается по сравнению

с немодифицированной мембраной Nafion вне зависимости от их ориентации по отношению к диффундирующему раствору. При этом наблюдается асимметрия ионного переноса: скорость диффузии оказывается выше в случае, когда кислота диффундирует с немодифицированной стороны (Таблица 1). Вероятной причиной этого является более выраженный градиент концентрации допанта.

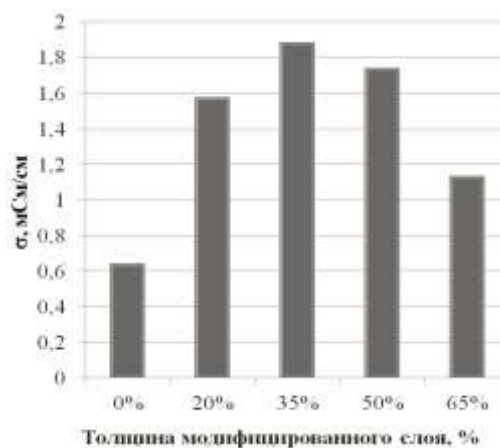
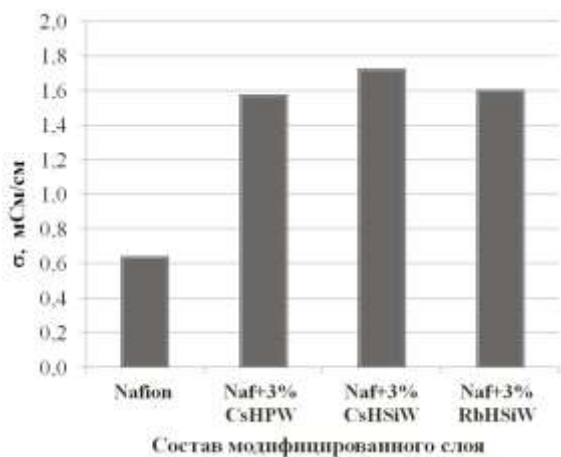


Рис. 1. Протонная проводимость мембран (мСм/см), содержащих 3 мас.% допанта в модифицированном слое (20% от толщины мембраны) и исходной мембраны при $RH=30\%$ и температуре $25^{\circ}C$.

Рис. 2. Протонная проводимость мембран (мСм/см) в зависимости от толщины модифицированного слоя при $RH=30\%$ и температуре $25^{\circ}C$. Модифицированный слой содержит 3 мас. % $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$.

Таблица 1. Диффузионная проницаемость ($P \cdot 10^7$ см²/сек) 0.1 М HCl через мембраны с разной толщиной мод. слоя (3 мас.% $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$) и коэффициенты асимметрии (η , %).

Толщина мод. слоя, %	$P_{немод}$	$P_{мод}$	η , %
0 (Nafion)	1.99±0.01		0
20	1.32±0.01	1.06±0.01	19±2
50	1.47±0.01	1.24±0.02	16±2
65	1.98±0.03	1.43±0.02	28±3

Испытания мембран на модельном топливном элементе показали, что при низкой влажности мощность мембранно-электродного блока (МЭБ) на основе гибридной мембраны заметно превышает таковую для Nafion. При этом более высокая мощность МЭБ достигается при ориентации мембран модифицированной стороной к водороду.

Таким образом, в результате работы получены новые гибридные протонообменные мембраны, отличающиеся лучшими транспортными характеристиками по сравнению с коммерческой немодифицированной мембраной Nafion.

[1] Osipov A. K., Safronova E. Y., Yaroslavtsev A. B. // Petrol. Chem. 2016, V. 56, N. 11, P. 1014

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(III) С 1-БЕНЗИЛ-2-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Павлов К.Г.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

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

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

kirill.pavlov2011@mail.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III) представляют интерес как электролюминофоры в OLED и как фотосенсибилизаторы в ячейках Гретцеля. Ранее изучена серия комплексов Ir(III) с NH и N-фенилбензимидазолами с заместителями в арильном фрагменте [1]. На основании полученных данных мы предполагаем, что варьирование заместителей в бензимидазольном фрагменте лигандов приведет к повышению молярных коэффициентов поглощения соответствующих комплексов Ir(III) в видимой области спектра. Однако, такая модификация лигандов затруднена, так как N-фенильные производные с различными заместителями в бензимидазольном фрагменте труднодоступны. Поскольку природа заместителя у атома азота 2-арилбензимидазола влияет, главным образом, на растворимость соответствующего комплекса иридия(III) и не сказывается на других его свойствах, интерес представляют ЦМК Ir(III) с N-бензилированными 2-арилбензимидазолами, получаемые из N-H бензимидазолов в одну стадию.

Для отработки методики, был выбран модельный объект: 2-фенилбензимидазол. Его бензилирование проводили бензил бромидом в ДСМО при кипячении (Схема 1). Выход целевого лиганда **L** составил 56%. Затем было получено соединение **1** – ЦМК иридия (III) по методике [2].

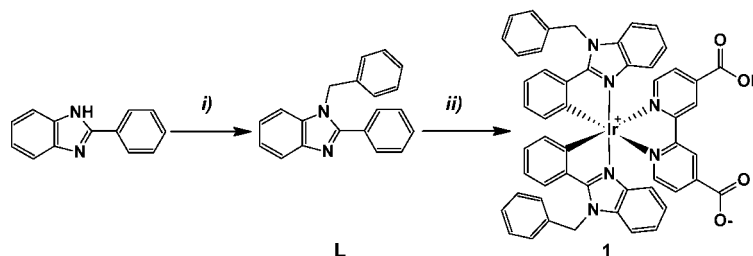


Схема 1. Условия реакций: *i*) бензилбромид, КОН, ДМСО, кипячение; *ii*) первая стадия – IrCl₃·3H₂O, 2-этоксиэтанол/вода (3/1 об.), вторая стадия – 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, CH₂Cl₂/CH₃OH (2/1 об.), затем изб. насыщ. р-ра NH₄PF₆ в CH₃OH.

Полученный комплекс охарактеризован ^1H ЯМР, РСА. Изучены оптические свойства соединения **1**, измерен квантовый выход люминесценции.

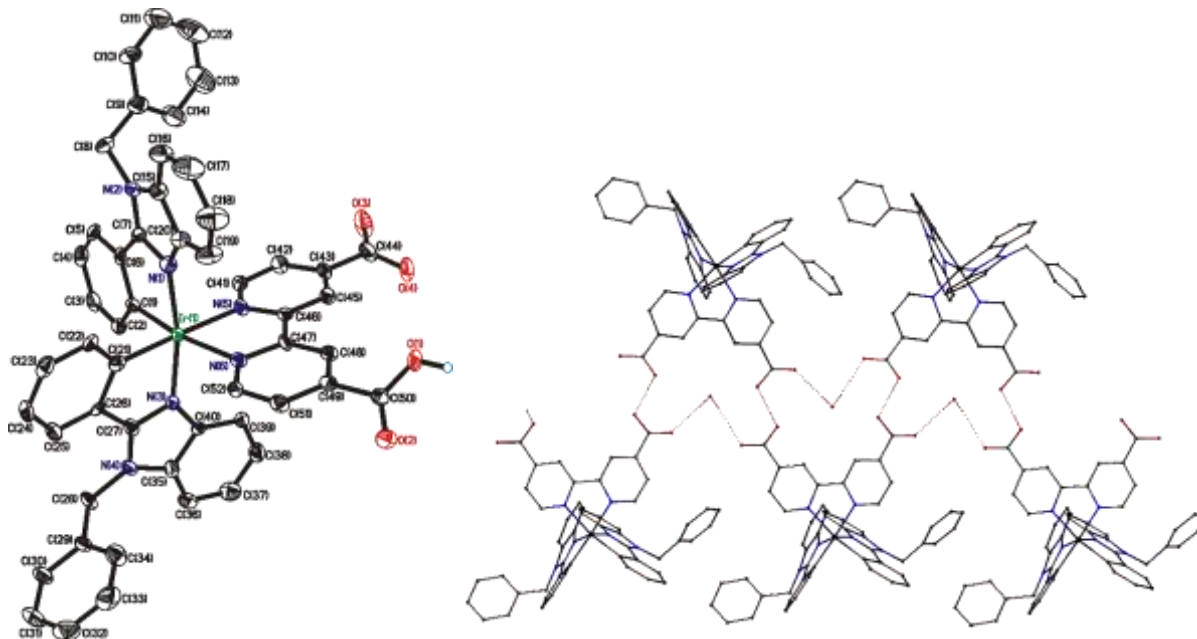


Рис. 1. Слева – молекулярная структура комплекса **1**. Атомы водорода не показаны (кроме COOH -группы). Эллипсоиды тепловых колебаний атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Справа – фрагмент кристаллической упаковки.

В кристаллическом состоянии **1** представляет собой цвиттер-ионное соединение с наполовину депротонированным дикарбоксибипиридином. Соединение **1** кристаллизуется с сольватированной молекулой воды, участвующей в образовании межмолекулярных водородных связей.

Молярные коэффициенты поглощения комплекса **1** в видимой области спектра сопоставимы с таковыми для изученных нами ранее родственных комплексов на основе N-фенилбензимидазолов ($1000 - 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Кроме того, комплекс **1** излучает в оранжевой области спектра (максимум при 655 нм) с относительным квантовым выходом люминесценции 5% (относительно родамина бж).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00604 «мол_а»).

[1] Bezzubov S.I., Doljenko V.D., Troyanov S.I., Kiselev Yu.M. Tuning the photophysical and electrochemical properties of iridium(III) 2-aryl-1-phenylbenzimidazole complexes // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 415. P. 22.

[2] Bezzubov S.I., Doljenko V.D., Kiselev Yu.M. et al. Iridium(III) 2-phenylbenzimidazole complexes: synthesis, structure, optical properties, and applications in dye-sensitized solar cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. № 3. P. 347.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ ИЗ РЕАКЦИОННЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИИОДИДОВ

Петров А.А., Тарасов А.Б.

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

basolon@gmail.com

Нами был разработан новый метод получения плёнок гибридных органо-неорганических перовскитов для производства солнечных ячеек с использованием новых соединений – реакционных расплавов полииодидов и металлического свинца. Обнаруженные соединения представляют собой жидкость при комнатной температуре, проявляющую высокую реакционную способность к металлическому свинцу.

С использованием разработанного подхода плёнки металлического свинца могут быть в одну стадию в течение нескольких секунд конвертированы в поликристаллические плёнки перовскита высокого качества. Реакция металлического свинца и обнаруженных реагентов протекает без использования растворителя и позволяет избежать образования промежуточных аддуктов в процессе кристаллизации перовскита.

В зависимости от условий проведения реакции были получены плёнки перовскита с двумя типами морфологии – кубические кристаллы и кристаллы округлой формы. В частности, данным методом были получены плёнки, состоящие из кубических кристаллов перовскита размером около микрометра, обладающих интенсивной фотолюминесценцией. Время жизни носителей заряда в таких плёнках составило более 200 нс.

Преимуществом предложенного метода является использование металлического свинца в качестве прекурсора, так как плёнки свинца могут наноситься при помощи широкого набора способов, в том числе термическим напылением и электроосаждением, что позволяет использовать различные подложки, включая гибкие подложки.

Кроме того, продемонстрирована возможность получения перовскитов смешанного состава $MA_xFA_{1-x}PbI_{3-y}Br_y$, в частности, стабилизированная метиламмонием фаза $FAPbI_3$. Предложенный подход получения перовскита не ограничивается обработкой плёнок металлического свинца реакционными расплавами полииодидов и впервые открывает новые возможности получения гибридных органо-неорганических перовскитов с применением классических методов роста полупроводниковых кристаллов из расплавов.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ИОННОГО ОБМЕНА С УЧАСТИЕМ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Подлесный А.К.¹, Япрынцев А.Д.²

¹Факультет наук о материалах МГУ, Москва, Россия

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

podlesn98@yandex.ru

Слоистые гидроксо соединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) – новый класс анионообменных слоистых неорганических соединений, значительный интерес к которым связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических) и интеркалируемых анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Несмотря на то, что на сегодняшний день накоплено достаточно много информации о строении и свойствах различных СГ РЗЭ, закономерностях протекания анионообменных реакций с их участием практически не обсуждались.

Цель нашей работы – установление закономерностей анионообменных реакций между $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{A}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{A}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) и солями алифатических сульфокислот и ароматических карбоксилатов.

Проведен анализ взаимодействия предварительно полученных (методом гомогенного осаждения) и охарактеризованных (методами РФА, ТГА, РЭМ) соединений состава $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{A}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) с водными растворами $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$, терефталата и бензоата калия. В ходе взаимодействия осуществляли отбор и анализ (методом РФА) проб, в также проведение *in situ* измерений методами УФ-видимой спектроскопии, потенциометрии и рентгеновской дифракции на СИ.

В результате реакций анионного обмена между гидроксидами РЗЭ (Y, Gd, Eu) и солями органических кислот ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$, бензоат и терефталат калия) происходит образование слоистых фаз с межслоевым расстоянием 23.9, 21.0, 17.7 и 12.7 соответственно. По данным РФА показано, что характерная продолжительность соответствующих обменных реакций различна: для додецилсульфат-аниона она составляет несколько минут, а для декансульфоната – несколько часов. В результате кинетических экспериментов, проведенных

с использованием оригинальной проточной установки, было показано различие констант скоростей соответствующих реакций, описываемых кинетическими уравнениями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Кинетические кривые для реакций ионного обмена $Gd_{1.8}Eu_{0.2}(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ с терефталатом калия соответствуют кинетической модели реакции псевдо-второго порядка. Таким образом, предложенная методика позволяет определить некоторые качественные и количественные отличия реакций ионного обмена между слоистым гидроксидами РЗЭ и солями различных органических кислот.

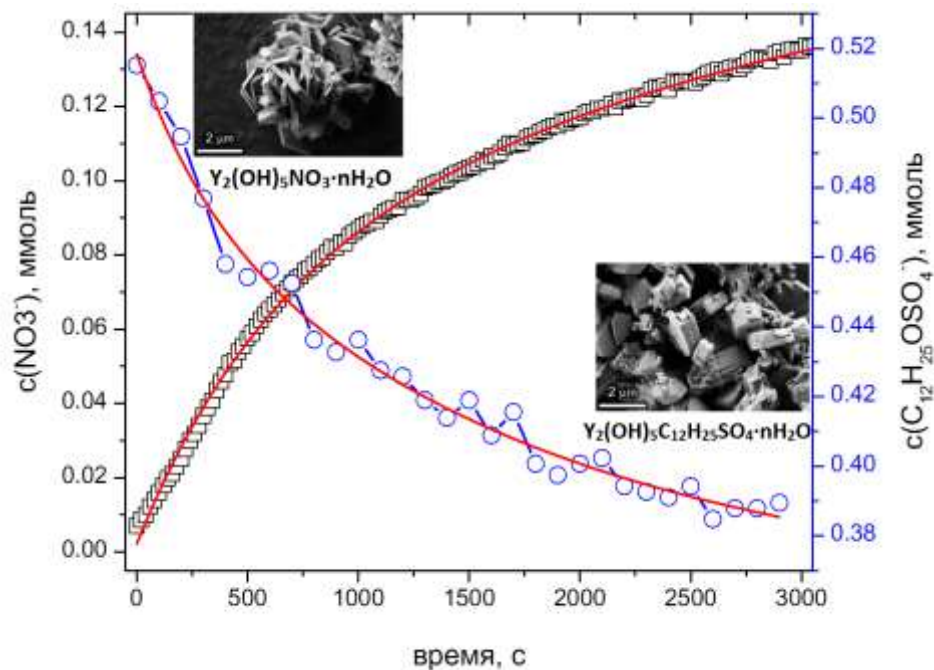


Рис. 1. Кинетические зависимости концентраций нитрат-и додецилсульфат-анионов в ходе ионообменной реакции, определенные спектрофотометрически и потенциометрически соответственно.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

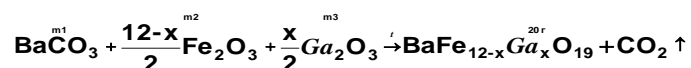
$BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$

Поляков И.С., Коровушкин В.В., Труханов А.В.

Кафедра Технологии Материалов Электроники, НИТУ МИСиС

Гексаферриты М-типа – класс многокомпонентных оксидов с гексагональной решёткой имеющие кристаллическую структуру типа магнетоплюмбита - $AFe_{12}O_{19}$ (где А – Pb, Ba или Sr) с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Важной причиной для активного исследования свойств гексаферритов и нахождения новых областей для их применения являются их высокие магнитные свойства (остаточная намагниченность, коэрцитивная сила), высокое электрическое сопротивление, химическая стабильность, стойкость к коррозии и возможность использования при их производстве многотоннажных технологических отходов. Ввиду сильного обменного взаимодействия в структуре гексаферритов создается коллинеарное ферримагнитное упорядочение, что создает предпосылки для их использования в качестве постоянных магнитов, устройств магнитной записи информации и микроволновой техники [1, 2]. Управлять функциональными свойствами ферритов можно посредством изменения числа обменных магнитных связей за счет введения диамагнитных и слабомагнитных ионов Al, Sc, Ga, In, Cr, Mn и др. [3-7]. Задачей данных исследований являлось выявление легирующих добавок Ga на катионное распределение и магнитную структуру $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$.

Керамические образцы твердых растворов $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ были получены методом твердофазных реакций из оксидов Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , и карбоната $BaCO_3$ (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении соответственно. Расчёты масс составных компонентов образцов и формирование навесок производились в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции:



Аттестация кристаллической структуры и фазового состава синтезированных гексаферритов осуществлялась с помощью рентгенографии (дифрактометр ДРОН-3М). Катионное распределение исследовалось с помощью мессбауэровской спектроскопии (спектрометр Ms1104-Em с обработкой спектров по программе Univem Ms). Магнитные свойства изучались методом вибрационной магнитометрии (VSM, Cryogenic Ltd.).

Установлено, что все синтезированные образцы являются однофазными составами с пространственной группой №194 ($R\bar{6}_3/mmc$). Установлено, что увеличение концентрации

ионов галлия с $x=0.1$ до $x=1.2$ снижает общую магнитную энергию, уменьшая значения намагниченности насыщения с 64,6 ему/г до 38,4 ему/г и коэрцитивную силу с ~ 2 кОе до $\sim 0,5$ кОе соответственно. Отмечено снижение температуры магнитного фазового перехода (температура Кюри) с 645 К до 577 К при увеличении концентрации ионов галлия.

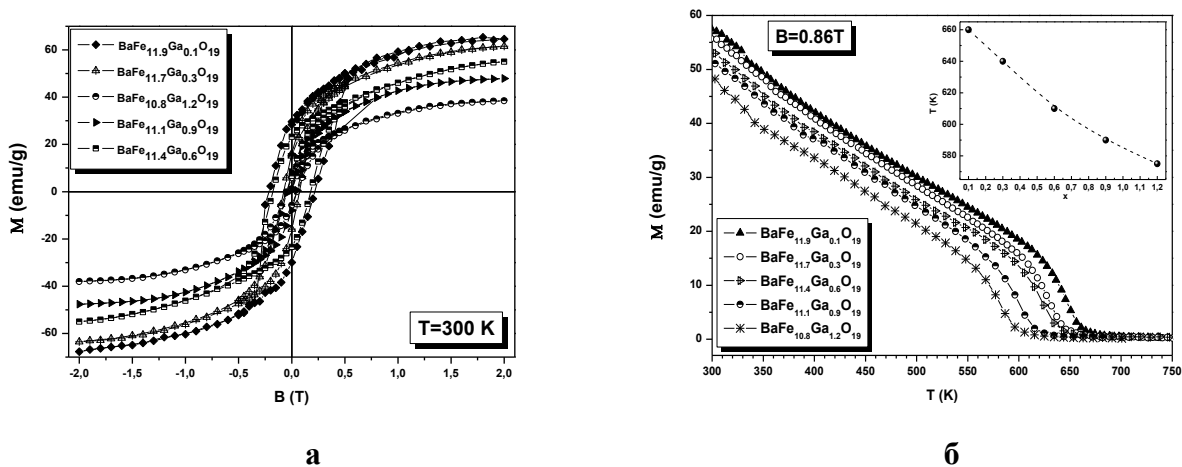


Рис. 1 – Полевые (а) и температурные (б) зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$

Для незамещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на Мессбауэровских спектрах выделены 5 секстетов в соответствии с занимаемыми позициями ионов Fe^{3+} : 12k, 4f₁, 4f₂, 2a, 2b. Величины магнитных полей на ядрах Fe^{57} занимаемых позиций распределяются как $N_{\text{эфф}}\text{Fe}(4f_2) > N_{\text{эфф}}\text{Fe}(2a) > N_{\text{эфф}}\text{Fe}(4f_1) > N_{\text{эфф}}\text{Fe}(12k) > N_{\text{эфф}}\text{Fe}(2b)$. Для слабодопированных образцов $\text{BaFe}_{11.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{19}$ отмечено уменьшение интегральных интенсивностей секстетов С4 и С5, увеличением интенсивности С3 и появлением дополнительного секстета, который обозначен как 12k^l и отнесен к подрешетке 12k. Это может быть объяснено тем, что при вхождении Ga в позицию 2b рвутся обменные связи $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(2a)$. При этом возникают неэквивалентные положение ионов $\text{Fe}^{3+}(12k)$ с меньшим магнитным полем на ядрах Fe^{57} , которое в мессбауэровском спектре отражается секстетом С6 от $\text{Fe}^{3+}(12k^l)$. При этом величины магнитных полей на ядрах ионов Fe^{3+} структурных позиций распределились аналогично распределению в незамещенном гексаферрите с добавлением еще одного значения $N_{\text{эфф}}\text{Fe}(12k^l)$. Для образцов со средним уровнем диамагнитного замещения $\text{BaFe}_{11.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_{19}$ Мессбауэровский спектр был разложен на 7 секстетов. При этом в спектре наблюдается уменьшение площадей секстетов С1, С5 от ионов железа позиции 12k, 2b и увеличение площади от ионов железа позиций 4f₁ и 4f₂). Уменьшение площади секстета С1 означает вхождение ионов Ga в позицию 12k. При этом рвутся обменные связи в $\text{Fe}^{3+}(12k) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$ в триаде этих полиэдров, что приводит к образованию неэквивалентных положений ионов $\text{Fe}^{3+}(12k^l)$ с меньшим магнитным полем на ядрах Fe^{57} (секстет С6). Вхождение ионов Ga в позицию 2b приводит к обрыву обменных связей

$\text{Fe}^{3+}(12k) - \text{O} - \text{H}_{\text{эфф}}\text{Fe}(2b) >$ и $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(2a)$. При этом могут возникнуть неэквивалентные положения еще $\text{Fe}^{3+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(2a)$. Распределение магнитных полей на ядрах Fe^{57} не изменилось, кроме добавления еще одного члена с минимальным магнитным полем и уменьшения величины $\text{H}_{\text{эфф}}\text{Fe}(4f_2)$ до $\text{H}_{\text{эфф}}\text{Fe}(2a)$. Увеличение содержания Ga до состава $\text{BaFe}_{11,0}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{19}$, приводит к новым изменениям в мессбауэровском спектре. Спектр был разложен на семь секстетов также как и при $x=0,6$. При этом можно отметить уменьшение площадей от ионов $\text{Fe}^{3+}(12k)$, $\text{Fe}^{3+}(2a)$, $\text{Fe}^{3+}(4f_2)$, $\text{Fe}(2b) >$ и увеличении $\text{Fe}^{3+}(4f_1)$ при двух дополнительных секстетах, отнесенных к $\text{Fe}^{3+}(12k')$ и $\text{Fe}^{3+}(4f_2')$. Вхождение ионов Ga в позицию $12k$ с одной стороны уменьшает ее заселенность, а, с другой стороны, за счет вхождения Ga обрываются обменные связи $\text{Fe}^{3+}(12k) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$ в триаде, что приводит к возникновению неэквивалентного положения $\text{Fe}^{3+}(12k')$, выраженное секстетом С6. Обрыв обменной связи $\text{Fe}^{3+}(12k) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(2a)$, приводит к неэквивалентному положению $\text{Fe}^{3+}(2a)$, секстет от которого накладывается на секстет от $\text{Fe}^{3+}(4f_1)$, увеличивая его интенсивность. Обрыв обменной связи $\text{Fe}^{3+}(12k) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(4f_2)$ приводит к неэквивалентному положению $\text{Fe}^{3+}(4f_2')$, проявляющего в виде секстета С7. Распределение магнитных полей на ядрах Fe^{57} аналогично ситуации с $x=0,6$.

Полученные данные могут внести вклад в интерпретацию магнитных и функциональных свойств (мультиферроидные и поглощающие свойства) замещенных гексаферритов. А также будут крайне полезны для формирования модели, позволяющей наиболее точно описать особенности кристаллической структуры на атомарном уровне при использовании пакета программ FulProf при анализе данных нейтронной дифракции.

- [1] Kostishin V.G., Andreev V.G., Ursulyak A.G. Surface investigations.. 2015. # 12, P. 68-73.
- [2] Tan, G. J Magn. Magn. Mater. – 2013. – V. 327. – P.87-92.
- [3] Erenstein, W. Nature. –2006. –V. 442. –P. 759–765
- [4] A.S. Kamzin, L.P.Ol'hovik Phys. Of Solid State, 41, #10 (1999), p.1806-1813.
- [5] S.S. Bashkirov, A.B. Liberman, V.I. Sinyavskii Kazan University publishing (1978). 181 p.
- [6] V.G. Kostishyn , V.V. Korovushkin , D.N. Chitanov , Yu.M. Korolev. Journal of Nano- and Electronic Physics. Vol. 7 No 4, 04057(4pp) (2015).
- [7] S. Bashkirov, A.B. Liberman, A.A. Valiulin, L.D. Zaripova, S.V. Kokin Phys. Of Solid State, 2000, 42, # 1, p. 76-80.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ИЗ ПОРОШКА ИОНОМЕРА NAFION И РАЗЛИЧНЫХ ДОПАНТОВ

Прихно И.А., Сафронова Е.Ю.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

ivan_prikhno@mail.ru

Такую острую проблему, как загрязнение окружающей среды, было предложено решать с помощью альтернативных источников энергии, в частности, топливных элементов. Одним из ключевых элементов этого устройства является протонпроводящая мембрана, в качестве которой сейчас наиболее часто используются мембраны типа Nafion. Для борьбы с ее недостатками, к примеру, недостаточной проводимостью при низкой относительной влажности, применяются такие подходы, как модификация различными допантами. Как правило, для модификации применяются либо синтез допанта в порах готовой мембраны, либо отливка мембраны из раствора с частицами допанта. Вместе с тем интересным представляется использование методики получения гибридной мембраны путем горячего прессования порошка полимера и порошка допанта, хотя такой подход в литературе практически не описан. Таким образом, целью данной работы стало получение гибридных мембран на основе порошка иономера Nafion и различных допантов.

Для получения порошка мембраны она была переведена в тетрабутиламмониевую (ТБА) форму путем обработки ее раствором гидроксида ТБА в метаноле, после чего растворена в метаноле в сольвоотермальных условиях. Полученный раствор был выпарен, а остаток помолот в планетарной мельнице. По данным РФА, получен аморфный порошок. ИК-спектр подтверждает состав полученного порошка. В качестве допантов были использованы SiO_2 , $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsHPWA) и углеродные нанотрубки (УНТ). Оксид кремния был получен стандартным золь-гель методом из тетраэтоксисилана путем гидролиза. CsHPWA был получен путем осаждения средней соли из раствора карбоната цезия с помощью фосфорновольфрамовой кислоты с последующей обработкой средней соли разбавленной азотной кислотой. Были использованы углеродные нанотрубки Таунит S12, очищенные путем обработки разбавленной азотной кислотой. Для подтверждения состава допантов был применены методы РФА и ИК-спектроскопии. Мембраны были получены путем горячего

прессования порошка Nafion в ТБА-форме с соответствующим количеством допанта при 145°C в течение 20 минут. Для кондиционирования полученные мембраны были обработаны 4М раствором серной кислоты в изопропаноле в течение часа при 70°C, после чего дважды деионизованной водой при 80°C в течение 1.5 часа. Полученные образцы были обозначены как Nafion (немодифицированный образец), Nafion-SiO₂, Nafion-CsHPWA и Nafion-CNT (модифицированные 1 масс. % соответствующего допанта образцы).

Наличие наночастиц допанта в полученных образцах было подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Влагосодержание всех образцов превышает 30%, наибольшим оно является для образца Nafion-CNT (36.9%). На рисунке 1 представлены результаты измерения проводимости полученных образцов. Образец Nafion-CNT характеризуется наиболее высокой проводимостью как в контакте с водой, так и при низкой влажности (0.070 См/см при 30°C в контакте с водой и $1.5 \cdot 10^{-4}$ См/см при RH=32% и 30°C).

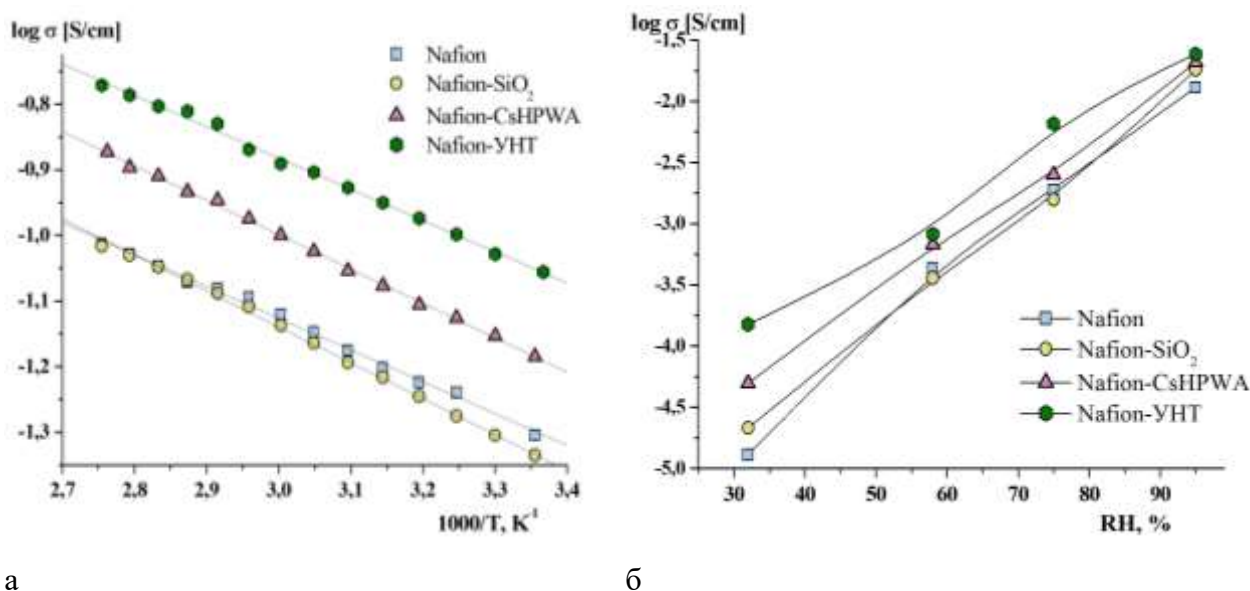


Рис. 1. Зависимость протонной проводимости от температуры (а) и относительной влажности при 30°C (б) для полученных мембран.

Для исследования транспорта анионов через мембраны было проведено измерение скорости диффузии 0.1 М раствора HCl. Наименьшей скоростью транспорта анионов обладает образец Nafion-UHT ($2.43 \cdot 10^{-7}$ см²/с против $3.80 \cdot 10^{-7}$ см²/с для немодифицированного образца).

Таким образом, методом горячего прессования были получены гибридные мембраны, пригодные для применения в топливных элементах. Наиболее эффективным является образец, содержащий углеродные нанотрубки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-38-70005).

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

BaFe_{12-x}In_xO₁₉

Рахматуллин Р.Х., Коровушкин В.В., Труханов А.В.

Кафедра Технологии Материалов Электроники, НИТУ МИСиС

Гексагональные ферриты М-типа, а именно бариевые ферриты, имеют уникальные физические свойства: кристаллической и магнитной анизотропией, высокими значениями температуры фазового перехода ферри-парамагнетик (~740 К), большими удельным электрическим сопротивлением (~10⁵÷10⁹ Ом*см) и намагниченностью насыщения (~ 6.7 кЭ). Гексагональные ферриты имеют широкое применение на практике: используются в качестве постоянных магнитов и в СВЧ-технике в качестве материалов для эффективного поглощения энергии электромагнитного излучения. Для изучения свойств In-замещенных бариевых гексаферритов использовался метод вибрационной магнитометрии и мёссбауэровской спектроскопии. Цель работы – получить сведения о распределении ионов индия при диамагнитном замещении ионов железа в структуре гексаферрита, а также установить взаимосвязь между распределением и магнитными свойствами.

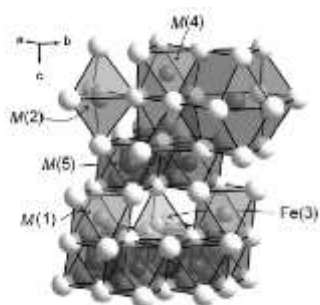


Рис. 1 Кристаллическая структура гексаферритов

Образцы In-замещенных гексагональных ферритов были получены стандартной технологией твердофазного синтеза. Все образцы образуют ряд однофазных твердых растворов с пространственной группой *P6₃/mmc* (рис. 1).

В таблице 1 представлены основные магнитные характеристики (получены методом вибрационной магнитометрии) исследуемых керамических образцов твердых растворов BaFe_{12-x}In_xO₁₉.

Таблица 1

Состав	Ms (Намагниченность насыщения)	Mr (Намагниченность остаточная)	Hc (Коэрцитивная сила)	Tc (Температура Кюри).
BaFe _{11.9} In _{0.1} O ₁₉ (x=0.1)	52.26 emu/g	13.45 emu/g	768.7 Э	695 К
BaFe _{11.7} In _{0.3} O ₁₉ (x=0.3)	51.0 emu/g	7.68 emu/g	486.6 Э	668 К
BaFe _{11.4} In _{0.6} O ₁₉ (x=0.6)	48.28 emu/g	7.95 emu/g	452.0 Э	630 К
BaFe _{11.1} In _{0.9} O ₁₉ (x=0.9)	44.83 emu/g	8.78 emu/g	352.0 Э	590 К
BaFe _{10.8} In _{1.2} O ₁₉ (x=1.2)	38.83 emu/g	3.11 emu/g	139.8 Э	550 К

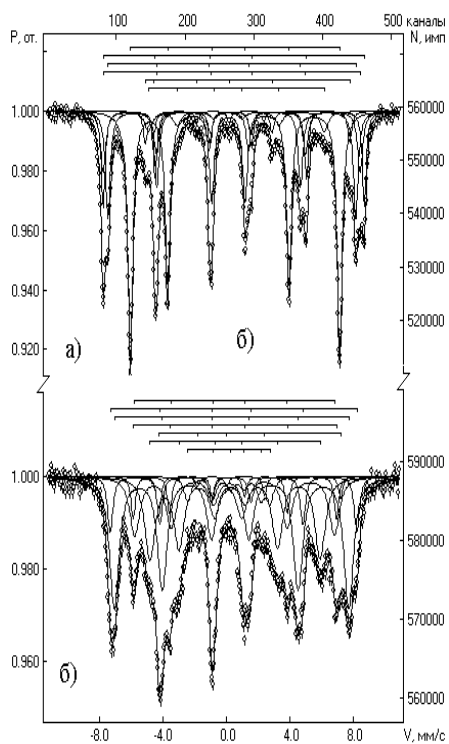


Рис. 2 Мессбауэровские спектры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$:
а – $x = 0,1$; б – $x = 1,0$

На рисунке 2 представлены Мессбауэровские спектры, а в таблице 2 представлены основные параметры, полученные методом Мессбауэровской спектроскопии. Для незамещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на Мессбауэровских спектрах выделены 5 секстетов в соответствии с занимаемыми позициями ионов Fe^{3+} : 12k, 4f1, 4f2, 2a, 2b. Величины магнитных полей на ядрах Fe^{57} занимаемых позиций распределяются как $H^{\text{эфф}}\text{Fe}(4f^2) > H^{\text{эфф}}\text{Fe}(2a) > H^{\text{эфф}}\text{Fe}(4f^1) > H^{\text{эфф}}\text{Fe}(12k) > H^{\text{эфф}}\text{Fe}(2b)$. Для слабодопированных образцов $\text{BaFe}_{11.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{19}$ отмечено появление дополнительного секстета (С6), который обозначен как 12k1 и отнесен к подрешетке 12k. Для более высокой концентрации индия ($x=1$) по-мимо секстета С6 отмечен еще один секстет (С7), который так же приписан октаэдрической координации 12k, что в значительной мере расходится с результатами исследования замещения ионами галлия.

Таблица 2

Образец, вид материала	Подрешетка, компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe^{57} H , кЭ	Площади компонент S , %
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ X=0	C1-12k(Fe^{3+})VI	0,36	0,41	412	50,4
	C2-4f2 (Fe^{3+})VI	0,37	0,17	516	19,2
	C3-4f1(Fe^{3+})IV	0,27	0,20	490	18,3
	C4-2a(Fe^{3+})VI	0,33	0,00	505	7,0
	C5-2b(Fe^{3+})V	0,29	2,21	401	5,1
$\text{BaFe}_{11.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{19}$ X=0,1	C1-12k(Fe^{3+})VI	0,35	0,41	411	46,0
	C2-4f2 (Fe^{3+})VI	0,38	0,18	513	16,3
	C3-4f1(Fe^{3+})IV	0,27	0,19	487	22,4
	C4-2a(Fe^{3+})VI	0,35	0,03	504	5,0
	C5-2b(Fe^{3+})IV	0,26	2,16	401	4,6
	C6-12k'(Fe^{3+})V	0,38	0,51	345	5,7
$\text{BaFe}_{11.0}\text{In}_{1.0}\text{O}_{19}$ X=1,0	C1-12k(Fe^{3+})VI	0,34	0,38	391	16,1
	C2-4f2 (Fe^{3+})VI	0,40	0,11	483	14,6
	C3-4f1 (Fe^{3+})IV	0,30	0,10	459	28,8
	C4-2a(Fe^{3+})VI	0,35	0,32	404	9,4
	C5-2b(Fe^{3+})IV	0,28	2,31	360	3,7
	C6-12k1(Fe^{3+})V	0,34	0,41	335	20,6
	C7-12k''(Fe^{3+})VI	0,41	0,48	164	6,8

[1] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, Л.Д. Зарипова, А.А. Валиуллин, Физика твердого тела, 1997, том 39, № 4, с. 676.

[2] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик*, В.Л. Розенбаум, Физика твердого тела, 1999, том 41, вып. 3, с. 483.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ С УВЕЛИЧЕННЫМ МЕЖСЛОЕВЫМ РАССТОЯНИЕМ

Родина А.А., Япрынцев А.Д.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

anfisarodina@yandex.ru

Слоистые неорганические соединения находят широкое применение в качестве ионообменных материалов, ионных проводников, катализаторов. Интерес к подобным веществам резко усилился после открытия в 2004 году Новоселовым и Геймом графена, представляющего собой одноатомный слой углерода, получаемого путем эксфолиации наиболее известного слоистого материала – графита. Вслед за этим открытием появился целый ряд работ, описывающих эксфолиацию различных слоистых соединений до 2D-кристаллов и их последующую модификацию для получения структур различного состава и свойств. В том числе впервые удалось эксфолировать слоистые двойные гидроксиды (СДГ) и слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) [1]. Общая формула СГ РЗЭ - $Ln_2(OH)_5A \cdot xH_2O$ ($Ln=Y, Nd-Tm, A=Cl^-, NO_3^-$), интерес к подобным соединениям связан с возможностью сочетания различных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания многофункциональных материалов. Внимание к СГ РЗЭ с увеличенным межслоевым расстоянием связано со способностью к эксфолиации, получения коллоидных растворов двумерных кристаллов и дальнейшей возможностью их использования для получения люминесцентных и сенсорных покрытий, а также средств доставки лекарств.

Целью данной работы стало получение слоистых гидроксидов иттрия с увеличенным межслоевым расстоянием.

В начале работы нами были поставлены следующие задачи:

1) Синтез слоистого гидроксонитрата (СГН) иттрия методом гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА и исследование продукта методами РФА, ТГА и РЭМ.

2) Проведение анионообменных реакций между СГН иттрия и водными растворами солей органических кислот ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{17}H_{33}COONa$, $C_{17}H_{35}COONa$, $NH_2C_{11}H_{22}COONa$), анализ продуктов методами РФА и ТГА.

3) Диспергирование продуктов анионного обмена в водных и неводных (толуол, формамид) средах, а также в сверхкритическом CO_2 , анализ продуктов методами РФА, динамического светорассеяния (ДСР).

В ходе работы был синтезирован слоистый гидроксонитрат иттрия, состава $Y_2(OH)_{4,97}(NO_3)_{1,03} \cdot 1,7H_2O$. В результате протекания анионообменных реакций с солями органических кислот $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{17}H_{33}COONa$, $C_{17}H_{35}COONa$ наблюдалось увеличение межплоскостного расстояния d_{basal} от 9 Å (для исходного соединения) до 25 Å, 43.8 Å, 47.7 Å соответственно. Сверхкритическая обработка полученных соединений приводит к дополнительному увеличению (на ~ 20%) межплоскостного расстояния d_{basal} . По данным ДСР, суспензия додецилсульфат-содержащего гидроксида иттрия в формамиде не является стабильной и полностью растворяется за время порядка 1 месяца.

[1] Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Третьяков Ю.Д., Осико В.В. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки. Журн. неорган. химии. 2006. Т.51. №11. С. 1797–1803.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДОВ «МЯГКОЙ ХИМИИ»

Руднев П.О., Гайтко О.М.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

parud17@gmail.com

Сцинтилляционные материалы на основе оксида висмута привлекают внимание исследователей благодаря повышенной термической, химической и радиационной устойчивости [1]. В частности, сложные оксиды висмута $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ демонстрируют высокий световыход и проявляют на порядок лучшее время быстрогодействия, чем многие промышленно используемые сцинтилляторы. Однако их практическое использование ограничено сложностью получения объемных монокристаллов [1]. Решением данной проблемы могло бы стать создание керамики на основе $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, что невозможно без разработки технологии их синтеза в высокодисперсном состоянии. Основные методы получения данных соединений (твердофазные синтез [2], золь-гель [3], глицин-нитратный метод [4]) либо приводят к образованию неоднородных и сильнозагрязненных образцов, либо к формированию крупнокристаллических и сильно агломерированных частиц.

Целью работы стала разработка методик синтеза высокодисперсных порошков сложных оксидов висмута $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ с использованием подходов «мягкой химии». В качестве оптимального метода был выбран гидротермально-микроволновой синтез, обладающий рядом существенных преимуществ: высокой скоростью протекания реакции, возможностью направленного изменения фазового состава, равномерным нагревом всего объема реакционной среды, обеспечивающим фазовую и морфологическую однородность продукта.

Синтезировать $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ в гидротермально-микроволновых условиях в системах $\text{NaOH-Bi(NO}_3)_3\text{-M(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ (M=Al, Ga) из-за высокого энергетического барьера реакции не удалось. Варьирование прекурсоров, состава минерализатора и его концентрации, а также температуры и времени синтеза не привело к формированию целевой фазы. Тем не менее, использование гидротермально-микроволновой обработки позволило получить высокорекреационные осадки, послужившие прекурсорами для синтеза $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$.

В качестве способа получения $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ был выбран метод синтеза в расплаве солей, а в качестве флюса - эвтектическая смесь $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$. Изучено влияние температуры и

продолжительности синтеза на фазовый состав и морфологию продуктов. Для сравнения реакционной способности и выбора оптимальных исходных реагентов в качестве прекурсоров при синтезе $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ кроме аморфных осадков, полученных гидротермально-микроволновым методом, были использованы смеси Bi_2O_3 с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также Bi_2O_3 с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае применения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ получить однофазный образец не удалось. Синтез $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили по трем различным методикам. Было показано, что применение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить однофазный образец $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ уже при температуре отжига 900°C (6 ч.), независимо от способа синтеза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако, наилучшие результаты были получены с использованием высокореакционных аморфных осадков. Однофазные галлат и алюминат висмута с субмикронным размером частиц были синтезированы при температуре 900°C в течение 1 ч., что существенно выгоднее по температуре и времени, чем ранее известные методики.

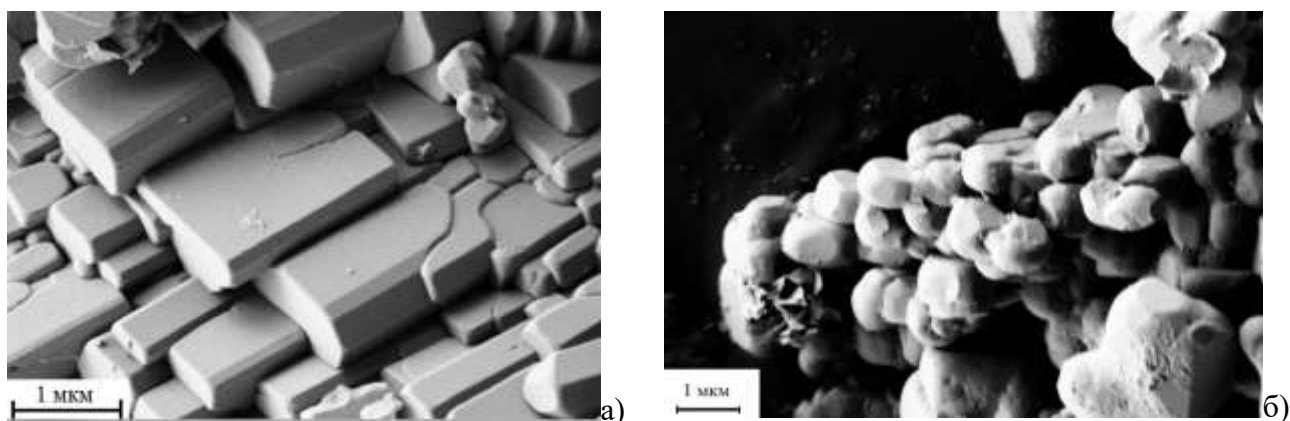


Рис.1. Микрофотографии $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (а) и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (б), синтезированных с использованием флюса $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ при температуре 900°C в течение 6 часов.

Таким образом, нами разработаны способы синтеза сложных оксидов висмута $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$. Синтезированы субмикронные порошки $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, и проведена первичная аттестация их сцинтилляционных характеристик.

- [1] Volkov V. V., Egorysheva A. V. Photoluminescence in fast-response $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ oxide scintillators // *Opt. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 273–277.
- [2] MacKenzie K.J.D., Dougherty T., Barrel J. The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28, № 2. P. 499–504.
- [3] Zhang X.Y. et al. Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ Powders // *Adv. Mater. Res.* 2012. Vol. 624. P. 34–37.
- [4] Larose S. Synthesis and electrical properties of dense $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ // *J Solid State Electrochem.* (2006) 10: 488–498

ВЛИЯНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ МЕЖФАЗНОЙ КОНВЕКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ КАПЕЛЬ

Русинова З.Р.

Кафедра машин и аппаратов химической промышленности ХТИ УрФУ

z.gilvanova@yandex.ru

Явления переноса через сферическую границу раздела имеют большое значение для различных процессов химической технологии, таких как конденсация, абсорбция, жидкостная экстракция. В большинстве случаев перед инженерами стоит задача разделить фазы, извлечь нужные компоненты, чтобы получить требуемые концентрации или качество определенного продукта [1].

При осуществлении массопереноса поверхностно-активного растворенного компонента между дисперсной и сплошной фазами межфазное натяжение становится зависимым от концентрации этого компонента в приграничной области. В случае если концентрация переносимого вещества распределена неравномерно вдоль межфазной границы, на межфазной поверхности возникают градиенты концентраций, которые приводят к появлению градиентов межфазного натяжения. В свою очередь, градиенты межфазного натяжения приводят к возникновению межфазного явления, которое называется конвекцией Марангони или самопроизвольной межфазной конвекцией. Известно, что при возникновении самопроизвольной межфазной конвекции происходит значительное повышение коэффициентов массопереноса [2].

Возникающая межфазная неустойчивость проявляется в сильной зависимости между концентрационным полем и полем скоростей. В отсутствие переносимого компонента, либо при переносе компонента, не обладающего поверхностно-активными свойствами, в движущейся капле в течение короткого промежутка от начала движения развиваются тороидальные циркуляции. Эти циркуляции способствуют движению капли, снижая коэффициент сопротивления её движению, по сравнению с твердой сферой [3, 4]. В свою очередь, при переносе поверхностно-активного вещества между каплей и средой, в которой движется капля, вблизи поверхности раздела фаз развиваются конвективные течения, которые нарушают структуру тороидальных циркуляций внутри капли и повышают коэффициент сопротивления. Таким образом, скорость капли заметно снижается. На рисунке 1



Рис. 1. Мгновенные скорости всплытия капель бутилацетата в воде для различных начальных концентраций уксусной кислоты (диаметр капли 2,2 мм)

представлены мгновенные скорости всплытия капель бутилацетата в воде как функции от времени для различных концентраций переносимого компонента (уксусная кислота).

В работе представлены результаты изучения мгновенных скоростей всплытия капель и кинетики массопереноса для системы бутилацетат – уксусная кислота – вода, в которой проявляется межфазная неустойчивость. Результаты измерения кинетики массопереноса и скоростей движения капель были связаны между собой через время контакта фаз. По этим данным определены диапазоны концентраций, при которых происходит начало и затухание конвекции Марангони.

- [1] Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1. – М.: Химия, 1995.
- [2] Henschke M.. Mass-transfer enhancement in single-drop extraction experiments // AIChE Journal.1999. V. 45. № 10. P. 2079–2086.
- [3] Броунштейн, Б.И. Физико-химические основы жидкостной экстракции. – М.: Химия, 1966.
- [4] Русинова З.Р. Особенности поведения одиночных капель в жидких экстракционных системах // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 2 (56). С. 102-106.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Садовников А.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана и материалы на его основе широко используются в качестве фотокатализаторов при очистке воды и воздуха от различных загрязнений, а также в составе фотоэлектрохимических преобразователей (ФЭХП) солнечной энергии, отличающихся от аналогичных устройств на основе кремниевых полупроводниковых материалов низкой стоимостью и относительной простотой изготовления. Необходимо подчеркнуть, что функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием поверхности. В настоящий момент в мире существует проблема, связанная с утилизацией озона, который используется в качестве высокоэффективного газообразного окислителя во многих промышленных процессах. Так в работе Охтани [1] описан процесс фотокаталитического разложения озона на диоксиде титана при облучении УФ светом и без него, показана установка для изучения данной реакции.

Цель данной работы – конструирование установки по исследованию фотокатализаторов в реакции разложения озона. Исследование полученных порошков нанокристаллического фторсодержащего диоксида титана в данной реакции. Для синтеза фторсодержащего диоксида титана использовали, в том числе, методы гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработок [2]. Анализ состава, структуры и морфологии полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), рентгено-спектрального микроанализа, термического анализа.

Показано, что использование методов мягкой химии, в частности, гидротермально-микроволновой обработки позволяет получить нанокристаллический диоксид титана, обладающий фотокаталитической активностью в реакции разложения озона под действием УФ облучения (лампа – Vilber Lourmat VL-215.C, λ – 254 нм, мощность лампы – 2×15 Вт).

[1] *Bunsho Ohtani, Shi-Wei Zhang, Sei-ichi Nishimoto and Tsutomu Kagiya*, Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium(IV) oxide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88(7), 1049-1053.

[2] *A.A. Sadovnikov, A.E. Baranchikov, Y.V. Zubavichus, O.S. Ivanova, V.Y. Murzin, V.V. Kozik, V.K. Ivanov*, Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2015, 303-304, 36-43.

ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $A_2B_2O_7$ ($A = La, Gd$; $B = Zr, Hf$) И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

saharoff05@mail.ru

Одним из важных направлений современной неорганической химии является разработка технологии получения нанодисперсных оксидных порошков, в частности, со структурой пирохлора. В ряду соединений со структурой пирохлора можно выделить цирконаты и гафнаты лантана и гадолиния, обладающие оптимальным набором физико-химических свойств (высокая температура плавления, низкая теплопроводность, фазовая стабильность) [1]. Цирконаты лантаноидов с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$, имеющие кубическую кристаллическую решётку со структурным типом пирохлора, а также твёрдые растворы на их основе, благодаря особенностям своего строения, химической инертности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления (преимущественно $>2000^\circ\text{C}$) являются перспективными соединениями для получения термостойкой оксидной керамики, защитных покрытий, а также создания оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов. При этом получение оксидов более сложного состава (например, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$) позволяет варьировать целевые свойства в более широком диапазоне, гликоль-цитратный синтез выделяется рядом таких преимуществ, как простота, возможность масштабирования, использование простых коммерчески доступных реактивов [2]. Таким образом, целью работы является изучение процесса гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава $A_2B_2O_7$ ($A = La, Gd$; $B = Zr, Hf$) и получение керамических материалов на их основе методом гибридного искрового плазменного спекания.

В качестве реактивов использовались нитраты цирконила, лантана, гадолиния, аммония, лимонная кислота и этиленгликоль. Реакционные системы с различными концентрациями реагентов упаривались до вязкого состояния при температуре 120°C , а при дальнейшем нагреве до 300°C инициировалась экзотермическая окислительно-восстановительная реакция с образованием целевых оксидов, охарактеризованных далее методами синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и растровой

электронной микроскопии. При термообработке полученных нанокристаллических порошков в различных условиях изучен процесс укрупнения частиц. После этого нанопорошки состава $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ подвергались гибриднему искровому плазменному спеканию при 1600°C . В результате были изготовлены керамические образцы, обладающие плотностью от 5,6 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) до 6,4 г/см³ ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Методом дилатометрии для полученных материалов были определены зависимости термического коэффициента линейного расширения, термическое поведение изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа. С применением растровой электронной микроскопии показано влияние химического состава на структуру сформированных керамических образцов.

[1] Sevast'yanov V.G. et al. Synthesis of finely dispersed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Oxides // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23, № 1. P. 17–18.

[2] Simonenko N.P. et al. Glycol-citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60, № 12. P. 1452–1458.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА [[Cp₂Zr)₂B₅H₁₁]]

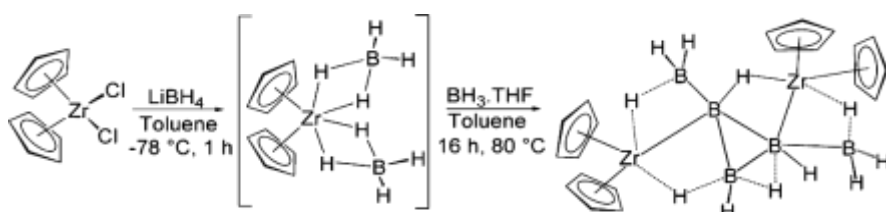
Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия.

goovee@yadex.ru

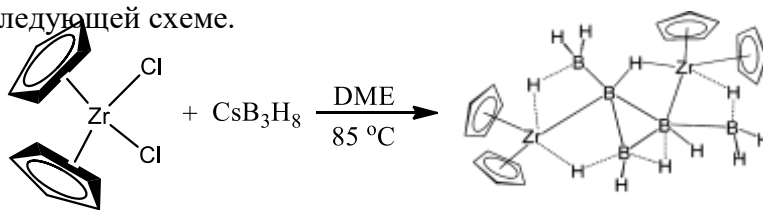
Химия комплексов металлоборанов представляет интересное и развивающееся направление в химии из-за структурных и реакционных особенностей комплексов.[1,2] За исключением тетрагидроборатных комплексов[3,4], известно достаточно небольшое количество металлоборанов, содержащих переходные металлы 4 группы. Таким образом, разработка эффективных методик по синтезу новых металлоборанов является актуальной.

В литературе [5] описана методика получения данного комплекса в 2 стадии.



На первой стадии синтезировался комплекс с участием борогидрида, который нужно было выделить. И в дальнейшем произвести пиролиз с добавлением боранового комплекса тетрагидрофурана. Данная методика не отличается удобством и в ней необходимо работать с высокотоксичными и взрывоопасными веществами.

В нашей лаборатории была предложена собственная методика синтеза данного комплекса и заключалась она в прямом взаимодействии $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ с $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, отличается от представленной в литературе простотой проведения и более высокими выходами. Протекает по следующей схеме.



*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 16-33-00714 мол_а,
16-29-01093 офу_м, № 16-33-60182 мол_а_дк.*

- [1] Hildebrandt S.J., Gaines D.F., Calabrese J.C. Low-temperature crystal and molecular structure of tricarbonyl[octahydrotriborato(1-)]manganese, $(\text{CO})_3\text{MnB}_3\text{H}_8$ // *Inorg. Chem.* 1978. T. 17, № 4. С. 790–794.
- [2] Bykov а. Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. The chemistry of the octahydrotriborate anion $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. T. 59, № 13. С. 1539–1555.
- [3] Jensen J. а и др. Titanium, Zirconium, and Hafnium Tetrahydroborates as «Tailored» CVD Precursors for Metal Diboride Thin Films // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. T. 110. С. 1643–1644.
- [4] Haaland A. и др. Molecular Structures of Two Metal Tetrakis(tetrahydroborates), $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ and $\text{U}(\text{BH}_4)_4$: Equilibrium Conformations and Barriers to Internal Rotation of the Triply Bridging BH_4 Groups // *Inorg. Chem.* 2002. T. 41, № 25. С. 6646–6655.
- [5] Roy D.K. и др. Novel neutral zirconaborane $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$: An arachno- B_3H_9 analogue ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) // *Organometallics.* 2015. T. 34, № 5. С. 908–912.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ПРИ СОЗДАНИИ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹, Воронов В.А.^{2,3}, Ким В.П.³, Ткачёв С.В.³,
Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹*

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

³ООО "АкКо Лаб", Москва, Россия

n_simonenko@mail.ru

Как известно, сегодня на фоне активного развития промышленности всё чаще возникает потребность в постоянном мониторинге состава газовой атмосферы, в частности контролировать концентрацию кислорода. При этом актуальной задачей является разработка удобных и универсальных способов формирования чувствительных компонентов газовых сенсоров. Современные исследования в данной области свидетельствуют, что в качестве наиболее перспективных выделяются тонкоплёночные наноматериалы, формируемые с применением растворов гидролитически активных гетеролигандных прекурсоров [1-4] и приёмов струйной печати высокого разрешения (Ink Print технология). Т.о. целью данной работы являлось изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов циркония и титана в качестве прекурсоров и формирование на их основе тонкоплёночных газочувствительных наноструктур состава 10%ZrO₂-TiO₂ с помощью струйной печати высокого разрешения.

Синтез гетеролигандных комплексов циркония и титана осуществлялся путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов ацетилацетоната циркония на алкоксильные фрагменты с последующим добавлением к полученному раствору необходимого количества тетрабутоксититана. Данный процесс контролировался методами электронной (УФ-) и ИК-спектроскопии. Реологические свойства сформированных чернил изучались методом ротационной вискозиметрии, после чего они наносились в виде тонкой плёнки на поверхность Al₂O₃-датчика с встречно-штыревыми платиновыми электродами и микронагревателем с применением струйной печати высокого разрешения. Далее в объёме плёнки за счёт влаги воздуха инициировались процессы гидролиза и поликонденсации, а при

последующей ступенчатой термообработке формировалась тонкая плёнка ксерогеля, а далее – нанокристаллического оксида состава $10\%ZrO_2-TiO_2$. Микроструктура покрытия изучалась с помощью растровой электронной микроскопии, а кристаллическая структура – методом рентгенофазового анализа. В ходе исследования изучены хемосенсорные свойства полученного тонкоплёночного материала и показана его высокая чувствительность к кислороду.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-29-01213.

- [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 N.P.* Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium Aluminum Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 667.
- [3] *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.
- [4] *Simonenko N.P.* Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1505.

ГИБРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ SiO₂

Сипягина Н.А.

ИФАВ РАН, г. Черноголовка, Россия

dolmatin_89@mail.ru

Аэрогели (АГ) – это твердые мезопористые материалы, обладающие крайне высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью, очень низкой плотностью и низкой теплопроводностью.

Гибридными называют аэрогели, состоящие, как правило, из двух различных взаимопроникающих, но химически несвязанных матриц. Мы синтезировали аэрогели с принципиально новым типом матрицы, в которой органические и неорганические фрагменты были бы связаны в единую полимерную структуру. Основа подхода проиллюстрирована на примере производных дифтормалоновой кислоты (Схема 1):

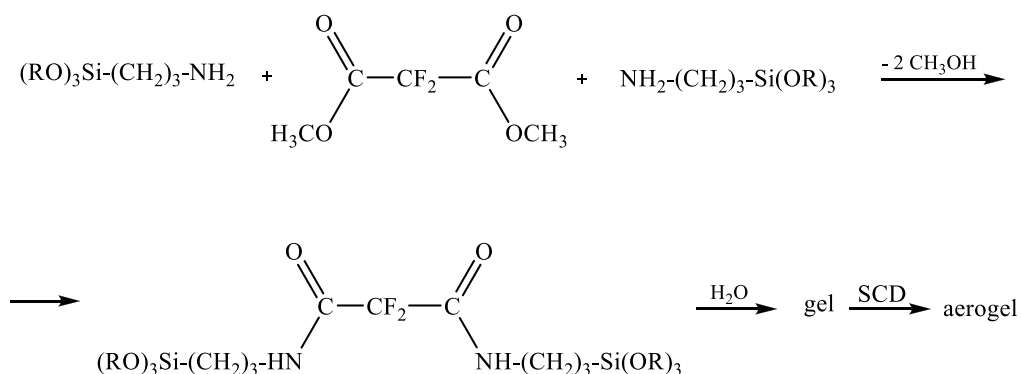


Схема 1

Ранее подобный тип аэрогелевой матрицы в литературе не был описан. Подобным образом нами были синтезированы аэрогели, содержащие в своем составе гексафторадипиновую, малеиновую и тетрафторбензойную кислоты, изучены их текстурные характеристики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 14-13-01150
и РФФИ, проект 16-29-10736.*

ОСОБЕННОСТИ ОДНОВРЕМЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ В СТРУКТУРУ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*Слепцова А.Е.¹, Трусов Л.А.¹, Горбачёв Е.А.¹, Митрофанова Е.С.¹, Росляков И.В.¹,
Лебедев В.А.¹, Гориунов Б.П.²*

¹Факультет наук о материалах МГУ

²Лаборатория терагерцовой спектроскопии МФТИ, Долгопрудный, Россия

sleptsovaanastasia@gmail.com

Магнитотвёрдые ферриты (гексаферриты М-типа) уже несколько десятков лет широко используются в различных областях промышленности в качестве материалов для моторов, магнитной записи информации и фильтров электромагнитного излучения. Однако невысокие намагниченность и коэрцитивная силы ограничивают их применение в современных материалах для изготовления магнитов. В то же время, благодаря своим диэлектрическим свойствам, термической и химической стабильности и низкой стоимости гексаферриты могут иметь ряд важных нишевых применений, особенно в области наноматериалов, но для этого необходимо существенное улучшение их магнитных характеристик. До недавних пор единственным известным оксидным соединением с коэрцитивной силой выше 20 кЭ являлся метастабильный оксид $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, но его практическое применение ограничено высокой сложностью его получения. В настоящей работе мы демонстрируем простой метод получения материалов на основе замещенного алюминием гексаферрита стронция, обладающего рекордными значениями коэрцитивной силы.

Методом самовозгорания цитратно-нитратного расплава была получены две серии пористых прекурсоров с составами $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 2 - 6$). Показано, что наличие пористой структуры существенно ограничивает диффузию и позволяет получать однодоменные частицы гексаферрита даже при температуре 1200°C. Следствием такого высокотемпературного отжига является получение однофазных и малодефектных магнитных частиц. Замещение ионов железа алюминием приводит к падению намагниченности (M_s), но также обуславливает резкий рост коэрцитивной силы (H_c). Установлено, что одновременное замещение стронция на кальций вызывает дальнейший рост коэрцитивной силы, которая достигает рекордных для ферритов значений до 36 кЭ (при $x = 5.5$). Также путём

ориентирования частиц магнитным полем были получены анизотропные композиты, имеющие прямоугольные петли гистерезиса с коэрцитивной силой до 41 кЭ.

Методом дифракции синхротронного излучения были установлены структурные предпосылки для увеличения константы магнитокристаллической анизотропии, которая определяет значения коэрцитивной силы. Показано, что внедрение кальция приводит к дополнительному сокращению длин связей между атомами железа в позиции 2b с атомами кислорода (тригонально-бипирамидальная позиция).

При степени замещения $x = 4$ образцы обладают коэрцитивной силой до 21.3 кЭ, что выше, чем H_c для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при той же намагниченности 15 эме/г. При $x = 5.5$ коэрцитивная сила достигает значения 36 кЭ при намагниченности насыщения 6.5 эме/г. Кроме того, высокое поле анизотропии материала обуславливает рекордные значения частоты ферромагнитного резонанса в интервале 180 – 240 ГГц (при $x = 4 - 5$).

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

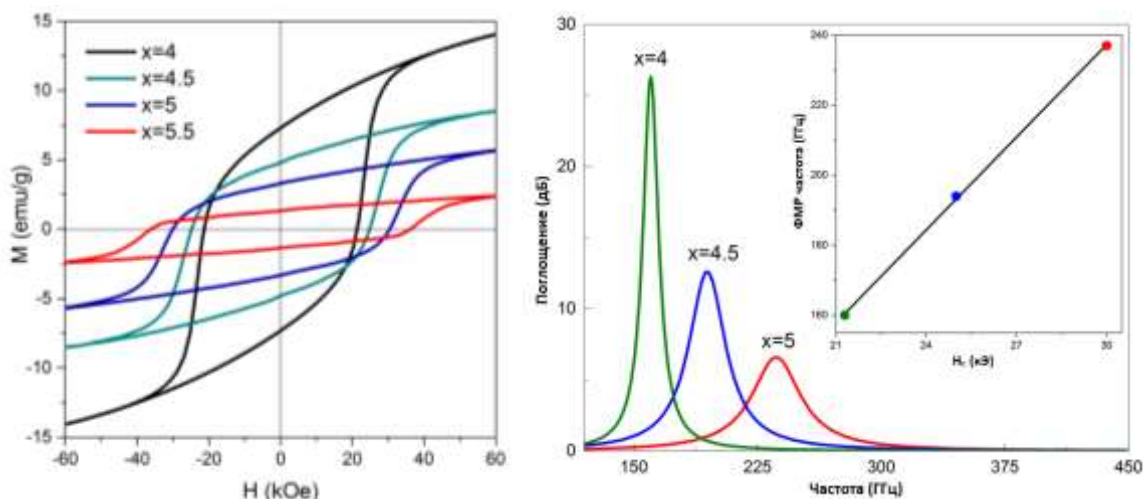


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса для порошков $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (слева) и спектры поглощения гигагерцового излучения (справа).

МАТЕРИАЛЫ СОСТАВА $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ.

Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Кецко В.А.

Центр коллективного пользования физическими методами исследования
веществ и материалов ИОНХ РАН

smirnova_macha1989@mail.ru

Создание пленок ферритов на полупроводниковых подложках является актуальным направлением современного материаловедения. Комбинация полупроводниковых активных компонентов и пассивных элементов на основе пленок ферритов позволит создавать устройства с характеристиками, недоступными современной микроэлектронике. Среди ферритов одним из наиболее перспективным является материал состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$, сочетающий магнитные (температура Кюри $t_K = 180^{\circ}C$) и полупроводниковые (ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.9$ эВ) характеристики [1].

Однако пленки $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ микроэлектронного качества до сих пор не получены. Это вызвано тем, что в процессе кристаллизации $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$, при высоких температурах происходят взаимодействия между компонентами гетероструктур, а также наблюдаются процессы диффузии на межфазной границе. При этом исследования показали, что для получения качественных пленочных гетероструктур особое внимание необходимо также уделять гомогенности и унимодальности исходных порошкообразных материалов [1].

В связи с этим в настоящей работе особое внимание уделяется разработке способа получения гомогенных порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с унимодальным распределением частиц по размерам и пониженной температурой кристаллизации. Для реализации поставленной цели был выбран метод сжигания геля с использованием глицина либо смесей на его основе [1-3]

Основные особенности начальных стадий формирования порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ удалось выявить с помощью ИК-спектральных исследований исходных реагентов и приготовленных на их основе гелей. Согласно полученным данным образование полимерной структуры гелей происходит главным образом за счет формирования разветвленной системы водородных связей с участием NH_3^+ , COO^- , NO_3^- -групп и молекул воды. При этом глицин во многом способствует этому процессу, выполняя роль бидентатного

лиганда. Эти особенности структуры гелеобразных прекурсоров определяют гомогенность конечного продукта [3].

Исходя из результатов ТГ, на примере геля с глицином, показано, что возгоранию образца предшествуют процессы частичного восстановления-окисления катионов железа ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) с участием некоторого количества образующегося аммиака и кислорода. Это предположение подтверждено результатами ТГА-ДСК данного гелеобразного образца в потоке аргона, а также геля, не содержащего катионы Fe^{3+} , который был получен при синтезе порошка MgAl_2O_4 . Также на основе результатов ДСК была предложена методика расчета температуры горения гелей и термических параметров этого процесса [2].

Данные о формировании структуры гелей, особенностях их термического поведения, а также результаты физико-химического анализа полученных порошков (РФА, РЭМ, элементный C,N,H – анализ, вибрационная магнитометрия, дифракционная нейтронография), позволили разработать способ получения гомогенных, поликристаллических материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам, обладающий магнитными свойствами. Для кристаллизации исследуемого материала использовалась термическая обработка при 700°C . На основе проведенных исследований предложена методика создания поликристаллических пленок состава $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ подложках Si с барьерными слоями SiO_2

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00933 и 16-29-05204) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (конкурс “Умник 15–10”, договор № 8555ГУ/2015).

[1] *Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А.* Оксидные магнитные полупроводники: покрытия и пленки // *Успехи химии*. 2012. № 5. С.458.

[2] *Глезер А.М.* Нанокристаллы, закаленные из расплава – М.: Физматлит. 2011.

[3] *Береснев Э.Н., Смирнова М.Н., Гоева Л.В. и др.* Исследование процесса разложения геля и образования порошка $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ // *ЖНХ*. 2016. Т. 60. № 8. С. 1078.

[4] *Смирнова М. Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др.* Особенности образования гелей при синтезе $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ глицин-нитратным методом // *ЖНХ*. 2016. Т. 61. № 10. С. 1354.

НАНОЧАСТИЦЫ Ru В КАТАЛИЗЕ СИНТЕЗА АММИАКА

Смирнова Н.С.¹, Иост К.Н.², Зубавичус Я.В.³

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

²ИППУ СО РАН, Омск, Россия

³НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

everinflame@gmail.com

В настоящее время аммиак в промышленных масштабах получают связыванием атмосферного азота при высоких температурах и давлениях (620-820 К, 20-30 МПа) на железных катализаторах. Вместе с тем, новые нанесенные катализаторы на основе рутения и щелочных и/или щелочноземельных металлов обеспечивают высокий выход NH_3 при более мягких условиях (520-720 К, 9 МПа) [1].

Приготовление рутениевых катализаторов синтеза аммиака является сложным многоступенчатым процессом. Активность образцов зависит от дисперсности активного компонента, природы элемента-промотора, типа предшественника и процессов, протекающих на каждой стадии синтеза катализатора. Изучение этих превращений необходимо для последующей оптимизации приготовления катализаторов.

Целью данной работы является выяснение структурных изменений и определение активных фаз в системе Ru-Rb/углеродный носитель (Сибунит) на различных этапах приготовления катализатора. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР), РФА СИ и XAFS-спектроскопии изучены катализаторы Ru-Rb/Сибунит на разных этапах синтеза.

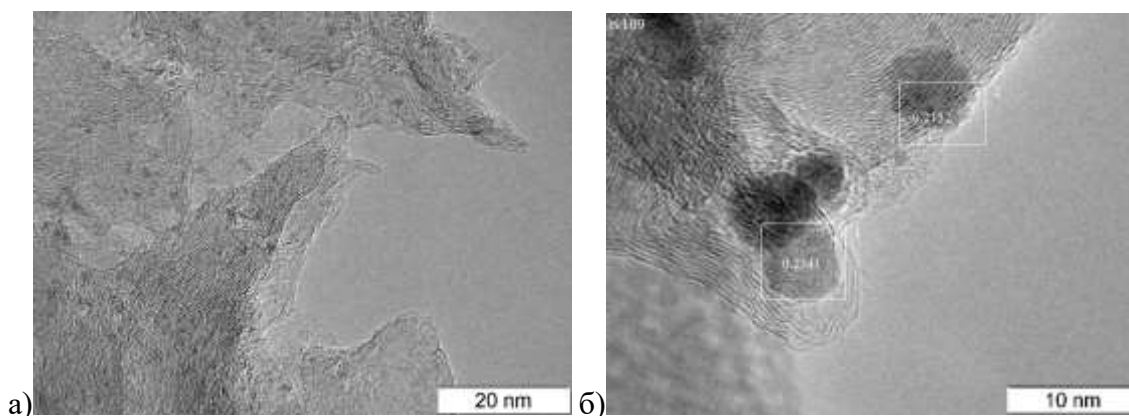


Рис. 1. Данные ПЭМ для 4%Ru/Сибунит: а) после сушки б) после восстановления в H_2 .

Образцы были приготовлены пропиткой Сибунита раствором комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_m\text{Cl}_n](\text{OH})_p$ ($m = 5-6$, $n = 0-1$, $p = 1-2$) с последующим восстановлением (450°C , 4 ч, H_2). Затем катализаторы пропитывали раствором RbNO_2 , после чего прокаливали в Ar (350°C , 2 ч) и восстанавливали в токе H_2 (350°C , 2 ч).

Данные ПЭМВР показали, что в свежеприготовленном нанесенном катализаторе активный компонент присутствует в виде очень мелких (0.8-1.2 нм) кластеров оксида рутения RuO_2 , равномерно распределенных по поверхности носителя (рис. 1а). После восстановления при 450°C 4 ч в токе H_2 (рис. 1б) значительно возрастает разброс частиц по размеру (от 1 до 12 нм), а активный компонент представлен частицами металла и оксида рутения. После введения рубидия средний размер частиц Ru практически не изменяется, при этом на снимках ПЭМ обнаруживаются только округлые контрастные частицы, соответствующие металлическому рутению. Фаза соединений рубидия не обнаружена.

По данным РФА СИ для рутениевых катализаторов, активный компонент присутствует в виде наночастиц металлического рутения, о чем свидетельствует наличие пиков Ru (101) и Ru (110). Для Rb -содержащих образцов обнаружены пики низкой интенсивности, которые могут быть идентифицированы как RbOH , остальные - как пики Rb_2O_3 либо RbNO_2 . Для всех образцов с рубидием наблюдается изменение текстуры носителя, что проявляется в уменьшении интенсивности пика Сибунита (004) и обусловлено увеличением степени разупорядочения или интеркалированием части промотора в межслоевое пространство носителя.

Проведенные исследования показали, что рутений в катализаторе находится главным образом в металлическом состоянии, тогда как рубидий присутствует в виде RbOH или Rb_2O_3 , а также в виде интеркалированных в Сибунит кластеров. Согласно результатам физических методов, компоненты катализатора располагаются отдельно друг от друга и не образуют совместных соединений.

[1] *Liu H. Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice.* – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2013.

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$

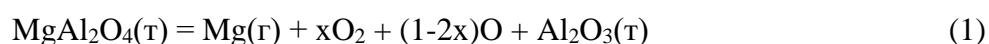
Сморчков К.Г.

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

Kirillsmorchkov1304@gmail.com

Интерес к системе Al_2O_3 - MgO , в значительной степени обусловлен образованием смешанного оксида – магниево-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$. Этот материал имеет кубическую кристаллическую решетку и с превосходными химическими, термическими, диэлектрическими, механическими и оптическими свойствами. Эти свойства делают магниево-алюминиевую шпинель незаменимым материалом для оптически прозрачного для видимого и частично для ИК-излучения материала, что обеспечивает его применимость в качестве термостойкого бронестекла, куполов, огнеупорных материалов. Благодаря химической инертности и низкому коэффициенту термического расширения, керамические материалы из $MgAl_2O_4$ могут использоваться как матрицы для нанесения катализаторов. Получение и эксплуатация материалов на основе магниево-алюминиевой шпинели связаны с относительно высокими температурами (1600-2000⁰C), при которых летучесть MgO достигает огромных значений, что может привести к изменению состава и свойств получаемой керамики. Для прогнозирования поведения материала и разработки методов синтеза важно знание термодинамики парообразования в системе. С целью дополнения известных данных по термодинамике парообразования в системе Al_2O_3 - MgO , было выполнено настоящее исследование эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы. В качестве реагентов использовали MgO и Al_2O_3 марки осч фирмы (Merck).

Синтез $MgAl_2O_4$ производили в платиновых тиглях на воздухе при температуре 1373 К в течении 40 ч. Были получены образцы различных составов, принадлежащие гетерогенным областям [$MgO + MgAl_2O_4$] и [$MgAl_2O_4 + Al_2O_3$] и индивидуальная фаза шпинели $MgAl_2O_4$. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы был исследован процесс парообразования образцов гетерогенных составов [$MgAl_2O_4 + Al_2O_3$] при 1850-2100К, процесс парообразования которых может представлен следующей реакцией



Полученные экспериментальные данные и конгруэнтный характер парообразования оксида магния позволили найти энтальпию реакции $\Delta H_{\text{оТ}} = 723.54 \pm 39.26$ кДж/моль и стандартную энтальпию образования MgAl_2O_4 из оксида магния и алюминия $\Delta_f H^{298} = -2301.61 \pm 11.00$ кДж/моль.

Найденные термодинамические характеристики дали возможность рассчитать давление кислорода необходимое для синтеза или высокотемпературной обработки керамических материалов на основе шпинели для предотвращения перехода в газовую фазу MgO и сохранения состава.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО ТИТАНАТА ЛИТИЯ

Соболев А.Н., Стенина И.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

sashas1997@yandex.ru

Одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов представляется титанат лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В то же время величины его литиевой и электронной проводимости сравнительно низки, что существенно ограничивает его практическое применение. Одним из методов увеличения ионной подвижности является гетеровалентное допирование. Целью данной работы являлся синтез допированных титанатов лития состава $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.2$) и исследование их электрохимических характеристик.

Титанаты $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ получали золь-гель методом при 800°C . Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей микроскопии, импедансной, ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии. Для материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ параметры решетки уменьшаются с ростом степени допирования и практически не изменяются для железосодержащих образцов. При допировании катионы железа занимают как тетраэдрические 8a, так и октаэдрические позиции 16d. С привлечением данных анализа структуры методом Ритвельда и данных мессбауэровской спектроскопии показано, что заселенность железом октаэдрических пустот оказывается примерно вдвое выше, чем тетраэдрических. После циклирования образца заселенность ионами Fe^{3+} октаэдрических позиций повышается. Согласно данным импедансной спектроскопии проводимость недопированного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ выше, чем таковая для допированных материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$. При этом наблюдается тенденция к уменьшению проводимости с ростом степени замещения.

При электрохимическом тестировании полученных материалов разрядная емкость $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ уменьшается при увеличении степени допирования и практически не зависит от x для $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$. Для материалов, допированных хромом, наблюдается большее уменьшение емкости в ходе циклирования на больших токах, чем для $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$. При циклировании в диапазоне потенциалов 0.01-3 В величина электрохимической емкости

допированных железом образцов при высоких плотностях тока существенно превышает таковую для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, возвращаясь почти к исходному значению при возвращении к низким плотностям тока. Причем после такого циклирования емкость $\text{Li}_{4.2}\text{Ti}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{12}$ повышается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №14-13-01388).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЙОДА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРОВСКИТА MAPbI_3

Степанов Н.М., Петров А.А.

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

stepnikmih@yandex.ru

В настоящее время для производства электроэнергии человечество по-прежнему использует в основном невозобновляемые источники энергии – нефть, уголь и газ. В то же время энергия солнца представляет собой практически не истощаемый источник энергии, а преобразование солнечного света в электричество является наиболее перспективной отраслью энергетики. Существуют несколько типов солнечных батарей, из которых самыми быстроразвивающимися являются батареи на основе гибридного органо-неорганического перовскита, эффективность которых с момента их создания всего за несколько лет достигла значений более 22%. В данной работе проведено исследование кристаллизации пленок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, а также влияние йода на процесс кристаллизации.

Было обнаружено, что металлический свинец способен конвертироваться в перовскит в растворе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в изопропанол. Для определения окислителя $\text{Pb}(0)$ был проведён эксперимент по барботированию раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в изопропанол аргоном с целью вытеснения растворенного кислорода. После барботажа окисления не наблюдалось. Таким образом, окислителем предположительно является кислород, растворенный в изопропанол.

Для изучения влияния концентрации молекулярного йода на процесс кристаллизации, была проведена серия экспериментов по конверсии металлических плёнок свинца в перовскит. Было обнаружено, что по достижении концентрации йода более 1/3 от концентрации иодида метиламмония образование фазы перовскита замедляется, а при эквимольной концентрации йода не наблюдается образование перовскита даже при выдерживании плёнки свинца в растворе в течение 40 минут. Таким образом, при введении больших количеств I_2 наблюдается ингибирование реакции, что вызвано, вероятно, образованием полийодидного аниона и связыванием иона Γ в неактивную форму. Аналогичный эксперимент с пленкой иодида свинца (II) также показал отсутствие образования фазы перовскита.

Также была исследована кристаллизация перовскита антисольвентным методом в присутствии I_2 из апротонных растворителей (диметилсульфоксид и диметилформамид) и

кристаллизация перовскита той же методикой с добавлением I_2 в антисольвент. Было обнаружено, что йод воздействует на аддукт перовскита с растворителем, приводя к росту кристаллитов с новой морфологией. На подложке преимущественно наблюдались вискеры и кристаллы квадратной формы, тогда как пленки, полученные таким же методом, но без добавления йода имели сплошную поверхность, образованную зернами перовскита. Исследование влияния паров йода на пленки перовскита и аддукта перовскита с диметилформамидом показало, что пары действуют аналогично йоду, растворенному в антисольвенте, но со значительно большей скоростью.

СТАБИЛЬНЫЕ ЗОЛИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Теплоногова М.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки материального сырья
ИОНХ РАН

m.teplonogova@gmail.com

Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) обладает антиоксидантными свойствами и низкой токсичностью, поэтому материалы на его основе перспективны для биомедицинских приложений. В этой области удобно использовать покрытия на основе CeO_2 , а также золи диоксида церия, свойства которых определяются методом синтеза, в частности, используемыми прекурсорами и стабилизаторами. Свойства зольей CeO_2 (величина pH, размер частиц), в свою очередь, определяет область их практического применения.

Целью работы является разработка методов получения стабильных зольей диоксида церия с заданным составом для различных биологических приложений. В работе были поставлены следующие задачи: 1) синтез зольей НДЦ в водной и неводной средах; 2) получение пленок с использованием синтезированных зольей для биологических применений; 3) определение состава промежуточных продуктов синтеза зольей НДЦ.

В ходе работы были синтезированы цитрат-стабилизированные водные золи НДЦ, а также золи НДЦ, не содержащие органических стабилизаторов. Впервые был получен золь CeO_2 в диметилформамиде. Золи были получены с использованием термогидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, а также с помощью осаждения лимонной кислотой из растворов солей трехвалентного церия. Дополнительно проводили осаждение из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ трибромфенолом. Для получения покрытий НДЦ на поверхности покровных стекол на них наносили по 50 мкл различных зольей и высушивали в течение 15 мин при $t = 60^\circ\text{C}$, затем отжигали при $t = 450^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Размер частиц в полученных золях в зависимости от метода синтеза составил 1.5-3 нм, гидродинамический диаметр – 6-14 нм. Установлены условия получения пленок, не разрушающихся при контакте с водой. Толщина пленок CeO_2 на покровных стеклах, определенная интерферометрически, составила ~80 нм. Установлено, что пленки CeO_2 можно использовать в качестве УФ-фильтров. Полученные нами лабораторные образцы пленок CeO_2

были исследованы в качестве подложек для пролиферации мезенхимальных стволовых клеток человека в Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН. Было показано, что использование в качестве подложки пленки диоксида церия, полученной из цитрат-стабилизированного золя, способствует росту клеток. Продукт, полученный осаждением лимонной кислотой из водного раствора Ce^{3+} , является аморфным.

ГИБРИДНЫЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННО-СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ

Тихонов А.Ю., Мясников С.К., Кулов Н.Н.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

andrey-tih@mail.ru

В химической технологии все большее распространение в последнее время получают гибридные (в том числе совмещенные) процессы. Совмещение разных процессов разделения смесей или очистки веществ позволяет сократить время процесса, упростить технологическую схему за счет уменьшения количества оборудования, снизить капитальные и энергетические затраты.

Основной целью работы является разработка и исследование кристаллизационно-сорбционного процесса очистки воды от ионов тяжелых металлов и солей жесткости. Этот процесс позволяет использовать добавки, активированные физическими и химическими методами, которые служат активными центрами сорбции и/или кристаллизации и обеспечивают необходимую скорость и глубину очистки.

В качестве добавок были выбраны алюмосиликатные глины (бентонитовая и каолиновая), так как они обладают хорошей сорбционной способностью и низкой себестоимостью, и кристаллические затравки осаждаемых солей жесткости.

Для полного описания нового процесса необходимо детальное изучение каждой из его стадий в отдельности, а именно: определение механизма сорбции, влияние ультразвукового воздействия на добавки сорбентов и затравок для осаждения солей, влияние щелочной обработки глинистых сорбентов, возможность утилизации полученного шлама, определение скоростей нуклеации и кристаллизации осаждаемых соединений.

Были рассмотрены возможные механизмы адсорбции и влияние природы сорбента на характеристические энергии при сорбции ионов тяжелых металлов природными глинами, активированным углем, цеолитом, оксидом алюминия и кварцевым песком. На основе полученных данных можно утверждать, что глинам свойственна переходная область от физической к химической сорбции и ионный обмен.

Ультразвуковая активация добавки глинистого сорбента и частиц карбоната кальция уменьшила среднемассовый размер частиц, что соответствует пропорциональному

увеличению удельной геометрической поверхности, а степень измельчения оказалась приблизительно равной теоретически рассчитанной величине. При добавлении обработанной добавки в модельный раствор происходила заметная коагуляция частиц, что позволило увеличить скорость седиментации твердой фазы и степень осветления и, как следствие, сократить в несколько раз время процесса отстаивания.

Было установлено, что добавление затравок (мелкокристаллические частицы осаждаемых солей) в пересыщенный раствор не гарантирует контролируемый рост кристаллов на этих частицах, т.к. в объеме происходит спонтанное образование новых центров кристаллизации.

Химическая активация добавок глинистых пород гидроксидом натрия и повышение их сорбционной способности в кристаллизационно-сорбционном процессе очистки воды позволили снизить концентрацию меди с 100 до 0.1 мг/л и никеля с 200 до 0.6 мг/л.

Чтобы решить вопрос утилизации образующегося глинистого шлама были проведены эксперименты по десорбции ионов тяжелых металлов до и после термической обработки шлама. Полученные результаты, а именно, снижение концентрации десорбированных ионов тяжелых металлов в 4 раза после высокотемпературного воздействия, указывают на возможность дальнейшей утилизации шлама без нанесения вреда окружающей среде и без необходимости складирования на специально отведенных площадках.

По результатам проведенных научных исследований предложена технологическая схема очистки воды от ионов тяжелых металлов и солей жесткости с применением нового гибридного кристаллизационно-сорбционного процесса и физико-химической активации добавок.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПАРАЦИМЕНРУТЕНИЙ ДИХЛОРИДА

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

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

olga_tikhonova12@mail.ru

Ареновые комплексы рутения используются в качестве катализаторов метатезиса олефинов [1] и противораковых препаратов [2, 3].

При взаимодействии $[(\text{сyмен})\text{RuCl}_2]_2$ ($\text{сyмен} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) с β -дикетоном состава $\text{FcCOCH}_2\text{COCpMn}(\text{CO})_3$ ($\text{Fc} = \text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$) в присутствии основания образуется комплекс, имеющий строение типа «трехногий табуретки», где к атому рутения координированы дикетонат и атом хлора. Аналогичный комплекс получается, если предварительно обработать $[(\text{сyмен})\text{RuCl}_2]_2$ иодидом калия в ацетоне (Схема 1).

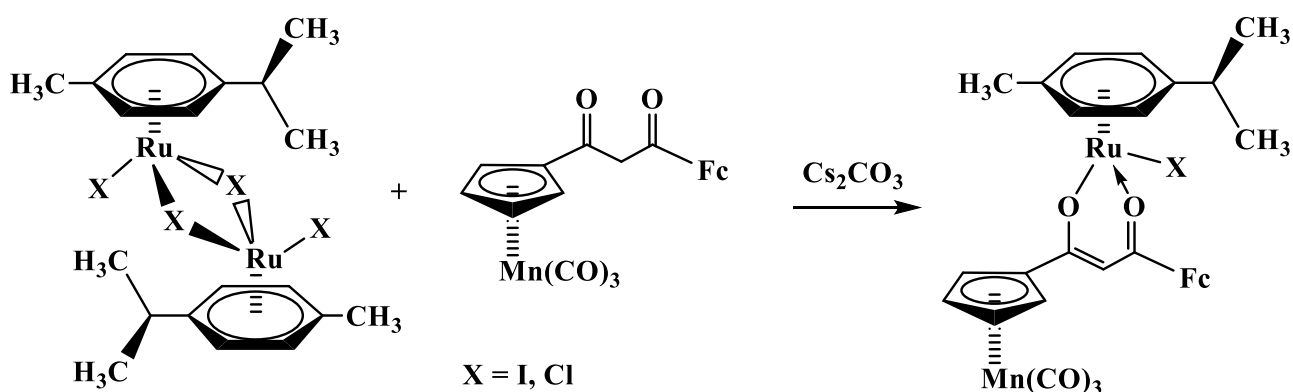


Схема 1. Получение $(\text{сyмен})\text{RuX FcCOCH}_2\text{COCpMn}(\text{CO})_3$.

Комплексы $[(\text{сyмен})\text{RuX}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) реагируют с мезоионным карбоксилатом Me_2ImCO_2 по-разному. В случае реакции с парацименрутуений дихлоридом получается известный карбеновый комплекс [4], тогда как взаимодействие с парацименрутуений диодидом приводит к образованию ионного продукта, содержащего катион диметилимидазолия на внешней сфере (Схема 2).

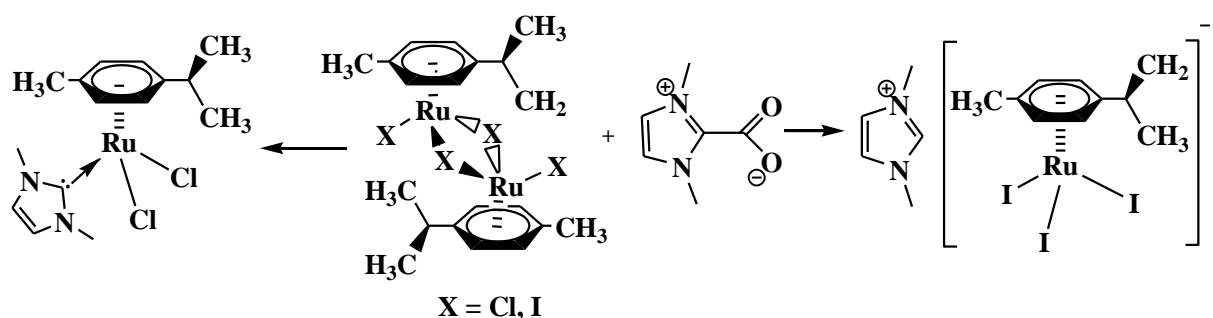


Схема 2. Взаимодействие $[(\text{cymen})\text{RuX}_2]_2$ с Me_2ImCO_2 .

При взаимодействии карбенового производного парацименрутуения с хлоридом олова (II) получается новый гетерометаллический комплекс, в котором один из атомов хлора замещен на SnCl_3 (Схема 3).

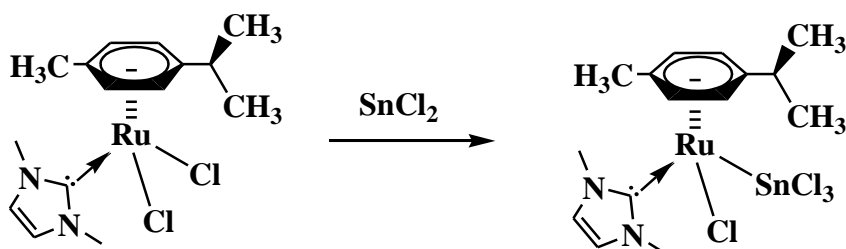


Схема 3. Получение $(\text{cymen})\text{RuMe}_2\text{ImClSnCl}_3$.

Синтез данных комплексов открывает богатые возможности их дальнейшей функционализации с целью получения новых материалов и противораковых препаратов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00798.

[1] *Dias E.L., Grubbs R.H.* Synthesis and investigation of homo- and heterometallic ruthenium olefin metathesis catalysts exhibiting increased activities – *Organometallics*, 1998, pp. 2758–2767.

[2] *Seršen S., Kljun J., Kryeziu K., Panchuk R., Alte B., Körner W., Heffeter P., Berger W., Turel I.* Structure-Related Mode-of-Action Differences of Anticancer Organoruthenium Complexes with β -Diketonates – *J. Med. Chem.*, 2015, 58 (9), pp. 3984–3996.

[3] *Vock C. A., Renfrew A. K., Scopelliti R., Juillerat-Jeanneret L., Dyson P. J.* Influence of the Diketonato Ligand on the Cytotoxicities of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})(\text{R}2\text{acac})(\text{PTA})]^+$ Complexes – *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, pp. 1661–1671

[4] *Voutchkova A. M., Feliz M., Clot E., Eisenstein O., Crabtree R. H.* Imidazolium carboxylates as versatile and selective N-heterocyclic carbene transfer agents: synthesis, mechanism, and application – *JACS*, 2007, pp. 12834–12846

ДИ-(S,S)-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Турьшев Е.С., Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю.

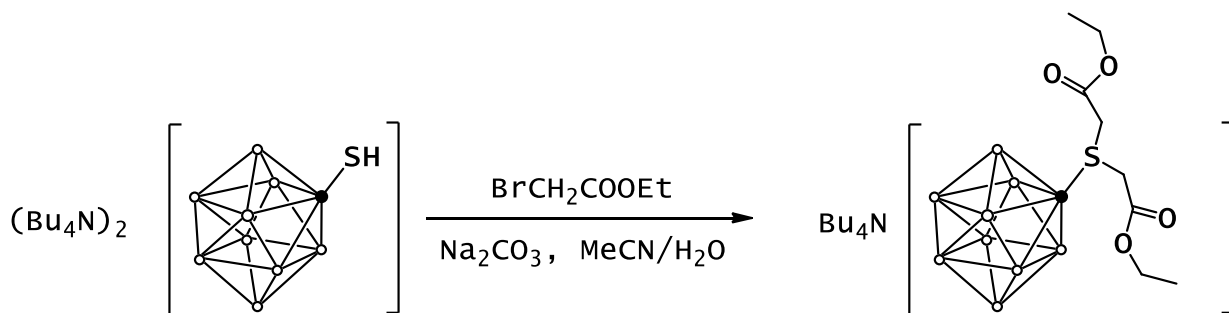
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российский химико-технологический институт им. Д. И.Менделеева
Московский технологический университет

tyrishev@gmail.com

В настоящее время интенсивно развивается направление по синтезу соединений на базе кластерных анионов бора и исследованию их свойств. На основе этих производных могут быть получены бионеорганические системы, перспективные для нейтроно-захватной терапии [1,2].

Для получения подобных соединений необходима разработка эффективных методов функционализации анионов $[B_nH_n]^{2-}$, позволяющих присоединять биологически активные группы к борному кластеру [3,4].

В данной работе изучены реакции взаимодействия аниона $[2-B_{10}H_{10}SH]^{2-}$ с галогеналканами, с целью получения производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащего различные карбонильные группы. Получены сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона с амидной, карбоксильной и сложноэфирной группами.



Строение полученных соединений устанавливали на основании данных мультитядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Строение некоторых продуктов было подтверждено методом РСА монокристаллов.

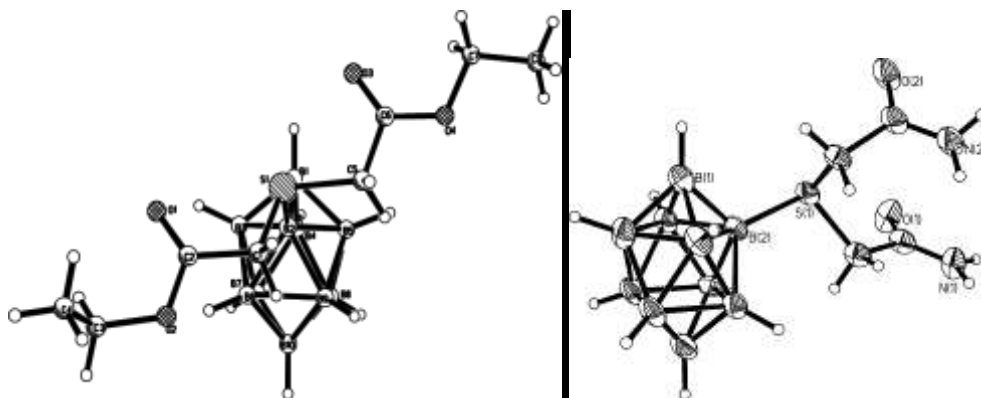


Рис.1 Фрагменты структур и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]$ (слева)
 $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]$ (справа).

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НШ-6541.2016.3
и гранта Президента РФ МК-7075.2016.3.*

- [1] И. Н. Ключин, А. П. Жданов, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. // Журн.неорг.хим. 2013. №12. С.1559;
- [2] Е.Ю.Матвеев, А.С. Кубасов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т.Кузнецов // Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 7, с. 858-868;
- [3] А. С. Кубасов, Е. Ю. Матвеев, И. Н. Полякова, Г. А. Разгоняева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. Журн.неорг.хим., 2015, т. 60, № 2, с. 238–242.
- [4] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Journal of Organometallic Chemistry 828 (2017) 106-115.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Dy^{III} С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА ИЗ ГИДРАЗИДА 4-ПИРИДИН- КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-ПИРИДИНКАРБАЛЬДЕГИДА

Тюкачева Е.А.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Кискин М.А.¹, Ефимов Н.Н.², Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

²Лаборатория магнитных материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

tyukachevae@mail.ru

На сегодняшний день значительное внимание уделяется синтезу молекул, содержащих атомы лантаноидов [1-3], а в особенности атомы Dy^{III}, главным образом, из-за наличия больших магнитных моментов и значительной магнитной анизотропии [2, 4, 5]. Соединения, полученные на основе Dy^{III}, проявляют свойства мономолекулярных молекул-магнитов (SMMs), которые потенциально могут быть использованы для создания магнитных устройств хранения данных с высокой плотностью, а также для разработки квантового компьютера [1-3].

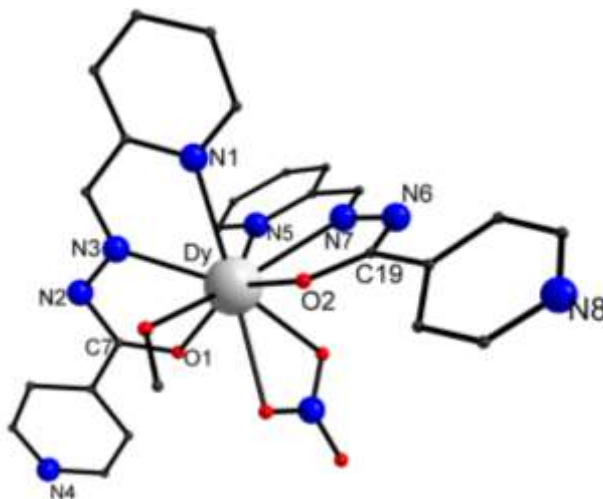


Рис. 1. Структура соединения **2** (атомы водорода не показаны)

Нами были получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа моноядерные комплексы диспрозия(III) с основанием Шиффа на основе гидразида 4-пиридинкарбонической кислоты и 2-пиридинкарбальдегида (HL).

В результате реакции нитрата диспрозия(III) с HL при соотношении реагентов 1:1 образуется комплекс состава $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})(\text{NO}_3)_2(\text{L})]$ (**1**). Изменение соотношения исходных реагентов нитрата диспрозия(III) и HL на 1 : 2 при одновременном введении в систему Et_3N ведёт к формированию комплекса с двумя анионами L^- в составе $[\text{Dy}(\text{MeOH})(\text{NO}_3)(\text{L})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**2**) (рис. 1). Замена нитрата диспрозия(III) на ацетат при сохранении соотношения $\text{Dy}^{\text{III}} : \text{HL} = 1 : 2$ позволила выделить соединение состава $[\text{Dy}(\text{L})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Таким образом, состав и строение комплексов определяется выбором соли металла и соотношения реагентов.

Для комплекса **2** изучены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости. По этим данным показано, что соединение относится к семейству SMMs с относительно высоким значением энергетического барьера $\Delta E_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$ равного 313 К в поле 1000 Э и 303 К в нулевом поле.

В докладе будут обсуждены особенности синтеза, структуры и магнитных свойств полученных молекулярных комплексов диспрозия(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (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, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab, O. Cador,* Angew Chem. Int. Ed., 2015. Т. 54. С. 1504.
- [3] *S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer* Science, 2014. Т. 344. С. 1135.
- [4] *D.D. Yin, Q. Chen, Y.S. Meng, H.L. Sun, Y.Q. Zhang, S. Gao* Chem. Sci., 2015. Т. 6. С. 3095.
- [5] *C.M. Liu, D.Q. Zhang, D.B. Zhu* RSC Adv., 2015. Т.5. С. 63186.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Уварова М.А., Гринева А.А.

Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

yak_marin@mail.ru

Хорошо известно, что карбоксилаты переходных металлов представляют широкий интерес с точки зрения получения координационных полимеров и металлорганических материалов на их основе. В качестве карбоксилатов могут быть использованы цимантенкарбоксилаты переходных металлов $M(\text{STMCOO})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_4$ ($M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$), которые образуются в простой реакции соответствующих ацетатов с цимантренкарбоновой кислотой в метаноле [1-5]. Данные комплексы содержат лабильные молекулы растворителя, которые могут быть легко заменены на различные электронодонорные молекулы. Взаимодействие цимантренкарбоксилатов переходных металлов с бидентатными N- и O-донорными молекулами приводит к самосборке координационных гетерометаллических 1-D полимеров.

В качестве сшивающих лигандов нами были использованы хорошо известный органический 4,4-дипиридил и металлоорганические фосфорил-замещенные ферроцены $[(\text{O}=\text{PR}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Fe}(\text{R}=\text{Et, Ph})$. Обнаружено, что сильнодонорный дипиридил связывает моноядерные цимантренаты в полимер в мягких условиях, а в случае слабодонорных фосфорилированных ферроценов при кипячении в хлороформе образуются карбоксилат-мостиковые димеры, которые сшиваются лигандами в полимеры:

В результате образуются гетерометаллические полимеры, содержащие три различных металла (Fe(I) , Mn(I) , M(II)) в своем составе, что позволяет ожидать от них интересных физико-химических свойств. Такие координационные полимеры на основе цимантренкарбоксилатов получены и изучены методом РСА для $\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$, причем строение 1-D полимера определяется природой металла.

Таким образом, цимантренкарбоксилаты переходных металлов являются достаточно удобными исходными для получения полимерных материалов, в которых в качестве

O-донорного лиганда могут выступать сложные металлсодержащие бидентатные молекулы, содержащие дифосфорильные группы, а также простые N-донорные лиганды.

Работа выполнена совместно с Prof. Roger Guilard, Dr. Alla G. Bessmertnykh-Lemeune (*ICMUB, CNRS, Université Bourgogne, Dijon, France*) в рамках совместной ассоциированной лаборатории LAMREM и при финансовой поддержке гранта МК- 4896.2016.3

[1] *Uvarova, Marina; Sinelshchikova, Anna; Golubnichaya, Margarita; Nefedov, Sergey; Enakieva, Yulia; Gorbunova, Yulia; Tsivadze, Aslan; Stern, Christine; Bessmertnykh Lemeune, Alla; Guilard, // Crystal Growth & Design, 2014, 14 (11), pp 5976–5984*

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

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

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

[5] *Pasynskii A.A., Shapovalov S.S., Gordienko A.V. et al.// Russ.J.Coord.Chem 2011. T. 37. № 2. C. 127.*

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

Филатов Г.А., Коровушкин В.В., Труханов А.В.

Кафедра Технологии Материалов Электроники, НИТУ МИСиС

Гексагональные ферриты – класс многокомпонентных оксидных систем на основе соединения оксида железа. Огромный интерес исследователей привлекают данные объекты исследования в силу их уникальных физических свойств - большинство постоянных магнитов это гексагональные ферриты, однако в отличии от других постоянных магнитов только они являются диэлектриками, тогда как сплавы типа Sm-Co или Nd-Fe-B проводники. Область применения в микроэлектронике обширна благодаря разнообразию форм, которые могут принимать ферритовые структуры, СВЧ приборы имеют в своей основе магнитную систему с на ферритовой основе. Гексагональный ферриты имеют значительное разнообразие кристаллических структур (M-, Y-, W-, Z- и U-тип). Кристаллическая структура M-типа имеет простейшее строение и соответствует структуре природного минерала - магнетопломбита $PbFe_{12}O_{19}$ с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. В этой работе представлены результаты исследований магнитных характеристик твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ и данные о распределении диамагнитных ионов алюминия по октаэдрическим анионным координациям.

Образцы $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x=0.1-1.2$) были синтезированы из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната $BaCO_3$, которые в свою очередь были взяты с строгом стехиометрическом соотношении согласно уравнению реакции: $BaCO_3 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 = BaFe_{12-x}Al_xO_{19} + CO_2$.

Исследование фазового состава полученных образцов были проведены с использованием метода рентгенографии на дифрактометре ДРОН-3М. Распределение катионов в решетке было исследовано с помощью мессбауэровской спектроскопии на спектрометре Ms1104-Em, спектры обработаны в программе Univem Ms. Магнитные свойства изучались методом вибрационной магнитометрии (VSM, Cryogenic Ltd.). В результате исследования было установлено, что все образцы однофазны и имеют Пр. Гр. $R\bar{6}_3/mmc$.

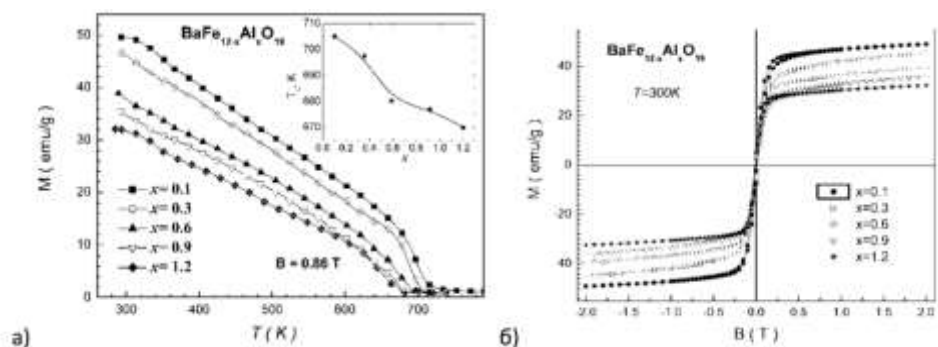


Рис.1 - Температурные (а) и полевые (б) зависимости удельной намагниченности при комнатной температуре (300К)

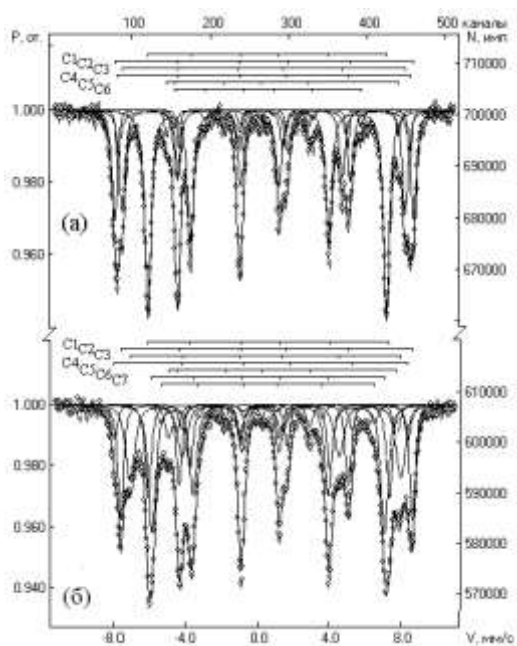


Рис.2 - Мессбауэровские спектры гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$:
а – $x=0,1$; б – $x=1,0$

Из приведенной зависимости видно, что увеличение концентрации алюминия ведет к снижению удельного магнитного момента с 49,12 эме/Г ($x = 0.1$) до 32,37 эме/Г ($x = 1.2$) это обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в дальнем порядке за счет фрустрации магнитной структуры при диамагнитном замещении, однако коэрцитивная сила с ростом концентрации алюминия возрастает с 38,7 Э ($x = 0.1$) до 46,4 Э ($x = 1.2$).

На рисунке 2 представлены спектры Мессбауэровской спектроскопии для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.1$ и 1.0). В таблице 1 представлены Мессбауэровские параметры Al-замещенных гексаферритов бария.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры Al-замещенных гексаферритов бария

Образец, вид материала	Подрешетка, компонента спектра	Изомер-ный сдвиг δ , мм/с	Квадр. расщепление Δ , мм/с	Магн. поля на ядрах Fe^{57} Н, кЭ	Площади компонент S, %
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	C1-12k(Fe^{3+}) _{VI}	0,36	0,41	412	50,4
	C2-4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0,37	0,17	516	19,2
	C3-4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0,27	0,2	490	18,3
	C4-2a(Fe^{3+}) _{VI}	0,33	0	505	7
	C5-2b(Fe^{3+}) _V	0,29	2,21	401	5,1
$\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$	C1-12k(Fe^{3+}) _{VI}	0,35	0,41	413	45,9
	C2-4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0,38	0,18	514	15,8
	C3-4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0,27	0,21	489	23
	C4-2a(Fe^{3+}) _{VI}	0,35	0,03	506	5,5
	C5-2b(Fe^{3+}) _{IV}	0,29	2,16	400	5,9
	C6-12k(Fe^{3+}) _V	0,29	0,36	398	3,9
$\text{BaFe}_{11,0}\text{Al}_{1,0}\text{O}_{19}$	C1-12k(Fe^{3+}) _{VI}	0,34	0,47	415	16,5
	C2-4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0,39	0,16	503	19,3
	C3-4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0,27	0,26	466	20,3
	C4-2a(Fe^{3+}) _{VI}	0,33	-0,32	506	6,3
	C5-2b(Fe^{3+}) _{IV}	0,26	2,15	383	6
	C6-12k'(Fe^{3+}) _V	0,34	0,42	400	27,6
	C7-12k''(Fe^{3+}) _{VI}	0,32	0,43	367	4

РОЛЬ ПРИРОДЫ ПЕРИФЕРИЧЕСКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ Co (II) ФТАЛОЦИАНИНОВ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Филлипова А.А., Чернова А.А., Вашурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия

anna.filippova96@gmail.com

Получение жидкофазных материалов с заданными параметрами на основе фталоцианинов в настоящее время является актуальной задачей. Фталоцианины (Pc) представляют собой макроциклические молекулы, которые состоят из четырех изоиндольных фрагментов, связанных четырьмя атомами азота. Введение металла в полость макроцикла открывает возможность к координированию различных лигандов в пятое и шестое положение металлокомплекса [1].

Поэтому целью настоящей работы является создание жидкофазных материалов с заданными свойствами на основе сульфированных Co(II) фталоцианинов с закономерно изменяющимися периферическими заместителями.

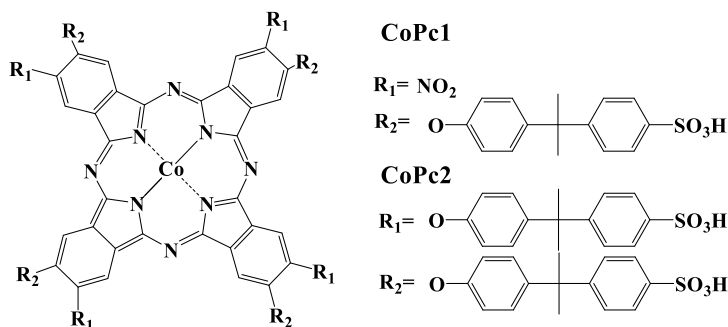


Рис. 1. Объекты исследования.

В растворе CoPc1 находится в агрегированном состоянии, в то время как CoPc2, имеющий более объемный периферический заместитель, преимущественно мономерен.

При титровании пиридином раствора CoPc1 происходит переход к двухкомпонентной системе, за счет присутствия гидроксильных ионов в растворе спектрально наблюдается процесс конкуренции за центральный катион металла. Увеличение интенсивности оптической плотности и смещение максимума поглощения Q-полосы в длинноволновую область говорит о

том, что в системе происходит процесс молекулярного комплексообразования макроцикла с пиридином через стадию диссоциации ассоциированных форм фталоцианинов (рис.2).

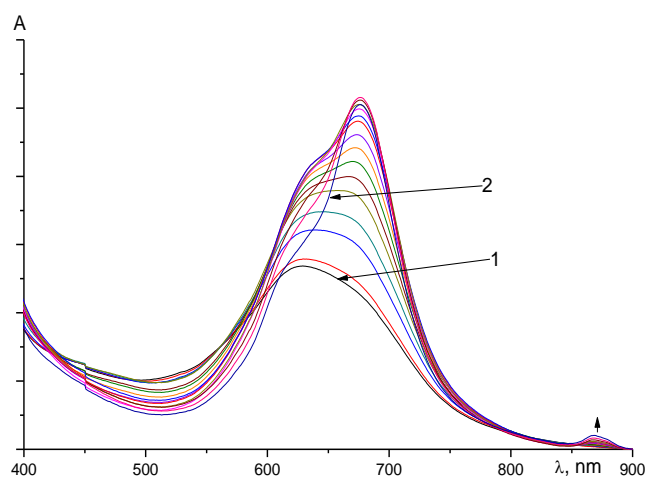


Рис. 2. Изменение в ЭСП при титровании водно-щелочного (рН=12,8) раствора СоРс1 ($c 1,32 \cdot 10^{-4}$ М) пиридином: **1** – исходный спектр; **2** – *Слиганда* 5,6 М

В случае СоРс2 добавление пиридина в раствор приводит к образованию мономолекулярного комплекса с пиридином.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-161.2017.3)

[1] Мамардашвили Г. М., Мамардашвили Н. Ж., Койфман О. И. // Успехи химии. 2008. Т. 77. N 1. С. 60.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЛИГАНДАХ 2-R-Py НА РЕАЛИЗАЦИЮ ЭФФЕКТА «МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИКА» В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ $[Co_2Ln(NO_3)(Piv)_6(2-R-Py)_2]$

Хромова О.В.^{1,2}, *Николаевский С.А.*¹, *Кискин М.А.*¹, *Ананьев И.В.*³, *Ефимов Н.Н.*¹,
*Сидоров А.А.*¹, *Еременко И.Л.*¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Москва,
Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

ragnerk@mail.ru

Синтез и исследование магнитных характеристик гетерометаллических соединений, в состав которых входят парамагнитные ионы переходных металлов и лантаноидов представляют собой одно из актуальных направлений в области современной координационной химии. Это вызвано тем, что ионы лантаноидов (Dy, Tb и др.) обладают высокой анизотропией, а присутствие магнитносвязанных с ними ионов 3d-металлов может усиливать ферромагнитную составляющую в магнитных характеристиках комплексов. В связи с этим, в настоящее время дизайн 3d-4f комплексов, направленный на получение молекулярных магнетиков (Single Molecule Magnets – SMMs) представляет особый интерес для получения магнитных материалов.

Недавно [1] нами осуществлён синтез систематической серии координационных соединений $[Co_2Ln(NO_3)(Piv)_6(Ph-Py)_2]$ ($Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu$; Piv – пивалат-анион; Ph-Py – 2-фенилпиридин) и проведены температурные рентгеноструктурные исследования, которые показали, что в случае $Ln = Y, Eu, Tb, Gd$ в интервале температур 135–140 К комплексы демонстрируют фазовый переход первого рода, сопровождающийся изменением пространственной группы симметрии. Магнетохимические исследования (300–2 К) выявили реализацию эффекта молекулярного магнетика для представителей серии $[Co_2Ln(NO_3)(Piv)_6(Ph-Py)_2]$, содержащих диамагнитный катион Ln^{3+} . Таким образом, было установлено, что реализация данного эффекта обусловлена только ионами Co^{2+} . Взаимосвязь между фазовыми переходами первого и второго рода не выявлена.

В представляемой работе отражены исследования влияния объёма заместителя во 2-м положении пиридинового кольца на структуру и магнитное поведение Co_2Ln -комплексов. Были синтезированы комплексы $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$, где Et-Py – 2-этилпиридин, Ln = Y, La, Eu, Gd, Dy.

По результатам рентгеноструктурных исследований новые соединения кристаллизуются в той же пространственной группе симметрии ($P2_1/c$), а также обладают близкими параметрами элементарной ячейки, что и упомянутые выше комплексы с 2-фенилпиридином. Однако, комплексы с Et-Py не являются полностью изоструктурными комплексам $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$ и фазовых переходов в доступном температурном интервале (100-300 К) для охарактеризованных к настоящему моменту комплексов с Et-Py не выявлено.

Магнетохимическое исследование комплексов $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{et-Py})_2]$ выявило реализацию эффекта SMM в случае $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La}, \text{Eu}$. Количественные характеристики эффекта существенно отличаются от выявленных ранее для серии соединений $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$ и характеризуются меньшими значениями τ_0 и $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$.

В докладе будут обсуждены особенности синтеза, взаимосвязь строения координационных соединений $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{et-Py})_2]$ и их магнитных свойств.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-23-00176 и 17-23-00016.

[1] Николаевский С.А., Кискин М.А., Ананьев И.В., Ефимов Н.Н., Сидоров А.А., Еременко И.Л. // Всероссийская конференция «II Российский день редких земель», 18 февраля 2016, Нижний Новгород. Материалы конференции. Р.10.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ЧИСТОГО КОБАЛЬТАТА SmCoO_3 ЧЕРЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ

Хрущева А.В.^{1,2}, *Гавриков А.В.*¹, *Доброхотова Ж.В.*¹, *Илюхин А.Б.*¹, *Маренкин С.Ф.*^{1,2}

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

²НИТУ МИСиС, Москва, Россия

khralena@mail.ru

В настоящее время ромбические кобальтаты редкоземельных элементов LnCoO_3 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 реакций окисления органических соединений [2] и т.д. Поэтому разработка простых и экспрессных методов получения сколь возможно чистых образцов кобальтатов РЗЭ (в том числе, SmCoO_3) различной морфологии, безусловно, является актуальной задачей.

В настоящей работе впервые синтезированы 3 новых гетеролептических ионных соединения – $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$ (**1**), $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5] \cdot 0,61\text{MeOH}$ (**2**), и $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]$ (**3**). Для всех полученных комплексов определены кристаллические структуры и оптимизированы условия получения однофазных образцов. Кристаллические структуры соединений **1-3** образованы комплексными катионами $[\text{CoL}_x]^{2+}$ ($\text{L}=\text{MeCN}$, $x=6$; $\text{L}=\text{bpy}/\text{phen}$, $x=3$) и анионами $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ (рис. 1). Равномерное распределение катионов и анионов в структурах **1-3**, а также оптимальное соотношение атомов гетерометаллов, обуславливают принципиальную возможность использования полученных соединений в качестве прекурсоров SmCoO_3 .

Эта возможность была подтверждена по результатам прецизионного исследования (ТГА, ДСК) твердофазного термолиза соединений **1-3** в различных условиях. Кроме того, было показано, что препаративный твердофазный термолиз **1-3** на воздухе приводит к образованию поликристаллических образцов SmCoO_3 , практически не содержащих как кристаллических (РФА), так и аморфных (ИК) примесей.

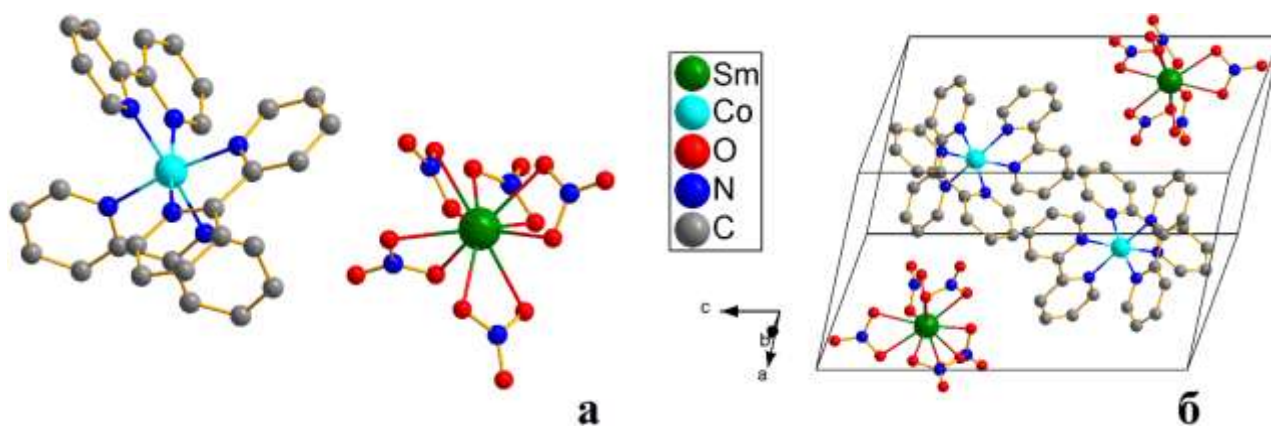


Рис. 1. Строение катиона и аниона (а) и элементарной ячейки (б) соединения 2. Атомы водорода не показаны.

[1] R. Mochinaga, T. Yamasaki, T. Arakawa. Ethanol-sensing properties of $\text{SmCoO}_3/\text{MO}_x$ ($M = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Sn}, \text{In}$) having a heterojunction in wet air// Sens. Act. B. 2000. V. 66. P. 232–233.

[2] O.U. Osazuwa, H.D. Setiabudi, R.A. Rasid, Ch. K. Cheng. Syngas production via methane dry reforming: A novel application of SmCoO_3 perovskite catalyst// J. Nat. Gas Sci. Eng. 2017. V. 37. P. 435-448.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда,
проект № 16-13-10407.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

Цыгановкина Е.В.¹, Орлов М.А.², Захаров Н.А.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Лаборатория химии легких элементов и кластеров, ИОНХ РАН, Москва, Россия

cyganovkina_zhenka@mail.ru

В ходе синтеза композиционных материалов (КМ) на основе железозамещенного гидроксиапатита кальция (Fe-ГА) из водных растворов разработан метод направленного синтеза биосовместимых материалов. Проведена оценка влияния ионов железа на характеристики ГА с использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) проведена оценка влияния условий синтеза и состава КМ на размеры и морфологию кристаллов ГА. В условиях *in vitro* определена растворимость ГА-КМ и проанализированы возможные последствия взаимодействия железа и КМ с нативными тканями.

Гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) – аналог минеральной компоненты костной ткани – широко используют в медицине в качестве материала для замещения костной ткани [1–3]. Стехиометрический кристаллический ГА представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей.

Для придания ГА специфических свойств можно использовать химическое модифицирование, в частности катионное замещение кальция на железо. Настоящая работа направлена на изучение морфологии, размера частиц и некоторых свойств Fe содержащих ГА, полученных методом осаждения из водных растворов.

Синтез замещенных ГА проводили осаждением из водных растворов при 37°C согласно реакции:



где $0.1 < x < 5$.

В ходе синтеза композиционных материалов (КМ) на основе железозамещенного гидроксиапатита кальция (Fe-ГА) из водных растворов разработан метод направленного

синтеза биосовместимых материалов. Проведена оценка влияния ионов железа на характеристики ГА с использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ТДГ, СЭМ, ПЭМ) проведена оценка влияния условий синтеза и состава КМ на размеры и морфологию кристаллов ГА. В условиях *in vitro* определена растворимость ГА-КМ и проанализированы возможные последствия взаимодействия железа и КМ с нативными тканями.

[1] Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.

[2] Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. С. 17–109.

[3] Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 683–689.

КООРДИНАЦИЯ ПИРИДИНА КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ Co(II) ФТАЛОЦИАНИНА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Черепова Ю.А., Чернова А.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия

zena131297@mail.ru

В настоящее время широкий научный интерес к соединениям металлофталоцианина объясняется их полезными свойствами - они применяются в промышленности в качестве катализаторов, красителей и материалов химических сенсоров. Однако, высокая склонность к самоассоциации в растворах ограничивают возможности их практического использования.

В данной работе исследовались процессы самоассоциации и экстраординации пиридина карбоксипроизводными фталоцианинатами кобальта(II) в водно-щелочных растворах. Объекты исследования представлены на рисунке 1.

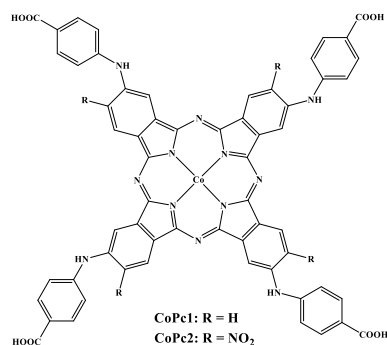


Рис.1 Объекты исследования

Исследование концентрационной зависимости водно-щелочного растворов CoPc1-2 (pH 11,3) показало, что исследуемые макроциклы находится в ассоциированном состоянии до концентраций порядка 10^{-6} М.

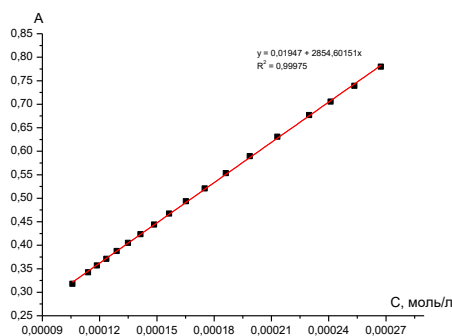


Рис.2 Концентрационная зависимость для водно-щелочного раствора CoPc1.

При титровании исследуемых макроциклов пиридином наблюдались значительные спектральные изменения. На кривой титрования CoPc1 наблюдается два прямолинейных участка, отражающие протекание процессов диссоциации димеров и образование молекулярных комплексов с пиридином. Расчет состава комплекса показал, что с пиридином образуется молекулярный комплекс CoPc:L состава 1:1.

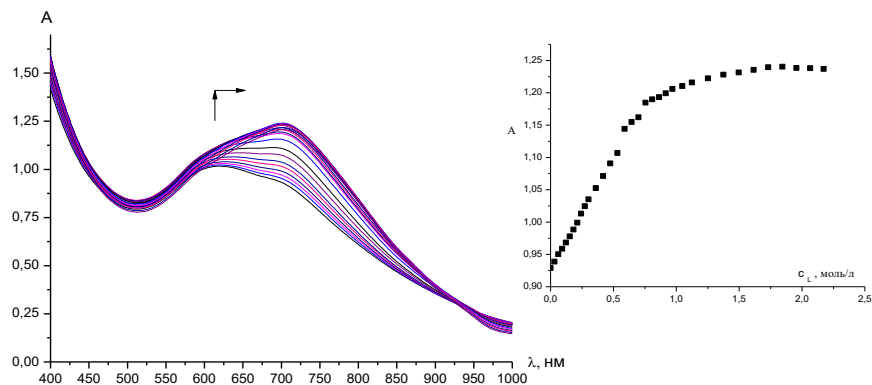


Рис.3 Изменение ЭСП при титровании CoPc1 пиридином

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-161.2017.3)

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И БОРИДОВ ХРОМА В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.

Лаборатория Пластического Деформирования ИСМАН, Черноголовка, Россия

chij@ism.ac.ru

Оксидные керамические материалы находят в современной промышленности широкое применение. Одним из наиболее распространенных видов оксидной керамики является оксид алюминия благодаря своей доступности и сочетанию таких качеств, как высокая прочность, химическая инертность и т.д. Бориды хрома в свою очередь также являются достаточно стойкими к окислению материалами и обладают неплохой прочностью.

Объектом исследования в данной работе являлся оксидный керамический материал на основе оксида алюминия и боридов хрома, полученный в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве исходных компонентов для синтеза использовались порошки оксида хрома Cr_2O_3 , алюминия и аморфного бора. После синтеза, по результатам рентгенофазового анализа, был получен материал, состоящий из оксида алюминия Al_2O_3 , боридов хрома CrB и CrB_2 и бората алюминия AlBO_3 . Наличие бората в полученном материале является положительным, т.к. он используется как добавка в составе футеровки печей для плавки алюминиевых сплавов, которая уменьшает смачиваемость футеровки расплавом жидкого алюминия, что повышает срок ее службы.

В работе были изучены характеристики горения исследуемого материала, фазовый состав, микроструктура и механические свойства.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-38-00937.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Zn^{II} С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ И МОСТИКОВЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

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

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

²Лаборатория рентгеноструктурных исследований, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Координационные полимеры обладают определенным потенциалом применения в качестве компонентов функциональных материалов, в особенности это относится к пористым структурам, которые могут быть использованы для проведения гетерогенных каталитических реакций, получения сенсоров на различные органические и неорганические ионы/молекулы, при сорбции малых молекул и разделении смесей, в том числе для разделения стереоизомеров и направленной доставки лекарств (в качестве «биологических капсул») [1-4].

Ранее было показано, что анионы замещенных малоновых кислот с атомами переходных металлов образуют устойчивый моноядерный фрагмент $\{M^{II}(R_2Mal)_2\}^{2-}$ ($M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn$), который при связывании другими атомами металлов (Li, Na, K, Sr, Ba, Mg, Cd, Ag), формирует координационные полимеры различного состава и строения, в том числе пористые структуры.

В настоящей работе представлены результаты поиска подходов к синтезу 3D-координационных полимеров Zn^{II} с анионами диметилмалоновой (Me_2Mal^{2-}) и диэтилмалоновой кислот (Et_2Mal^{2-}) с N-донорными мостиковыми лигандами (4,4'-бипиридил, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен): $[Zn_2(H_2O)_2(Me_2Mal)_2(4,4'-bpy)]_n$ (1), $\{[Zn(Me_2Mal)(bpa)] \cdot H_2O\}_n$ (2), $\{[Zn(Me_2Mal)(bpe)] \cdot H_2O\}_n$ (3), $\{[Zn(Et_2Mal)(bpa)]\}_n$ (4) и $\{[Zn(Et_2Mal)(bpe)]\}_n$ (5).

Исходя из результатов исследований монокристаллов полученных соединений, важно отметить, что бисхелатный фрагмент $\{Zn(R_2Mal)_2\}^{2-}$ не выявлен в полимерных структурах. Судя по всему, причиной этого является присутствие в реакционной смеси N-донорных

молекул. Так, в соединении **1** каждый дианион диметилмалоновой кислоты образует с атомом цинка(II) шестичленный хелатный цикл, а два других атома кислорода дианиона связаны с двумя другими атомами цинка(II) (рис. 1а). В соединениях **2–5** анионы малоновых кислот проявляют преимущественно мостиковую функцию, не образуя шестичленных хелатных циклов вовсе. Анионы диэтилмалоновой и диметилмалоновой кислот связывают атомы цинка(II) в цепочки (для **2** и **3**) или слои (для **1**, **4** и **5**), которые достраиваются до каркасной структуры посредством координации мостиковых N-донорных лигандов (рис.1).

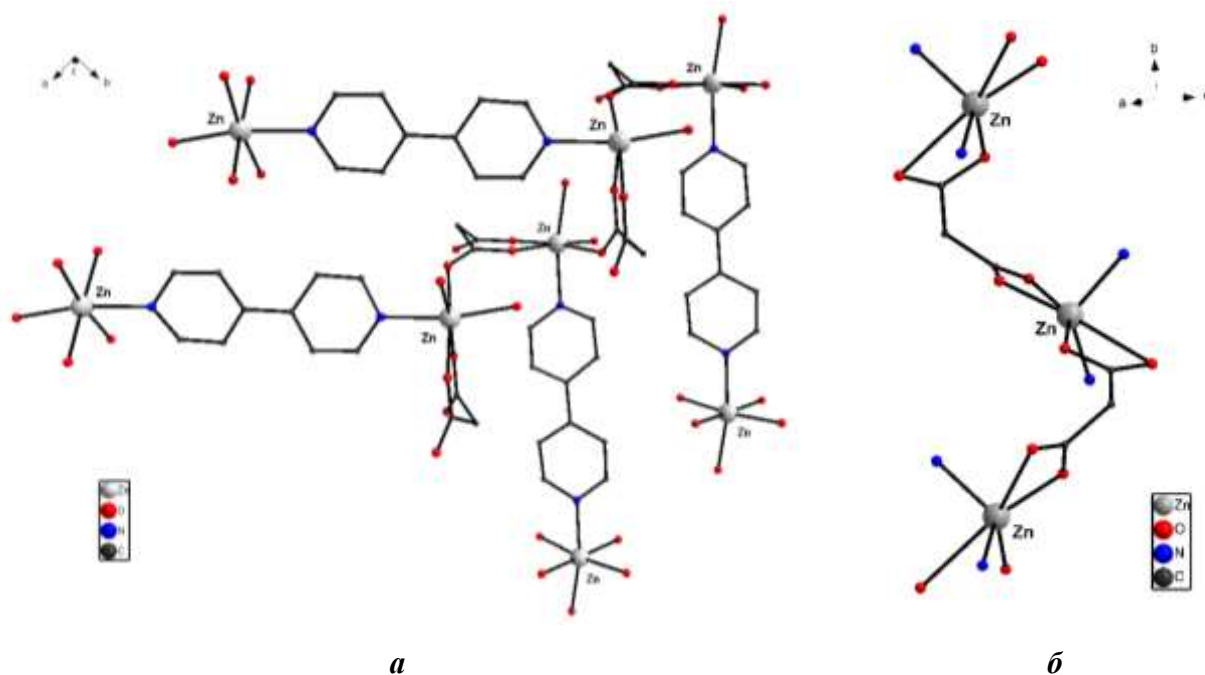


Рис.1. – Фрагмент каркасной структуры соединения **1** (а); фрагмент цепочки из атомов цинка(II) в соединении **2** (б) (атомы водорода и метильные заместители не показаны)

- [1] A. Karmakar, G. M. D. M. Rúbio, M. Fátima C. G. da Silva et al, RSC Adv., 2016, 6, 89007.
 [2] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason et al, Chem. Rev. 2012, 112, 724.
 [3] K. A. Cychosz, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, J. Am. Chem. Soc, 2008, 130, 6938.
 [4] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre et al, Nature Materials, 2010, 9, 172.

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

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В РАСТВОРЕ НА ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Шадрина А.А.¹, Тихонов А.Ю.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

annashadrina14@gmail.com

Значительное количество научных работ в области водоподготовки посвящено разработке и исследованию способов умягчения воды для предотвращения накипеобразования на теплообменных поверхностях промышленного оборудования. В настоящее время для осаждения солей жесткости часто применяется реагентная обработка с использованием вихревых и пеллет-реакторов. В классической теории кристаллизации скорости нуклеации и кристаллизации осаждаемых солей определяются в первую очередь величиной пересыщения S , при этом, по аналогии с произведением растворимости, они не зависят от соотношения ионов в растворе. В [1] авторами отмечено, что помимо пересыщения соотношение между катионами и анионами осаждаемых солей в растворе также влияет на эти скорости.

Основной целью настоящей работы является изучение влияния пересыщения и соотношения ионов солей кальция в растворе на скорости нуклеации и кристаллизации при реагентном осаждении.

Для проведения экспериментов использовали модельные растворы карбоната кальция с пересыщением от 10 до 24, фторида кальция с пересыщением от 15 до 30 и сульфата кальция с пересыщением от 1.3 до 2 и различным соотношением катионов и анионов в растворе: $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$ и $[Ca^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1/1, 1/5$ и $5/1$; $[Ca^{2+}]/[F^-] = 1/2, 1/10$ и $5/2$. Растворы объемом 150 мл, содержащие катионы и анионы малорастворимых соединений, смешивали в реакторе-кристаллизаторе, снабженном магнитной мешалкой. При перемешивании со скоростью 240 об/мин определяли индукционный период фотометрическим, оптическим и ионометрическим методом анализа с использованием рН-метра-иономера «Эксперт-001». После завершения процесса кристаллизации были отобраны пробы для определения остаточного содержания

ионов кальция в растворе методом комплексонометрического титрования и определена морфология кристаллов на лабораторном микроскопе МИН-9.

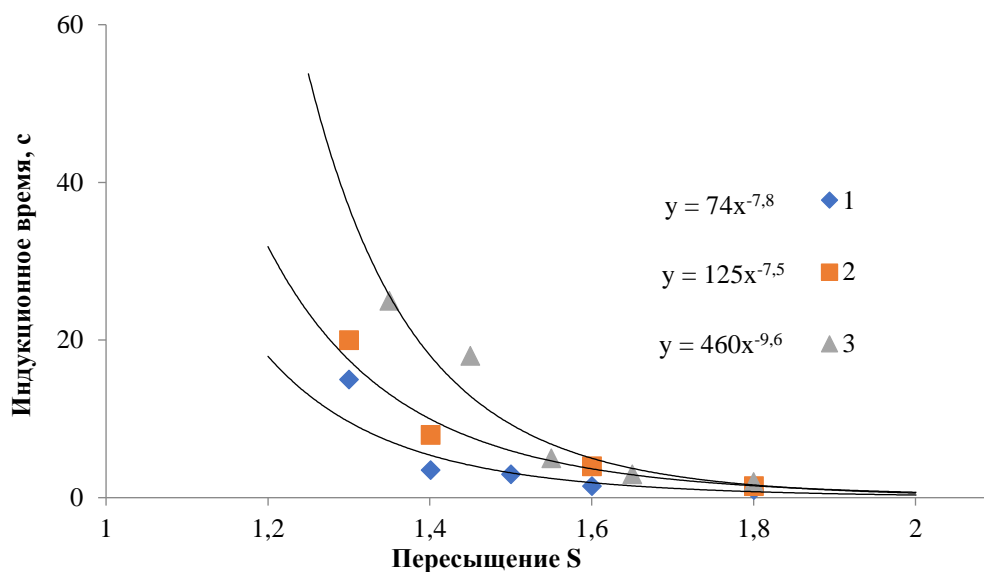


Рис. 1. Зависимость индукционного времени от степени пересыщения при различных соотношениях катионов и анионов сульфата кальция, где отношение $[Ca^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ равно: 1 – 1/5; 2 – 5/1; 3 – 1/1.

На рис. 1 показано влияние степени пересыщения раствора сульфата кальция при различном соотношении ионов на индукционное время зарождения кристаллов, которое можно описать степенной функцией. Из полученных зависимостей видно, что, наряду со значениями пересыщения, на время нуклеации также влияет соотношение ионов, а именно, при отклонении от стехиометрии наблюдается уменьшение времени индукции и увеличение скорости нуклеации, в то время как количество нерастворимого осадка максимально при соотношении 1 к 1.

Схожие зависимости были получены и для CaF_2 , где минимальные индукционные периоды наблюдались при отклонении от стехиометрического соотношения.

Из полученных результатов было определено влияние соотношения катионов и анионов в растворе при одинаковой степени пересыщения на индукционный период зарождения кристаллов малорастворимых солей кальция, а также установлены степенные зависимости скоростей нуклеации от пересыщения.

[1] С.Н. van der Weijden. Calcite growth: Rate dependence on saturation, on ratios of dissolved calcium and (bi)carbonate and on their complexes / С.Н. van der Weijden, R.D. van der Weijden // Journal of Crystal Growth, 2014, V. 394, P. 137-144.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И ПОИАНИЛИНА

Шайдуллин Р.Р.¹, Стенина И.А.², Кузьмина А.А.³

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

stenina@igic.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в различного рода портативных электронных устройствах, электрических и гибридных двигателях. В качестве анодного материала в современных ЛИА широко используется графит. Однако изменение его объема в ходе процессов заряда/разряда приводит к быстрой деградации анодного материала, а возможность протекания реакции взаимодействия с электролитом приводит к расходованию электролита и низкой начальной эффективности циклирования. В качестве возможной альтернативы графиту рассматривается титанат лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Однако величины его литиевой и электронной проводимости сравнительно низки, что существенно ограничивает его практическое применение. Для улучшения электрохимических характеристик электродных материалов используется ряд подходов, одним из которых является нанесение высокопроводящих покрытий. Целью данной работы были синтез и исследование композиционных материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и полианилина – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{PANI}$, а также материалов с предварительно нанесенным углеродным покрытием – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PANI}$.

Методом полимеризации *in situ* (непосредственно на поверхности частиц титаната лития) получены композиционные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{PANI}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PANI}$ с различным исходным мольным отношением титаната лития и анилина. В качестве окислителя использовался персульфат аммония. Полученные композиционные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, импедансной спектроскопии. Показано, что введение полианилина приводит к значительному увеличению электронной проводимости материалов с $\sim 10^{-11}$ Ом⁻¹см⁻¹ для чистого $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ до 10^{-4} Ом⁻¹см⁻¹ для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{PANI}$. Определены оптимальные концентрации исходных реагентов

для получения материалов с высокой проводимостью. Согласно данным ПЭМ полианилин равномерно распределен на поверхности титаната лития. Проведено электрохимическое тестирование полученных материалов. Увеличение электронной проводимости в межзеренном пространстве приводит к улучшенным зарядно-разрядным характеристикам полученных анодных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05241-офи).

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МОСТИКОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Шаповалов С.С., Пасынский А.А.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

schss@yandex.ru

Изучение закономерностей образования и реакционной способности полиядерных комплексов переходных металлов с мостиковыми лигандами важно для синтеза молекулярных магнетиков и изучения процессов переноса электрона по молекулярным цепочкам [1]. Халькогенидные мостики позволяют связывать переходные металлы в различные цепочки и сферы [2].

Нами были показан подход к синтезу двух- и трехядерных комплексов с различным составом, которые являются предшественниками новых неорганических материалов. Основная особенность этого метода заключается в использовании халькогенидных комплексов как лигандов по отношению к металлофрагментам (схема 1 и схема 2).

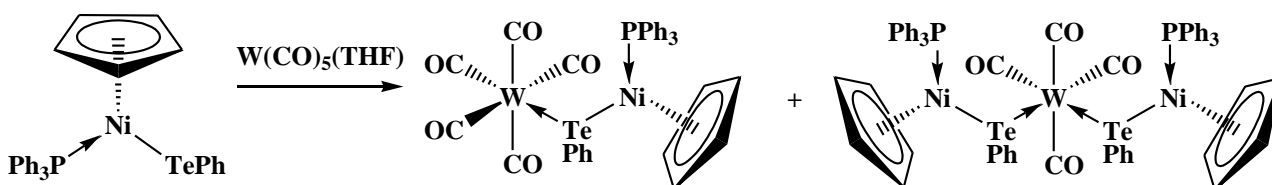


Схема 1. Синтез трехядерного Ni-W комплекса.

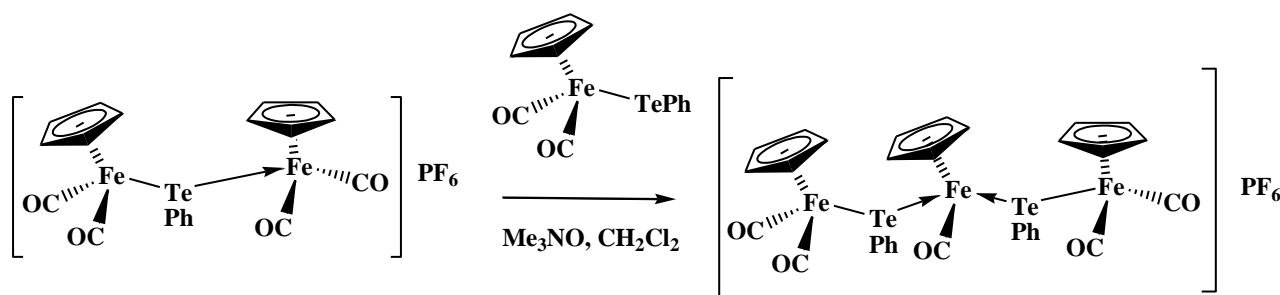


Схема 2. Синтез трехядерного железного комплекса.

Данный подход позволяет синтезировать как нейтральные, так и ионные соединения с необходимым соотношением металлов в целевом комплексе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-03-00798.

- [1] *Geiger W. E., Connelly N. G.* The Electron-Transfer Reactions of Polynuclear Organotransition Metal Complexes// *Adv. Organomet. Chem.* 1985. V. 24, P. 87
- [2] *Bettenhausen M., Fenske D.* Synthese und Struktur von $[\text{Fe}_6(\text{CO})_{12}(\text{TePh})_{12}]$ // *Z.Anorg.Allg.Chem.* 1999. V. 625. P. 13

СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ БЕМИТА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРАРГИЛЛИТА.

Шаталова Р.Е.¹, Козерожец И.В.²

¹Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

Rimma9814@bk.ru

Одним из преимуществ гидротермального синтеза является возможность контроля размера и формы частиц продукта путем изменения параметров обработки.

Гидротермальная обработка в различных средах гидраргиллита ($\text{Al}(\text{OH})_3$), который образуется в ходе переработки бокситов, позволяет получать бемит (AlOOH) различной формы и размеров (рис.1.). После прогрева до 1200°C полученного в ходе гидротермальной обработки бемита формируется корунд (альфа-оксид алюминия) с сохранением размера и формы кристаллов исходного бемита.

При обработке гидраргиллита в воде формируется бемит изометрической формы с размером частиц порядка 1 мкм; обработка в растворе щелочи приводит к образованию бемита пластинчатой формы с размером частиц 2 – 8 мкм; при обработке в кислоте образуется бемит в виде игольчатых частиц с размером 300 – 500 нм. Время гидротермальной обработки гидраргиллита зависит от реакционной среды и может составлять 2 – 24 ч.

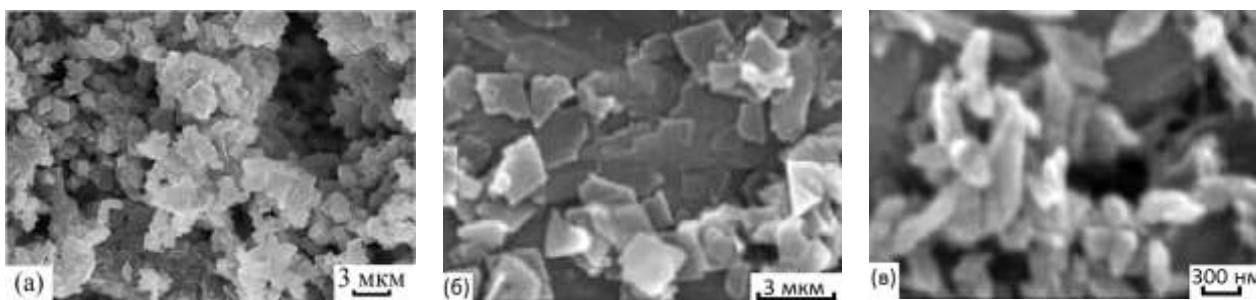


Рис. 1. Бемит, полученный при гидротермальной обработке гидраргиллита МДГА при 200°C , $P=1,6$ МПа в воде $\tau=24$ ч. (а), в 1,5 масс. % растворе NaOH , $\tau=24$ ч.(б), в 1,5 масс. % растворе HCl , $\tau=24$ ч.(в).

ГИДРООРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ (IV), ДОПИРОВАННЫЕ ТЕРБИЕМ И ЕВРОПИЕМ

Шекунова Т.О.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

taisya.shekunova@yandex.ru

Ортофосфаты трехвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ) являются наиболее изученными среди соединений РЗЭ. В то же время ортофосфаты четырехвалентных РЗЭ известны только для церия, и даже эти соединения все еще плохо изучены, несмотря на то, что церий является одним из самых распространенных РЗЭ. Полагают, что четырехвалентный церий не существует в форме индивидуальных нейтральных ортофосфатов, и гидроортофосфаты Ce^{+4} представляют собой аморфные соединения различного состава. Такие соединения являются перспективными для использования в качестве ионных проводников, катализаторов, ион-обменных материалов, и т.д. Особый интерес представляют двойные ортофосфаты, содержащие церий и другие РЗЭ, для создания люминесцентных материалов.

Целью настоящей работы явилось исследование состава и структуры гелеобразных веществ на основе гидроортофосфатов церия (IV), а также изучение путей их кристаллизации в условиях гидротермальной и термической обработки.

Синтез исходных церийсодержащих фосфорнокислых гелей включал в себя растворение высокодисперсного диоксида церия в избытке горячей концентрированной H_3PO_4 с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды. Tb и Eu-содержащие гели были получены аналогичным методом (мольное соотношение $\text{Ce}:\text{Tb} = 20:1, 10:1, 7:1, 5:1, \text{Ce}:\text{Eu} = 100:1, 20:1$). Для удаления избытка ортофосфорной кислоты в некоторых случаях гели очищали диализом относительно дистиллированной воды. Исследование процесса кристаллизации исходных гелей было проведено в условиях гидротермально-микроволновой обработки (ГТМВ) при 210°C в течение 60 мин.

Все полученные гели имеют волокнистую морфологию. Комплексом физико-химических методов был установлен химический состав полученных гелей и показано, что содержание Tb и Eu в гелях было несколько меньше, чем в исходных реакционных смесях.

Выявлено, что ГТМВ обработка гелей в кислой среде приводит к формированию $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (I) или соответствующих твердых растворов. Термическое разложение фазы (I) происходит в несколько стадий. При относительно низких температурах происходит последовательное удаление молекул воды, а при температуре $> 700^\circ\text{C}$ последовательно образуются фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9$, and $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Термическое разложение Tb-содержащих твердых растворов на основе (I) при температуре выше 700°C приводит к образованию порошков, обладающих видимой люминесценцией при облучении $\lambda=254$ нм. В то же время, отжиг при температуре 700°C или выше Tb и Eu-содержащих гелей не приводит к формированию люминесцентных порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (МК-8977.2016.3).

ПИРИДИНКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ: СИНТЕЗ И ГАЗОФАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА

Шматко А.С.¹, Якушев И.А.², Марков А.А.²

¹ФФФХИ МГУ

²ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

artem_shmatko@mail.ru

Реакция *орто*-металлирования гетероароматических соединений комплексами переходных металлов чаще всего приводит к образованию пяти- или шестичленных металлациклов; реже образуются четырех- и семичленные металлациклы. Трехчленные металлациклы образуются значительно реже, обычно с участием непереходных либо пост-переходных металлов, а для платиновых металлов практически не известны.

В настоящей работе выявлено образование ранее неизвестных катионных комплексов платины $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$ при термоллизе $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{OOC}\text{CF}_3)_2$, в которых атом платины образует необычный трехчленный металлацикл с депротонированной молекулой пиридина. Точный состав групп ионов, образующихся в условиях масс-спектрометрического эксперимента определен сравнительным анализом масс-спектров ионов-продуктов термоллиза $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{OOC}\text{CF}_3)_2$ и его дейтерированного аналога $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})_4](\text{OOC}\text{CF}_3)_2$.

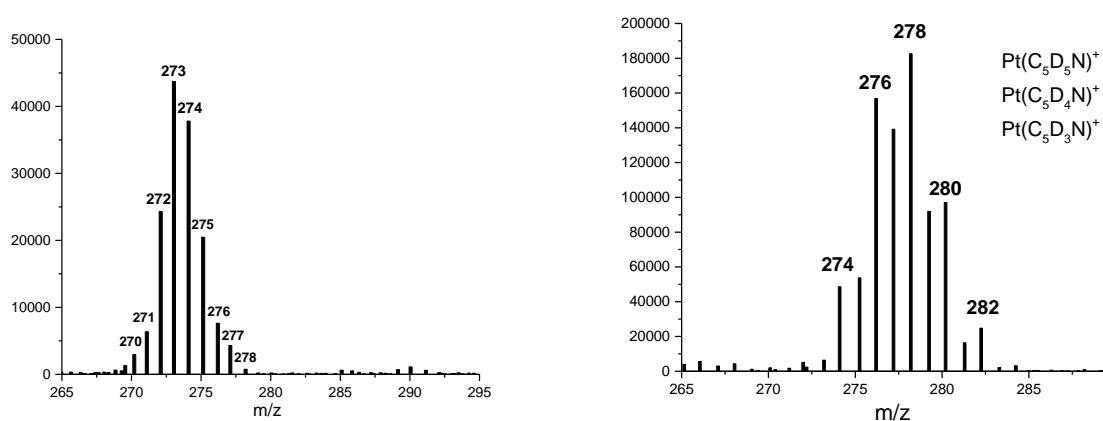


Рис. 1. Реальное изотопное распределение химически схожих групп ионов с основным пиком 273 и 278, полученных при термоллизе $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{CF}_3\text{COO})_2$

Методами квантовой химии структурно охарактеризованы протонированные комплексы $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$, основной структурный мотив которых –трехчленный металацикл.

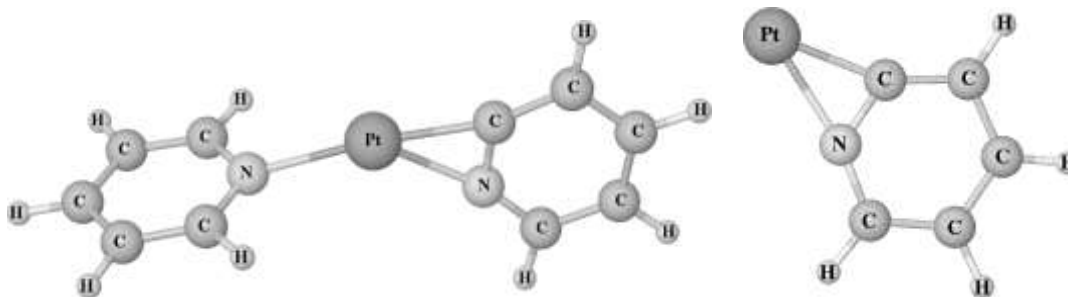
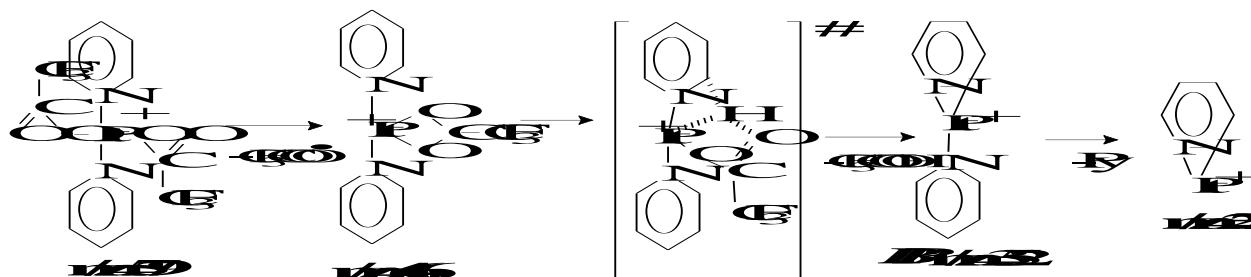


Рис. 2. Равновесная геометрия катионов $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$

Образование комплексов $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$ вероятнее всего происходит по схеме



[1] Марков А.А., Якушев И.А., Чураков А.В., Столяров И.П., Черкашина Н.В., Корнев А.Б., Варгафтик М.Н., Гехман А.Е., Мусеев И.И. Необычные комплексы платины в газовой фазе// Доклады РАН. 2016, т.468, № 2.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ {Cd(II)-Ln(III)} КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

shmelevma@yandex.ru

Карбоксилатные гетерометаллические {Cd(II)-Ln(III)} комплексы привлекают внимание исследователей вследствие проявления необычных фотолюминесцентных свойств и возможности применения данных материалов в качестве оптических усилителей, а также сенсорных материалов для люминесцентных пленок [1]. А сравнение химии комплексов путем направленного варьирования N-донорных лигандов и анионов монокарбонновых кислот позволяет выявить закономерности синтеза соединений с заданным строением, одновременно прослеживая изменение их свойств.

Так, в случае введения калиевой соли 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты (Kbenz) в реакцию с Cd(NO₃)₂ в EtOH был выделен трехъядерный комплекс Cd(II) состава [Cd₃(benz)₆(EtOH)₃(H₂O)]. При введении в реакционную среду нитратов лантаноидов удалось получить трехъядерные {Cd(II)-Ln(III)} (Ln(III)=Eu(1), Tb, Sm, Dy, La) карбоксилатные комплексы состава [Cd₂Ln(benz)₇(EtOH)_x(H₂O)_(4-x)], в которых каждый атом Cd связан с центральным атомом Ln одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми анионами кислоты. Введение в систему дополнительного N-донорного лиганда позволило получить серию соединений с монодентатными (L=пиридин, 2,4-лутидин, фенантридин), хелатирующими (L=2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин) и мостиковыми (L=пиразин, 4,4'-дипиридил) лигандами на основе трехъядерного фрагмента {Cd₂Eu(benz)₇}. Также, на примере комплексов с 2,4-лутидином, было продемонстрировано отличие химии Zn(II)-Ln(III) и Cd(II)-Ln(III) карбоксилатных комплексов: в случае {Cd(II)-Ln(III)} соединений к каждому атому кадмия координируется две молекулы 2,4-лутидина, тогда как в случае {Zn(II)-Ln(III)} соединений атом цинка способен координировать только одну молекулу N-донорного лиганда. Полученные гетерометаллические {Cd(II)-Ln(III)} комплексы (Ln=Eu, Tb) обладают металлоцентрированной фотолюминесцентной активностью.

Перспективным для синтеза гетерометаллических соединений также является использование аниона 2-фуранкарбоновой кислоты (Hfur) в качестве карбоксилат-аниона. Hfur способна образовывать соединения со структурой, характерной для ароматических кислот с конденсированной ароматической системой, позволяя, однако, получать комплексные соединения с высокой растворимостью в органических средах. Так, в реакции нитрата кадмия(II) с калиевой солью 2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии нитрата европия(III) и 2,2'-бипиридила были получены кристаллы тетраядерного гетерометаллического комплекса состава $[Cd_2Eu_2(Fur)_8(NO_3)_2(bpy)_2]$ (2).

В случае использования аниона пентафторбензойной кислоты (fbenz) в качестве карбоксилат аниона, в аналогичных условиях не удалось получить гетерометаллических $\{Cd(II)-Ln(III)\}$ комплексов и из реакционной среды образовывались кристаллы гомометаллического комплекса Cd(II) состава $[Cd(fbenz)_2(bpy)(H_2O)]_n$, где пентафторбензоат-анион выступает в качестве мостика.

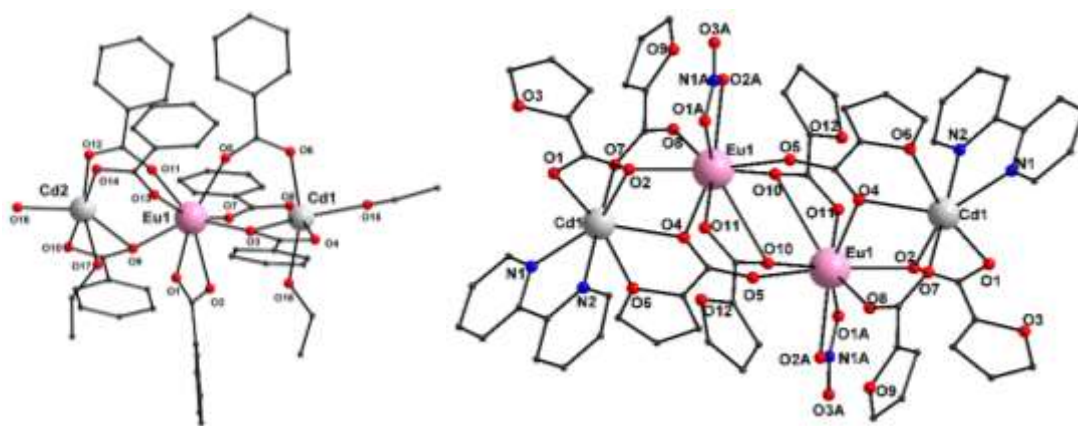


Рис. 1. Структура молекулы комплекса 1 (а) и 2 (б) (трет-бутильные заместители не показаны).

Полученные соединения были охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, СНН-анализа и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 16-13-10537).

[1] I. M.L. Cable, D.J. Levine, J.P. Kirby, H.B. Gray, A. Ponce. // Inorganic Photochemistry. 2011, V. 63, P. 1-45.

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ Pd-Cu СПЛАВА В СИНТЕЗЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛЬФА-СПИРТОВ ИЗ ЭТАНОЛА

Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Чумакова Н.А.¹, Кротова И.Н.¹, Чистяков А.В.²,
Арапова О.В.², Жарова П.А.², Губанов М.А.²

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

²Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

ezzgelenko_darya@mail.ru

Эффект синергизма каталитического действия проявляется в росте каталитической активности биметаллической композиции M_1-M_2 в сравнении с суммой активностей M_1 и M_2 . Известны примеры, когда активность синергетических композитов в 1000-100000 раз превышает активность традиционных катализаторов, что делает синергетические композиты привлекательными для разработки новых каталитических технологий.

В настоящей работе с помощью методов ионного обмена и пропитки синтезирован биметаллический композит Pd-Cu/Al₂O₃ и его монометаллические аналоги: Pd/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃. По данным ААС весовая концентрация Pd и Cu в композитах составила 0.1 и 0.12 %, соответственно. По данным ПЭМ размер нанесенных фаз в композитах составил 4-8 нм. Активность моно- и биметаллических композитов измерена при 275 °С в прямом превращении этанола в ценные альфа-спирты: бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1.

В присутствии Pd-Cu/Al₂O₃ этанол интенсивно превращается в целевые продукты: конверсия этанола на Pd-Cu композите составляет 60%; селективность по альфа-спиртам составляет 93%. Выход продуктов на монометаллических катализаторах существенно ниже: конверсия этанола не превышает 20%; селективность по целевым продуктам не превышает 0.2%. Полученные данные указывают на синергизм каталитического действия, наблюдаемый в случае Pd-Cu катализатора. С помощью ПЭМ, ЭДА и FFT анализа установлено, что в Pd-Cu композите, формируются новые фазы из частиц сплава Pd₅₀Cu₅₀, отсутствующие в монометаллических образцах. Таким образом, есть основания полагать, что природа синергетического эффекта связана с наличием в Pd-Cu катализаторе частиц сплава. Для проверки этой гипотезы в наших дальнейших исследованиях мы планируем изучить зависимость активности катализаторов от содержания в них частиц PdCu сплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00073)

СИНТЕЗ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТОНАКЦЕПТОРНЫМИ И ПРОТОНДОНОРНЫМИ ДОПАНТАМИ.

Юрова П.А., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

polina31415@mail.ru

Уже длительное время мембраны используются для процессов водоочистки [1] и в водородной энергетике [2], за счёт новых исследований с каждым годом эффективность их применения растёт. Кроме поиска путей синтеза принципиально новых мембранных материалов весьма интересной задачей является модификация уже существующих промышленных мембран. Благодаря модификации можно получить материалы с заранее предсказанными свойствами, что в случае синтеза новых материалов является затруднительным. Также модификация одной промышленной мембраны различными методами позволяет получить ряд материалов с различными свойствами.

В ходе представленного исследования были получены следующие группы образцов на основе катионообменной мембраны МК-40:

1) с поверхностным слоем МФ-4СК, объёмно модифицированным полианилином, оксидом кремния, циркония с функционализированной поверхностью (рис 1),

2) объёмно модифицированные оксидом церия методом *in situ*,

3) с градиентным распределением оксида циркония по толщине мембраны методом *in situ* за счёт односторонней, двусторонней и синхронной диффузии сквозь мембрану прекурсора и аммиака.

Для полученных образцов были измерены проводимость (табл. 1) и диффузионные параметры.

Модификация мембран поверхностным слоем с включениями полианилина позволяет увеличить скорость транспорта протона в кислой среде за счет дополнительной сорбции протонов из раствора, что приводит к увеличению проводимости мембран. Отдельно следует отметить асимметрию транспортных характеристик и ее обращение с ростом концентрации полианилина в модифицирующем слое за счет формирования в мембране искусственного градиента концентрации ионов.

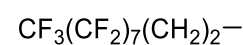
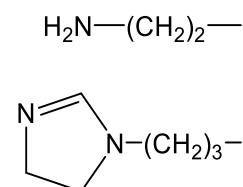


Рисунок 1. R₁, R₂ и R₃ соответственно, с помощью которых достигалась функционализация поверхности оксидов.

Модификация с помощью нанесения МФ-4СК, содержащей оксиды с функционализированной поверхностью приводит к асимметрии диффузионных параметров и увеличению проводимости, выраженных в разной степени в зависимости от состава. Объемная модификация оксидом церия приводит к снижению проводимости и увеличению избирательности мембраны к катионам. Образцы с градиентным распределением оксида циркония по толщине показывают снижение проводимости, увеличение коэффициентов диффузии и значительное увеличение избирательности к катионам.

Таблица 1. Проводимость полученных образцов (σ), Ом⁻¹см⁻¹, при 30°C

Мембрана	Без модификации					
МК-40	0.029					
Поверхностная модификация						
Мембрана	Массовая доля ПАНИ					
	0%	1%	2%	3%	5%	15%
МК-40 + МФ-4СК+ПАНИ	0.044	0.046	0.054	0.041	0.039	0.026
Группы на поверхности оксида						
	-	R ₁	R ₂	R ₃		
МК-40 + МФ-4СК + SiO ₂	0.045	0.049	0.041	0.044		
МК-40 + МФ-4СК + ZrO ₂	0.048	0.052	0.046	0.049		
МК-40 + МФ-4СК + ZrO ₂ (сульфированный)	0.050	0.054	0.047	0.050		
Объемная модификация						
Получено из (массовая доля полученного CeO ₂)						
	0,2 М Ce(NO ₃) ₃ (7,6%)			0,2М (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆] (4,8%)		
МК-40 + CeO ₂	0.003			0.005		
Градиентная модификация						
Получено из						
Мембрана	1М раствор ZrCl ₄			0.1М раствор ZrCl ₄		
МС-40 + ZrO ₂ одностор	0.021			0.022		
МС-40 + ZrO ₂ двустор	0.015			0.014		
МС-40 + ZrO ₂ синхрон	0.018			0.021		

Увеличение проводимости почти всех полученных образцов показывает перспективность использования представленных методов модификации мембран. Односторонняя модификация позволяет добиться асимметрии ионообменных свойств, что приближает свойства синтетических мембран к биологическим и выводит процессы разделения и очистки жидкостей на новый уровень.

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

[1] Perfluorinated Ionomer Membranes. Ed by Eisenberg A., Yager H.L. Washington // Am. Chem. Soc. 1982, 500 p.

[2] Ярославцев А.Б., Заболоцкий В.И., Никоненко, В.В. //Успехи химии, 2003, Т. 72. С. 438

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕДЬ/АНОДНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ: СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ МАТРИЦЫ МЕТАЛЛОМ

Яковлев М.В.¹, Леонтьев А.П.¹, Напольский К.С.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ, Москва, Россия

yakovlevmaxim98@gmail.com

Одним из наиболее распространенных методов получения одномерных наноструктур является темплатное электроосаждение, которое активно развивается с 1970 года [1]. До недавнего времени в литературе встречались лишь экспериментальные работы, а примеры теоретического моделирования процесса заполнения матриц металлом отсутствовали [2-3]. В качестве матриц часто используют пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА), обладающие чрезвычайно высокой плотностью расположения пор (до 10^{11} см⁻²). Основной проблемой метода темплатного электроосаждения при получении нанонитей в АОА является неполное заполнение матрицы металлом. Дело в том, что часть нитей растёт существенно быстрее других, и после их выхода на поверхность плёнки «медленные» нанонити прекращают свой рост, часто не достигнув даже середины толщины плёнки. Таким образом образуется второй фронт роста металла. Ни одна существующая теоретическая модель темплатного электроосаждения не может объяснить наблюдаемое явление и предложить эффективные способы решения данной проблемы.

Целью работы стала разработка методов увеличения степени заполнения матриц анодного оксида алюминия металлом при темплатном электроосаждении.

Плёнки АОА толщиной от 30 до 90 мкм были получены одно- и двухстадийным анодированием высокочистого алюминия (99,999%, толщина 0,5 мм) в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В. С помощью статистической обработки микрофотографий, полученных с помощью растровой электронной микроскопии, были получены распределения пор по диаметру и расстоянию между ними. Эксперименты по электроосаждению проводили в растворе, содержащем 0,1 М CuSO₄ и 0,1 М H₂SO₄. Для определения границ диапазонов различных режимов электроосаждения (кинетический, смешанный и диффузионный) была использована циклическая вольтамперометрия (ЦВА).

В ходе работы было выяснено, что второй фронт роста нанонитей образуется из-за наличия ветвящихся и тупиковых каналов в реальной структуре АОА. Так как эти ветвления направлены, степени заполнения получаемых композитов зависят от расположения токосъемника. Если контакт находится на нижней поверхности матрицы металл растет быстрее в прямых порах, а если на верхней – в ветвящихся. Наибольшая степень заполнения наблюдалась при электроосаждении в тонкие матрицы в кинетическом и смешанном режимах в условиях принудительной конвекции.

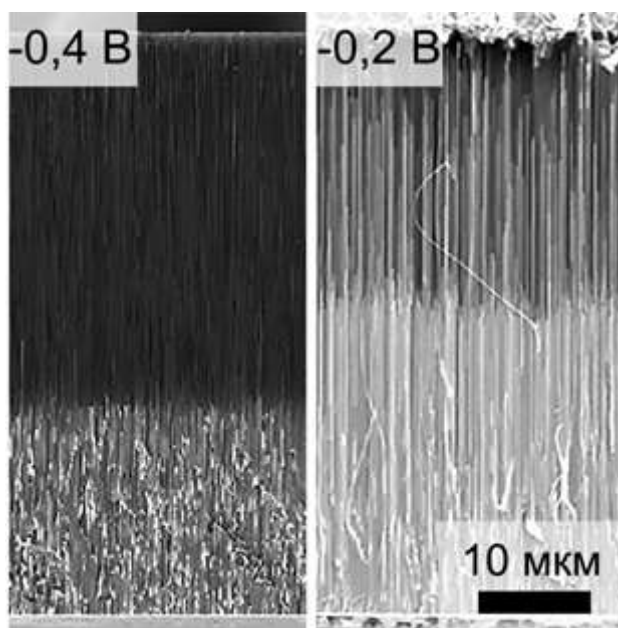


Рис.1 Боковые сколы нанокompозитов Cu/АОА, полученные в различных режимах осаждения (слева – диффузионный, справа – смешанный)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-00809).

- [1] *G. Possin. A Method for Forming Very Small Diameter Wires — Rev. Sci. Instrum. T. 41, C. 772, 1970.*
- [2] *S. Shin, T.T. Al-Housseiny, B.S. Kim, H.H. Cho, H.A. Stone. The race of nanowires: morphological instabilities and a control strategy — Nano Lett. T. 14, C. 4395, 2014.*
- [3] *D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov. Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays — Electrochim. Acta T. 96, C. 1, 2013.*

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Япрынцев А.Д.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

yaprynsev@mail.ru

Слоистые гидроксо соединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [1]. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания 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.

Цель данной работы – установление закономерностей формирования слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu-Tb) и их производных, содержащих в межслоевом пространстве анионы различных классов: органические анионы (алифатические и ароматические карбоксилаты и сульфонаты) и неорганические анионы (хлорид, нитрат, *клозо*-додекоборат анионы). Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ использовали, в том числе, методы гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработок [2]. Анализ состава, структуры и морфологии полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), рентгено-спектрального микроанализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии КР, термического и химического анализа.

Показано, что использование метода гомогенного осаждения в условиях гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки позволяет в одну стадию получить слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие хлорид-, нитрат-, *клозо*-додекаборат-, терефталат-анионы, а также анионы сульфоамино- и аминокислот. Анионообменные реакции с участием слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ позволяют получать слоистые гидроксиды РЗЭ с увеличенным межслоевым расстоянием (в 2-4 раза), содержащие

анионы алифатических кислот (лаурет- и лаурилсульфат, олеат, стеарат, алкилсульфонат анионы). Взаимодействие слоистого гидроксида иттрия с пероксидом водорода (как в жидкой, так и в газовой фазе) приводит к формированию достаточно устойчивого пероксопроизводного, содержащего 6.7% активного кислорода, который присутствует в составе этого соединения в виде гидропероксидных (HO_2^-) и пероксидных (O_2^{2-}) групп.

[1] Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Третьяков Ю.Д., Осико В.В. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки. Журн. неорганической химии. 2006. Т.51. №11. С. 1797–1803.

[2] Долгополова Е.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Шариков Ф.Ю., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Третьяков Ю.Д. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина. Журн. неорганической химии. 2012. Т.57. №10. С.1387-1391.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авдеева В.В., 28
Адонин С.А., 3, 59
Алексамян Д.В., 26
Алиханян А.С., 128
Ананьев И.В., 90, 139, 213
Анисимов А.А., 4
Анохин Е.О., 6
Антина Е.В., 116
Арапова О.В., 237
Аронов А.Н., 8
Бажин П.М., 106, 221
Бажина Е.С., 23
Бандукова А.Е., 10
Баранчиков А.Е., 71
Бахия Т., 12
Беззубов С.И., 21, 73, 96, 158
Беляев И.М., 14
Бережной Г.С., 15
Берекчян М.В., 17
Береснев Э.Н., 187
Берсенева А.А., 19
Билялова А.А., 21
Бирюков К.О., 55
Бовкунова А.А., 23
Бойцова О.В., 25
Брунова В.В., 26
Бунова Д.В., 28
Быков А.Ю., 180
Валеев Д.В., 30
Вараксина Е.А., 23, 90
Василенко В.Е., 32
Васильев А.В., 6, 34
Васильев П.Н., 36
Вахренев Р.Г., 122
Вашурин А.С., 88, 211, 219
Веселова В.О., 38
Веселова С.В., 40
Воинова В.В., 42
Волков А.О., 156
Волкова Ю.А., 134
Вологжанина А.В., 28, 222
Воронов В.А., 182
Воропаева Д.Ю., 43
Вошкин А.А., 75, 81
Гавриков А.В., 215
Гавричев К.С., 45
Гагарин П.Г., 45
Гайтко О.М., 47, 53, 172
Гарибин Е.А., 124
Гашигуллин Р.А., 49

Герман К.Э., 83
Гоголева Н.В., 235
Годунов Е.Б., **51**
Гоева Л.В., 114
Голодухина С.В., **53**
Голубенко Д.В., **55**
Горбачёв Е.А., 185
Горбунова Ю.Г., 15
Горичев И.Г., 51
Горобцов Ф.Ю., **57, 77**
Горох И.Д., **59**
Горщунов Б.П., 185
Гринева А.А., 67, 207
Гришанов Д.А., **61**
Гришко А.Ю., **63**
Губанов М.А., 237
Гусева Г.Б., 116
Гуськов В.Н., 45
Гущина И.И., **65**
Датчук Р.Р., **67**
Дедов А.Г., 86
Дивицкая Д.А., **69**
Доброхотова Ж.В., 36, 215
Долженко В.Д., 21, 73, 96, 158
Егорышева А.В., 19, 47, 53
Еременко И.Л., 90, 139, 205, 213, 222
Ерёмченко И.Л., 23
Ерзунов Д.А., 88
Ермакова Ю.А., 122
Ёров Х.Э., **71**
Ефимов Н.Н., 23, 36, 205, 213
Жаринова И.С., **73**
Жаринова М.Ю., 134
Жарова П.А., 237
Жданов А.П., 42, 94
Жижин К.Ю., 42, 94, 110, 180
Захаров Н.А., 149, 217
Захлевный А.В., 132
Заходяева Ю.А., 75, 81
Зиновьева И.В., **75**
Зорина-Тихонова Е.Н., 205, 222
Зубавичус Я.В., 189
Иванов В.К., 25, 71
Иванова В.М., **77**
Игонина Е.Д., **79**
Изотов А.Д., 51
Изюмова К.В., **81**
Ильин В.А., **83**
Илюхин А.Б., 36, 215
Иост К.Н., 189
Истомин П.В., 14
Истомина Е.И., 14
Казин П.Е., 6
Капаев Р.Р., **84**

Караваев А.А., **86**
Караванова Ю.А., 55, 134, 238
Квашнин С.Я., 132
Кернер А.А., **88**
Кецко В.А., 187
Ким В.П., 182
Кираев С.Р., **90**
Киракосян Г.А., 15
Кирпаль Ю.Г., **92**
Кискин М.А., 222
Кискин М.А., 23, 90, 139, 205, 213, 235
Клюкин И.Н., **94**
Коваленко И.В., **96**
Кожевникова Н.Е., **98**
Козерожец И.В., 230
Козлов В.А., 26
Колесник И.В., 79, **100**
Колесникова Е.Ю., **102**
Колмаков А.Г., 128
Колос А.В., **104**
Константинов А.С., **106**
Копьева М.А., 187
Корлюков А.А., 23
Коровушкин В.В., 163, 168, 209
Короленко П.П., **108**
Короленко С.Е., **110**
Костенко М.О., **112**
Кочнева И.К., **114**
Кравченко Э.А., 28
Кротова И.Н., 237
Крутько Д.П., 138
Ксенофонтов А.А., **116**, 118
Ксенофонтова К.В., **118**
Кубасов А.С., 4, 110, **120**, 203
Кузнецов Н.Т., 28, 57, 69, 77, 102,
110, 114, 141, 147,
152, 178, 180, 182
Кузнецов С.В., **122**, **124**
Кузнецова Е.С., 47
Кузьмина А.А., 226
Кулов Н.Н., 132, 199
Кулова Т.Л., 84
Лазарева Е.П., **126**
Ларионов М.Д., **128**
Ларкович Р.В., **130**
Лебедев В.А., 185
Лев О., 61, 138
Леонтьев А.П., 240
Лермонтов С.А., 71
Локтев А.С., 86
Лунин В.В., 112
Лупачев Е.В., 98, 108, **132**
Майзлиш В.Е., 219
Макулова С.А., **134**
Малинина Е.А., 28, 110, 114

Маренкин С.Ф., 8, 215
Марков А.А., 233
Мартынов А.Г., 15
Масленникова Л.С., **136**
Матвеев Е.Ю., 120, 203
Маякова М.Н., 122
Медведев А.Г., 61, **138**
Медведева А.Е., 136
Медведько А.В., 23
Мельников С.Н., **139**
Миронов С.М., 79
Митрофанова Е.С., 185
Михайлов А.А., 61, 138
Мокрушин А.С., 69, 138, **141**, 182
Мошарева М.А., **143**
Мясников С.К., 10, 199
Навасардян М.А., **145**
Нагорнов И.А., **147**
Напольский К.С., 79, 100, 240
Нелюбина Ю.В., 26
Нечаева О.А., **149**
Никифорова П.А., **150**
Николаев В.А., 141, **152**
Николаев С.А., 237
Николаевский С.А., 90, 139, 213
Никонов К.С., **154**
Новикова С.А., 43, 84, 130, 143
Новоторцев В.М., 36
Орлов М.А., 149, 217
Осико В.В., 124
Осипов А.К., **156**
Павлов К.Г., **158**
Пак А.М., 122
Паренаго О.О., 112
Пасынский А.А., 104, 201, 228
Петров А.А., **160**, 195
Петросянц С.П., 36
Петухов Д.И., 17
Подлесный А.К., **161**
Покровский О.И., 112
Поляков И.С., **163**
Полякова И.Н., 110, 114
Поминова Д.В., 122
Пономарев И.И., 134
Попов В.С., 138
Преображенский А.И., 102
Прихно И.А., **166**
Приходченко П.В., 61, 138
Просвирнин Д.В., 128
Пуховская С.Г., 88
Рахматуллин Р.Х., **168**
Родина А.А., **170**
Росляков И.В., 100, 185
Руднев П.О., **172**

Румянцев А.М., 136
Румянцев Е.В., 118
Русинова З.Р., **174**
Рыбалкина Е.Ю., 26
Рябова А.В., 122
Садовников А.А., **176**
Сафонов А.В., 83
Сафронова Е.Ю., 156, 166
Сахаров К.А., **178**
Севастьянов В.Г., 57, 69, 77,
102, 141, 147,
152, 178, 182
Селиванов Н.А., **180**
Сидоров А.А., 90, 213, 222, 235
Симоненко Е.П., 57, 69, 77,
102, 141, 147,
152, 178, 182
Симоненко Н.П., 57, 69, 77,
102, 141, 147,
152, 178, **182**
Симонов-Емельянов И.Д., 102
Сипягина Н.А., **184**
Скабицкий И.В., 104, 201
Скундин А.М., 84
Слепцова А.Е., 6, **185**
Смирнова М.Н., **187**
Смирнова Н.С., **189**
Сморчков К.Г., **191**
Соболев А.Н., **193**
Стенина И.А., 134, 150, 193, 226
Степанов Н.М., **195**
Столин А.М., 106, 221
Ступикова С.А., 116
Тайдаков И.В., 90
Тарасов А.Б., 160
Тарасов В.П., 83
Теплоногова М.А., **197**
Тихонов А.Ю., 10, 32, **199**, 224
Тихонова О.Г., 104, **201**
Ткачѳв С.В., 182
Трипольская Т.А., 61
Трусов Л.А., 6, 185
Труханов А.В., 163, 168, 209
Турьшев Е.С., 4, **203**
Тюкачева Е.А., **205**
Тюрин А.В., 45
Уварова М.А., 67, **207**
Федоров П.П., 122, 124
Федорченко И.В., 8
Филатов Г.А., **209**
Филиппова А.А., **211**
Хамизов Р.Х., 12
Хорошилов А.В., 45
Хромова О.В., **213**
Хрущева А.В., **215**
Цивадзе А.Ю., 15
Цыгановкина Е.В., **217**

Цымбаренко Д.М., 49
Чеканников А.А., 84
Черепова Ю.А., **219**
Чернова А.А., 211, 219
Чижиков А.П., **221**
Чистяков А.В., 237
Чистяков А.С., **222**
Чумакова Н.А., 237
Чураков А.В., 61, 145
Чурусова С.Г., 26
Шадрина А.А., **224**
Шайдуллин Р.Р., **226**
Шаповалов С.С., 104, 201, **228**
Шаталова Р.Е., **230**
Шекунова Т.О., **231**
Шембель Н.Л., 102
Шматко А.С., **233**
Шмелев М.А., **235**
Эзжеленко Д.И., **237**
Эллерт О.Г., 47
Юрова П.А., 92, **238**
Яковлев М.В., **240**
Якушев И.А., 233
Япрынцев А.Д., 25, 161, 170, **242**
Ярославцев А.Б., 84, 134, 143, 156, 238
Ярославцев С.А., 84