

**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
10–13 АПРЕЛЯ 2018 ГОДА
VIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2018 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

Программный комитет:

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

Порядок работы: Конференция проводится с 10 по 13 апреля 2018 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 10 апреля с 10:00 до 10:45. Открытие конференции будет проходить в 217 аудитории (2 этаж). Заседания будут проходить в 217 аудитории (2 этаж) и в малой учебной аудитории (МУА, этаж А) в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 11 и 12 апреля в холле 1 этажа ИОНХ РАН.

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

Формат докладов: Предусматривается продолжительность пленарных докладов – 20 мин., устных секционных докладов — 10 мин, кратких презентаций — 3 мин. Иллюстративные материалы устных докладов должны быть представлены в виде Power Point Presentation (формат *.ppt). В день выступления необходимо скопировать презентации докладов на ноутбук организаторов в ауд. 217 (минимум за 15 минут до начала заседания). Стенды формата А1 могут быть размещены во время обеденного перерыва в день доклада.

ЛЕКЦИИ И ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ ЛИПИДНЫХ МОЛЕКУЛ

Болдырев И.А.

Институт биоорганической химии имени академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН

ivan@lipids.ibch.ru

Специфика работы с липидами состоит в необходимости учитывать не только свойства индивидуальных липидов, но и вклад каждого компонента в свойства сложных липидных смесей. Учитывая многообразие форм, которые могут принимать липидные агрегаты (липидный полиморфизм) задача учета влияния каждого компонента в смеси часто не имеет простого решения.

В докладе представлены последние достижения Лаборатории Химии Липидов ИБХ РАН в области изучения взаимосвязи между структурой липидов и свойствами их агрегатов. Часть этих разработок носит фундаментальный характер, как например работа по внедрению в ацильные цепи липидов модификаторов жесткости [1]. Другая часть имеет прикладное значение — например, работы по морфологии ДНК/липидных комплексов для трансфекции [2] и разработке флуоресцентных сенсоров на основе липидов [3].

Особая гордость Лаборатории — умение учитывать свойства липидных агрегатов при проектировании новых липидных молекул. Например учет профиля латерального давления в липидном бислое при проектировании новых зондов для фосфолипазы А2 (маркера воспалительных процессов) позволил создать систему детектирования этого фермента с чувствительностью на порядок превышающей ближайшие аналоги [4].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-20440).

[1] Semenova A.A., Chugunov A.O., Dubovskii P.V., Chupin V.V., Volynsky P.E., Boldyrev I.A. (2011). The role of chain rigidity in lipid self-association: Comparative study of dihexanoyl- and disorbyl-phosphatidylcholines. *Chem. Phys. Lipids* 165, 382–386.

[2] Alekseeva A.S., Maslov M.A., Antipova N.V., Boldyrev I.A. (2011). Comparison of two lipid/DNA

complexes of equal composition and different morphology. *Colloids Surf B Biointerfaces* 88 (1), 512–516.

[3] Алексеева А.С., Третьякова Д.С., Мельникова Д.Н., Молотковский Ю.Г., Болдырев И.А. (2016). Новый флуоресцентный мембранный зонд (2,3;5,6 бисциклогексил)bodipy меченный фосфатидилхолн. *Биорг. хим.* 42 (3), 339–344.

[4] Alekseeva A.S., Korotaeva A.A., Samoilova E.V., Volynsky P.E., Vodovozova E.L., Boldyrev I.A. (2014). Secretory phospholipase A2 activity in blood serum: The challenge to sense. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 454 (1), 178–182.

МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОЙ СВЯЗИ БОР-КИСЛОРОД В КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОМ АНИОНЕ

Клюкин И.Н., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

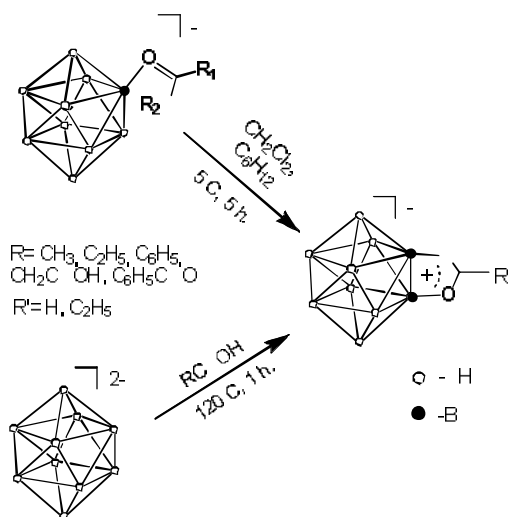
klukinil@gmail.com

Центральное место в химии кластеров бора занимают *клозо*-боратные анионы общего вида $[B_nH_n]^{2-}$, где $n=10, 12$. Так, анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обладает целым рядом отличительных физико-химических свойств, таких как низкая токсичность, термическая, гидролитическая и окислительная устойчивость. Разработано множество подходов к функционализации *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В основе данных подходов лежат разнообразные процессы, протекающие по механизму электрофильного, радикального, нуклеофильного замещения. Особый интерес представляют производные *клозо*-боратных анионов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Данное обстоятельство связано с легкостью получения подобных производных и возможностью дальнейшей модификации.

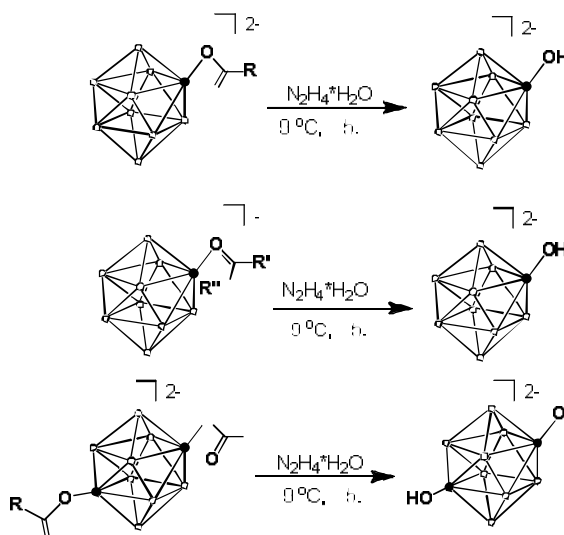
В данной работе рассмотрены основные подходы к созданию связи бор-кислород, которые были разработаны нашим научным коллективом.

В ходе выполнения работы, предложен и применен новый подход к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')_n]^{(2-n)-}$, где $n=1,2$, заключающийся в использовании в качестве электрофильного агента трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Степень замещения в *клозо*-декаборатном анионе зависит от количества CF_3SO_3H и условий синтеза. Так, в присутствии одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные $[2-B_{10}H_9(OR'R'')]^-$. Тогда как в случае 2 эквивалентов CF_3SO_3H , образуются $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$.

Найдено, что взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона вида $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]$, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента. При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]$. При этом нуклеофильная атака по атому бора, соседнего экваториального пояса осуществляется атомом кислорода уже введенного заместителя.



Разработан новый метод синтеза гидрокси-клозо-декаборатов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OH})_n]^{2-}$, $n=1,2$, основанный на взаимодействии карбоксилатных и карбоксониевых производных клозо-декаборатного аниона с водно-спиртовым раствором гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для дизамещенных продуктов получены два региоизомера $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$ (получен впервые).



Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 16-29-01093 офи_м,
 РФФИ 16-03-01039_a

**ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ Р-ЭЛЕМЕНТОВ.
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Приходченко П.В.

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

prikhman@gmail.com

Кристаллические пероксокомплексы германия, олова и теллура выделены из водных растворов пероксида водорода и охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК- и РАМАН-спектроскопии, ДСК и термогравиметрии [1,2,3]. Кристаллическая структура пероксогерманатов и гидропероксостаннатов включает, соответственно, центросимметричный гексаядерный пероксогерманат-анион $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]^{6-}$ и гомолептический гексагидропероксостаннат-анион $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ [1,2]. Кристаллические пероксотеллураты аммония содержат пероксотеллурат-анионы с биядерным фрагментом $\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})$ с одной μ -оксо- и двумя μ -пероксо-мостиковыми группами [3].

Пероксид водорода взаимодействует с р-элементами только в основных условиях, образуя пероксо- или гидропероксокомплексы. Кроме того, поскольку пероксид водорода обладает кислотными свойствами, его добавление к водным растворам гидроксокомплексов р-элементов приводит к снижению рН и вызывает их поликонденсацию. Однако гидропероксокоординация препятствует процессу поликонденсации и стабилизирует образующийся золь, который можно использовать для формирования тонких пленок пероксокомплексов р-элементов на различных подложках [4-7]. Простое добавление "антирастворителя" к исходным пероксидсодержащим золям позволяет получить тонкие пленки пероксогерманата, пероксостанната, пероксоантимоната или пероксокомплексов других р-элементов на поверхности частиц различных минералов или оксида графена. Дальнейшая химическая или термическая обработка позволяют получить соответствующие оксидные и сульфидные композиты [4-10]. Композиционные материалы на основе оксидов и сульфидов р-элементов и восстановленного оксида графена, полученные пероксидным методом, проявляют хорошие электрохимические свойства в качестве анодов для литий-, натрий- и калий-ионных аккумуляторов.

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

- [1] *Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Vener M.V., Tripol'skaya T.A., Cohen S., Lev O., Prihodchenko P.V.* Potassium, cesium, and ammonium peroxogermanates with inorganic hexanuclear peroxy bridged germanium anion isolated from aqueous solution// *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 8058.
- [2] *Churakov A.V., Sladkevich S., Lev O., Tripol'skaya T.A., Prihodchenko P.V.* Cesium hydroperoxostannate: first complete structural characterization of a homoleptic hydroperoxocomplex// *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 4762.
- [3] *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V., Grishanov D.A., Prihodchenko P.V., Lev O.* Peroxide coordination of tellurium in aqueous solutions// *Chem. - A Eur. J.* 2016. V. 22. P. 2980.
- [4] *Sladkevich S., Mikhaylov A.A., Prihodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., Lev O.* Antimony tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H₂O₂ solutions: a new generic film coating from basic solutions// *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 9110.
- [5] *Sladkevich S., Gun J., Prihodchenko P.V., Gutkin V., Mikhaylov A.A., Novotortsev V.M., Zhu J. X., Yang D., Yan Q.Y., Hng H.H., Tay Y.Y., Tsakadze Z., Lev O.* Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries// *Nanotechnol.* 2012. V. 23. P. 485601.
- [6] *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Mason C. ., Nagasubramanian A., Madhavi S., Batabyal S.K., Zhang Q., Gun J., Prihodchenko P.V., Lev O.* Graphene oxide supported sodium stannate lithium ion battery anodes by the peroxide route: low temperature and no waste processing// *J. Mater. Chem. A* 2015. V. 3. P. 20681.
- [7] *Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Grishanov D.A., Yu D.Y.W., Gun J., Sladkevich S., Lev O., Prihodchenko P.V.* GeO₂ thin film deposition on graphene oxide by the hydrogen peroxide route: evaluation for lithium-ion battery anode// *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017. V. 9. P. 9152.
- [8] *Yu D.Y.W., Prihodchenko P.V., Mason C.W., Batabyal S.K., Gun J., Sladkevich S., Medvedev A.G., Lev O.* High-capacity antimony sulphide nanoparticle decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries// *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2922.
- [9] *Lakshmi V., Chen Y., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Sultana I., Rahman M.M., Lev O., Prihodchenko P.V., Glushenkov A.M.* Nanocrystalline SnS₂ coated onto reduced graphene oxide: demonstrating the feasibility of a non-graphitic anode with sulfide chemistry for potassium-ion batteries// *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 8272.

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, МАГНИТНЫЕ
И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
КВАЗИОДНОМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Труханов А.В., Канюков Е.Ю.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь

truhanov86@mail.ru

В последние несколько десятилетий не ослабевает интерес в области разработки технологий синтеза и исследования функциональных магнитных наноматериалов на основе многокомпонентных сплавов металлов группы железа, включая наноструктурированные пленки, многослойные наноразмерные пленочные структуры, а также и квазиодномерные и нольмерные структуры (нанопроволоки, нанотрубки, квантовые точки) и т.п. Это обусловлено как научной значимостью, так и перспективами практических применений этих материалов. Практический интерес к многослойным наноструктурам обусловлен возможностью их использования в качестве чувствительных элементов головок записи-считывания, решения различного типа задач магнитометрии – определения местоположения объекта по магнитному полю Земли, измерения бесконтактным способом угла поворота и линейного перемещения, распознавания образа ферромагнитных объектов, работы в составе датчиков тока, адресной доставки лекарств в организме путем управления внешним магнитным полем и т.д. Интерес фундаментальных исследований многослойных пленочных и квазиодномерных структур (нанопроволок) обусловлен наличием эффекта гигантского магниторезистива (ГМР). Эффект ГМР - это резкое уменьшение электрического сопротивления в многослойных структурах на основе чередующихся ферромагнитных и немагнитных слоев при наложении внешнего магнитного поля. ГМР в многослойных структурах, по абсолютной величине, гораздо выше по сравнению с эффектом анизотропного магниторезистива (АМР), характерного для ферромагнитных материалов. За открытие эффекта ГМР в многослойных наноразмерных структурах ученые Альбер Ферт (Франция) и Петер Грюнберг (Германия) были удостоены Нобелевской премии по физике в 2007 году. Природа ГМР обусловлена квантово-механическим явлением – сильным различием вероятности рассеяния электронов проводимости с различным направлением спина

относительно вектора намагниченности ферромагнитных слоев. Уменьшение сопротивления многослойной пленочной структуры происходит из-за снижения рассеяния спин-поляризованных электронов на границах раздела магнитных слоев при упорядочении их векторов намагниченности во внешнем магнитном поле. Эффект упорядочения соседних ферромагнитных слоев заключается в переходе от антипараллельной к параллельной ориентации векторов намагниченности. В качестве ферромагнитных слоев используют переходные магнитные металлы (Co, Ni, Fe) и многокомпонентные сплавы на их основе.

Уникальные физико-химические, магнитные и электрические свойства для квазиодномерных магнитных объектов можно получить при формировании полых структур или нанотрубок на основе элементов триады железа. Следует отметить, что на свойства нанотрубок большое влияние оказывает не только материал, но и форма. Например, большое aspectное соотношение вытянутых нанообъектов обеспечивает выделение в них оси легкого намагничивания, а полая форма нанотрубок, за счет отсутствия магнитной сердцевины, предоставляет возможность реализации наноструктур с однородными полями коммутации, гарантирующими воспроизводимость результатов. Низкая объемная плотность полых нанотрубок позволяет им плавать в жидкостях (в том числе биологических) и делает их пригодными для применения в биотехнологии (например, при использовании в качестве основы для создания контрастных жидкостей), а увеличенная удельная площадь поверхности обеспечивает возможность получения большего количества функциональных связей и, соответственно, перемещения большего количества полезных грузов при доставке лекарств и генов. Благодаря полой структуре представляется возможным формировать многостеночные структуры типа «трубка в трубке». Учитывая, что форма, размеры, кристаллическая структура и, соответственно, свойства формируемых нанообъектов существенным образом зависят от условий получения, детально рассмотрены механизмы формирования нанотрубок в порах ионно-трековых мембран при различных напряжениях электрохимического осаждения, а также обсуждаются перспективы использования данных квазиодномерных магнитных структур для биомедицинских применений.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА И ИОНЫ РЗЭ

Андреев М.Н., Краснобров В.Д., Каралаш С.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

hitfooter@gmail.com

В последнее время материалы на основе стекол, содержащих ионы РЗЭ, активно исследуются, поскольку они могут использоваться в качестве перспективной основы для производства лазеров в ультрафиолетовой и видимой области, инфракрасных сенсоров [1] и оптических носителей информации [2]. Преимущество стекол заключается в их химической устойчивости, а также в высокой механической и термической стабильности. В данной работе рассматривается совместное влияние ионов РЗЭ и наночастиц золота на получение и оптические свойства стекол состава $K_2O-PbO-SiO_2$.

Синтез стекол проводили, исходя из шихты на основе K_2CO_3 , Pb_3O_4 , SiO_2 , KNO_3 , в которую было добавлено 0,05% SnO_2 сверх массы шихты. Золото вводилось в шихту в виде 0,02% раствора $H[AuCl_4]$ (сверх массы шихты), который получали непосредственно перед синтезом растворением точно отвешенного количества золота в царской водке. В качестве источника РЗЭ в шихту добавляли 6,23% R_2O_3 ($R = Er, Gd$), включенные в массу шихты. Стекла варили в высокотемпературной электропечи при 1500-1550°C в алуэндловых тиглях, вырабатывали на чугунную плиту и отжигали. По данным ICP-MS количество лантаноидов в стекле в 1,1-1,2 раза меньше ожидаемого, а количество золота уменьшается в 2 раза за счет улетучивания компонентов в процессе варки. Золотосодержащие стекла без РЗЭ после выработки не имели окраски, что свидетельствует об отсутствии в них наночастиц золота. Для образования и роста наночастиц стекла подвергали вторичной термообработке при 550 - 600°C, в результате которой происходило наведение окраски. Было обнаружено, что образование наночастиц золота в стеклах, содержащих ионы лантаноидов, происходит самопроизвольно и не требует дополнительной термической обработки (самонаведение). В спектрах золото-эрбиевых стеклах присутствует широкий пик плазмонного резонанса

(≈ 530 нм) и частично перекрывающаяся с ним узкая полоса (520 нм), соответствующая f-f переходу $^4I_{15/2} - ^2H_{11/2}$ в ионах Er^{3+} (рис. 1).

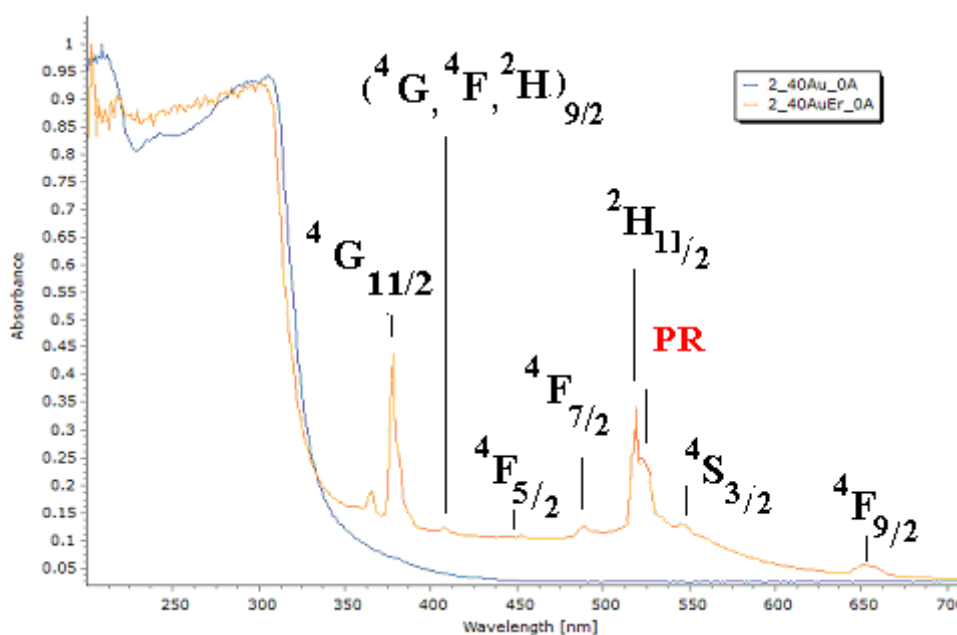


Рис. 1. Спектры поглощения стекол $K_2O \cdot 1,77PbO \cdot 7,63SiO_2 \cdot (28 \text{ ppm Au})$ и $K_2O \cdot 1,73PbO \cdot 8,69SiO_2 \cdot 0,17Er_2O_3 \cdot (40 \text{ ppm Au})$, полученных без вторичной термообработки

Полученные стекла после выхода из печи имели розовую (только Er), желто-коричневую окраску (AuEr) или вовсе не были окрашены (только Au). Спектр люминесценции эрбиевых стекол не претерпел значительных изменений в присутствии наночастиц золота даже после многочасового наведения стекла. Это может свидетельствовать об отсутствии переноса электронной плотности с РЗЭ на наночастицы золота, который был описан в германий-теллуридных стеклах [3]. Окраска стекол, одновременно содержащих наночастицы золота и ионы РЗЭ, объясняется наложением индивидуальных полос поглощения эрбия на полосу плазмонного резонанса наночастиц золота. В то же время, было показано, что ионы РЗЭ ускоряют процесс образования и роста наночастиц золота, то есть вызывают самонаведение стекла «золотой рубин».

[1] *P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, and Y. Aoyagi* Observation of confinement-dependent exciton binding energy of GaN quantum dots// *Appl. Phys. Lett.* 1998. v. 73. p. 1104.

[2] *Ki-Soo Lim, Chul-Woo Lee, and Sung-Taek Kim* Infrared to visible up-conversion in Cr:Tm:Ho:YAG// *J. Lumin.* 2000. № 87-89. С. 1008.

[3] *V.A.G. Rivera, Y. Ledemi, S.P.A. Osorio et al* // Tunable plasmon resonance modes on gold nanoparticles in Er^{3+} -doped germanium–tellurite glass//*Journ. Non-Cryst. Sol.*, 2013, v.378, p. 126

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО $L_n(III)$ И ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА $M(I)$ НА СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $M(I)-L_n(III)-V(IV)$ С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Бажина Е.С.*¹, *Кискин М.А.*¹, *Александров Г.Г.*¹, *Корлюков А.А.*², *Сидоров А.А.*¹,
Ерёменко И.Л.^{1,2}

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

evgenia-VO@mail.ru

Интерес к синтезу гетерометаллических комплексов 3d-4f элементов обусловлен, в первую очередь, их физико-химическими свойствами, перспективными для создания новых магнитных и люминесцентных материалов. Одним из подходов к синтезу таких соединений является использование устойчивых комплексов 3d-элементов, содержащих свободные для координации функциональные группы, способные связывать ионы лантанидов.

Анионы малоновой кислоты (mal^{2-}) и ее замещенных производных (R_2mal^{2-}) способны формировать с атомами переходных металлов M^{II} бис-хелатные дианионы $[M(mal)_2]^{2-}$ (или $[M(mal)_2(H_2O)]^{2-}$), которые, благодаря мостиковой координации свободных атомов кислорода, способны служить «блоками» при конструировании гетерометаллических полимерных структур с ионами *s*- или *d*-металлов [1]. В настоящей работе мы исследовали возможность связывания бис-хелатных «блоков» оксованадия(IV) $[VO(cbdc)_2(H_2O)]^{2-}$ ($cbdc^{2-}$ – анион циклобутан-1,1-дикарбонической кислоты) с ионами 4f-металлов (L_n^{III}).

Установлено, что при взаимодействии $VOSO_4$ с K_2cbdc и $L_n(NO_3)_3$ в зависимости от природы редкоземельного металла образуются соединения трех структурных типов: (1) – координационные 1D полимеры $\{[L_n(VO)(cbdc)_2(H_2O)_7]^{1/2}[VO(cbdc)_2]\}_n$ ($L_n = La, Ce$) (рис. 1 а), (2) – 3D полимеры $\{[KL_n(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_9] \cdot 3.5H_2O\}_n$ ($L_n = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$), образованные трехъядерными фрагментами $\{L_n(VO)_2\}$ (рис. 1 б), и (3) – молекулярные комплексы $\{[KL_n(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_{11}] \cdot 2H_2O\}_2$ ($L_n = Er, Tm, Yb, Lu$ и Y), содержащие биядерные фрагменты $\{L_n(VO)\}$ (рис. 1 в).

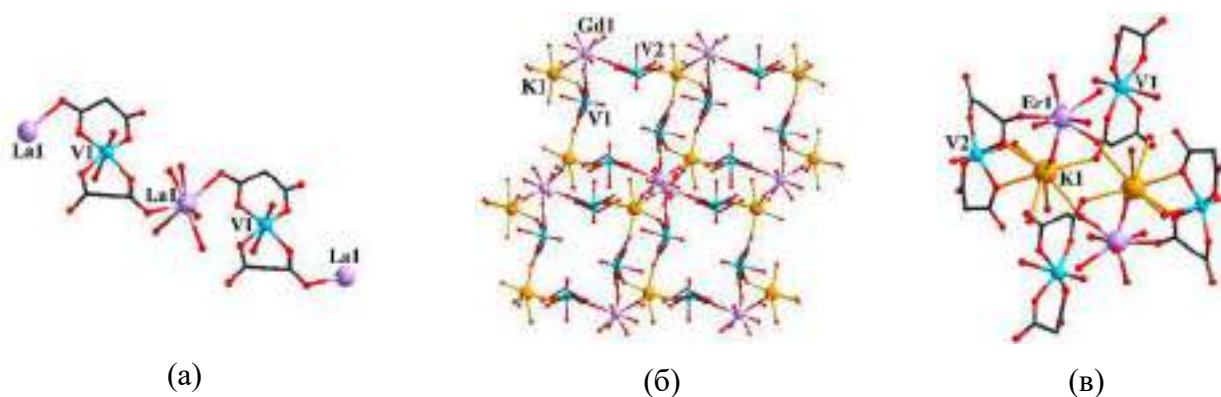


Рис. 1. Три структурных типа гетерометаллических комплексов, формирующихся в системе $K^I-Ln^{III}-V^{IV}$: (а) – 1D полимер; (б) – 3D полимер; (в) – молекулярный комплекс (циклобутановые фрагменты лиганда и атомы водорода не показаны).

Оказалось, что замена катиона щелочного металла M^I в реакционной системе $M^I-Ln^{III}-V^{IV}$ также оказывает влияние на структуру формирующегося гетерометаллического комплекса. Так, при изучении системы $K^I-Gd^{III}-V^{IV}$ было показано, что замена K^+ катионами Na^+ , Rb^+ и Cs^+ приводит к кристаллизации, соответственно, 1D полимера $[NaGd(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_{10}]_n$ (рис. 2 а), 3D полимера $\{[RbGd(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_{10}] \cdot 2.5H_2O\}_n$ (рис. 2 б) и молекулярного комплекса $\{[CsGd(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_{11}] \cdot 5H_2O\}_2$ (рис. 2 в), которые образованы трехъядерными фрагментами $\{Gd(VO)_2\}$.

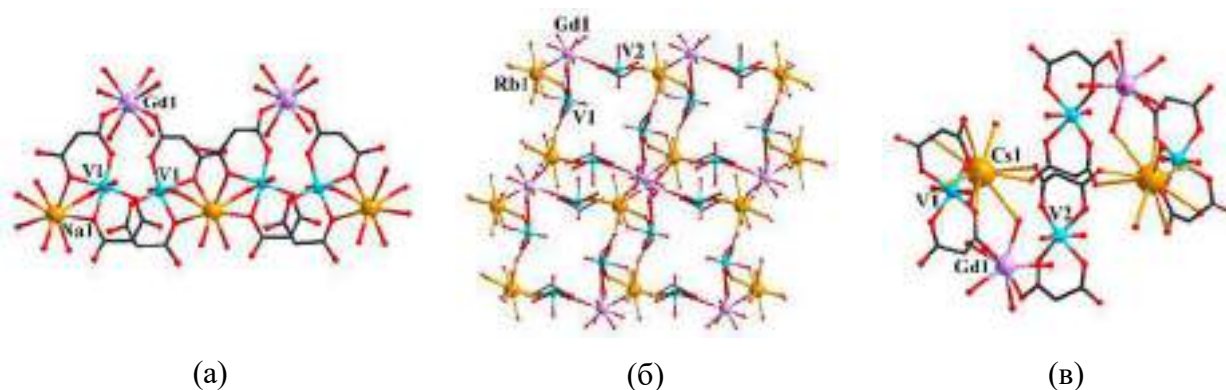


Рис. 2. Строение комплексов $Gd^{III}-V^{IV}$, полученных в системах с катионами Na^+ (а), Rb^+ (б) и Cs^+ (в) (циклобутановые фрагменты лиганда и атомы водорода не показаны).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-3514.2017.3) и Российского научного фонда (проект №16-13-10537).

[1] Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Bogomyakov A.S., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Ugolkova E.A., Kiskin M.A., Minin V.V., Sidorov A.A., Eremenko I. L. Chemical Design of Heterometallic Coordination Polymers Based on $\{Cu(Me_2mal)_2\}$ Fragment// Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 547.

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

Бахия Т.^{1,2}, Хамизов Р.Х.³, Володина М.О.⁴

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² НИЦ АО НПП «Радий», Москва

³ Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

crbakhia@list.ru

Аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок обладают высокими значениями пористости (сегодня лучшие показатели достигают 99,9 %), высокими показателями удельной площади поверхности и низким значением плотности, а также 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.

Нами был модифицировали метод синтеза аэрогеля зарубежных коллег с получением образцов, не уступающих по характеристикам существующим аналогам.

Были синтезированы образцы аэрогеля, которые могут быть применимы в ячейках для емкостной деионизации воды.

На основе результатов, рассчитанных по модели БЭТ и БДХ, был сделан вывод о том, что образец мезопористый и имеет значение удельной площади более 200 м²/г.

В ходе работы нами были сравнены такие методы восстановления аэрогеля как парами D-глюкозы (обработка в течение 12 часов) и микроволновым излучением (5 мин, 950 Вт). Был сделан вывод о необходимости увеличения времени обработки в СВЧ-излучении в связи с тем, что, по данным рамановской спектроскопии и рентгенофазового анализа, восстановление во втором случае прошло хуже.

[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

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ТРАНСПОРТА ЧЕРЕЗ ПОРЫ НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА НА ПРИМЕРЕ МЕМБРАН АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Берекчиян М.В., Петухов Д.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

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. Известно, что наиболее удачно с этой задачей справляются мембраны. Например, уже разработано множество методов мембранного разделения жидких смесей. Однако некоторые важные проблемы всё ещё требуют усовершенствования. Среди таковых фильтрация растворов, опреснение и очистка воды. Более того, сейчас нет единой модели ионной диффузии через пористые среды, обладающей предсказательной способностью.

В связи с этим, целью данной работы было изучение эффективного коэффициента диффузии D_e ионов в нанопорах анодного оксида алюминия для построения модели ионного транспорта через пористые среды.

Мембраны анодного оксида алюминия с заданным диаметром пор в диапазоне от 20 до 100 нм были выбраны как идеальный модельный объект. Все образцы синтезировали анодным окислением алюминия в 0,3 М растворе $H_2C_2O_4$ при температуре 1–2°C и различных напряжениях. После анодирования удаляли металлическую подложку в растворе 0,5 М $CuCl_2$ и 5 масс.% HCl . Травление барьерного слоя проводили в 2,5 М растворе H_3PO_4 с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Измерение D_e проводили в ячейке, состоящей из двух отсеков, разделённых мембраной. Концентрацию ионов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Структуру мембран изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Согласно экспериментальным данным, скорость проникновения ионов при относительно низких концентрациях сильно зависит от pH раствора (рис. 1), что приводит к изменению D_e . По всей видимости, существует две причины подобного поведения ионов: изменение мембранного потенциала $\Delta\Phi_m$ с изменением pH раствора и диффузия катионов водорода при низких значениях pH, которые проникают через мембрану быстрее, чем другие катионы. В результате происходит

одновременное снижение D_e катионов и увеличение D_e анионов вследствие сохранения электронейтральности раствора. Однако повышение концентрации соли приводит к уменьшению влияния рН и, следовательно, выравниванию D_e катионов и анионов (рис. 2), которые, тем не менее, всё ещё остаются ниже объёмного коэффициента диффузии D_0 из-за характерного профиля двойного электрического слоя внутри поры, затрудняющего выход ионов. Стоит отметить, что D_e различных катионов снижается с увеличением их заряда вследствие возрастания электростатических взаимодействий с поверхностью мембраны и другими частицами. Кроме того, было изучено влияние микроструктуры мембран на ионный транспорт. В частности, показано, что толщина мембраны не оказывает влияния на D_e ионов в широком диапазоне (от 25 до 200 мкм). Также установлено, что уменьшение диаметра пор приводит к снижению D_e , что может быть объяснено усилением взаимодействия ионов со стенками поры. Стоит отметить, что диаметр пор влияет на D_e катионов и анионов в разной степени, поэтому микроструктура мембран оказывает существенное влияние на разделение ионов. Так как диаметр пор зависит от напряжения анодирования, это может быть связано с различной поверхностной плотностью фиксированного заряда на стенках пор для образцов, синтезированных в разных условиях. Для проверки данной гипотезы был измерен мембранный потенциал $\Delta\Phi_m$ и предприняты попытки описать полученные данные в рамках ТМС-теории, которая на сегодняшний день является общепринятой моделью ионного транспорта через нанопористые среды.

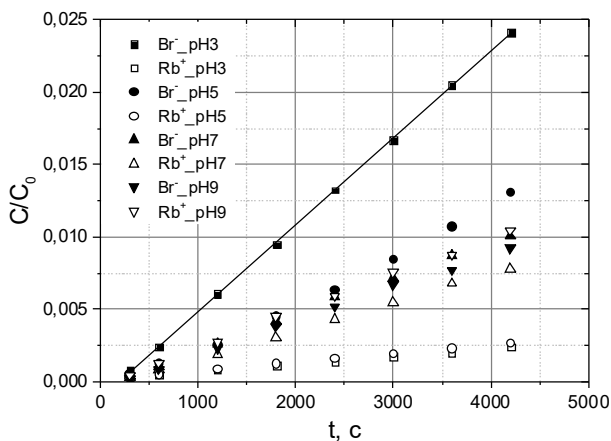


Рис. 1. Зависимость нормированной концентрации Rb^+ и Br^- от времени при различных значениях рН

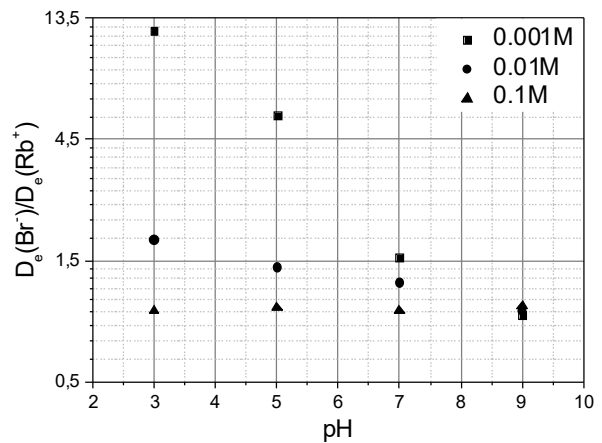


Рис. 2. Отношение эффективных коэффициентов диффузии Br^- и Rb^+ для различных концентраций $RbBr$

Таким образом, в рамках данной работы были получены эмпирические зависимости D_e от рН раствора, концентрации и природы диффундирующих ионов, толщины мембраны (от 25 до 200 мкм) и диаметра пор (от 20 до 100 нм). Кроме того, был измерен мембранный потенциал $\Delta\Phi_m$ и предприняты попытки описать полученные данные в рамках ТМС-теории.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ PbSb_2O_6

*Берсенева А.А.*¹, *Егорышева А.В.*²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

berseniha@gmail.com

Функциональные материалы на основе сложных оксидов РЗЭ находят применение в различных отраслях науки и техники, возрастающие потребности которых требуют, как усовершенствования уже известных материалов, так и поиска новых. В 1970 году Blasse [1] изучал возможности гетеровалентного изоморфного замещения в структурном типе PbSb_2O_6 и показал существование значительного числа тройных оксидов, в том числе с редкоземельными катионами. Изучение этих соединений ограничилось расчетом параметров кристаллической решетки и регистрацией оптических спектров поглощения. Целью нашей работы является поиск, разработка методов синтеза, первичная характеристика сложных оксидов РЗЭ со структурой PbSb_2O_6 в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{La--Gd}$.

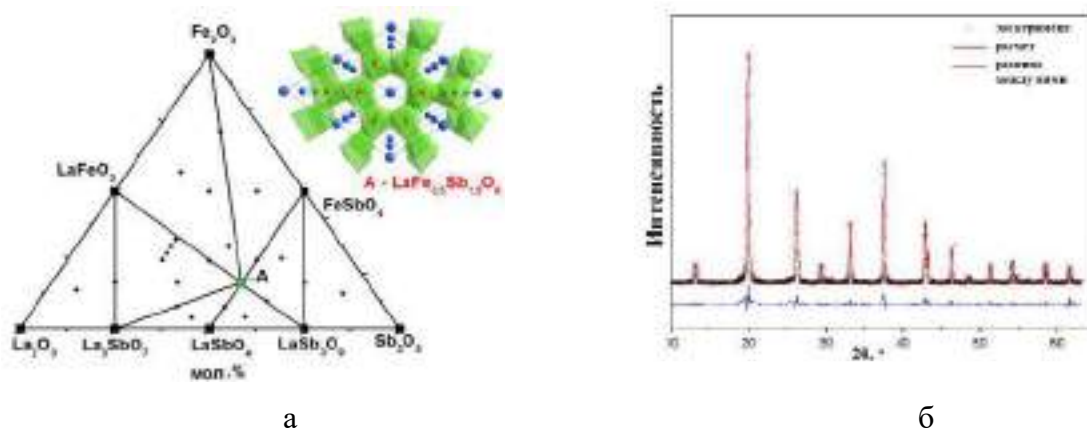


Рис.1. Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области при 900°C и структура $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (а). Дифрактограмма $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\lambda=0.119546$ нм (б).

Впервые построено изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ (Рис. 1а). Показано, что в системе реализуется один тройной оксид $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Расчет структуры по методу Ритвельда ($R_{\text{wp}}=3.71$) показал (Рис.1б), что соединение относится к структурному типу PbSb_2O_6 (пр. гр. $P-31m$) и имеет параметры кристаллической решетки $a=b=5.2446$ (3), $c=5.1930(3)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Структура представляет собой чередующиеся слои, состоящие из шестичленных колец, образованных связанными по ребру октаэдрами FeO_6 и

SbO_6 (Рис. 1а). Атомы La заполняют октаэдрические полости между слоями октаэдров FeO_6 и SbO_6 так, что полиэдры LaO_6 не имеют общих вершин. Такая структура может стать перспективной для создания новых люминофоров. Показано влияние метода синтеза на морфологию частиц $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Образцы, синтезированные твердофазным методом (Рис.2а) и методом соосаждения (Рис.2б), состояли из агрегированных квазисферических частиц, а синтез в расплаве солей ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) привел к образованию гексагональных пластин с толщиной 40 нм и поперечным размером 4–6 мкм (Рис.2в).

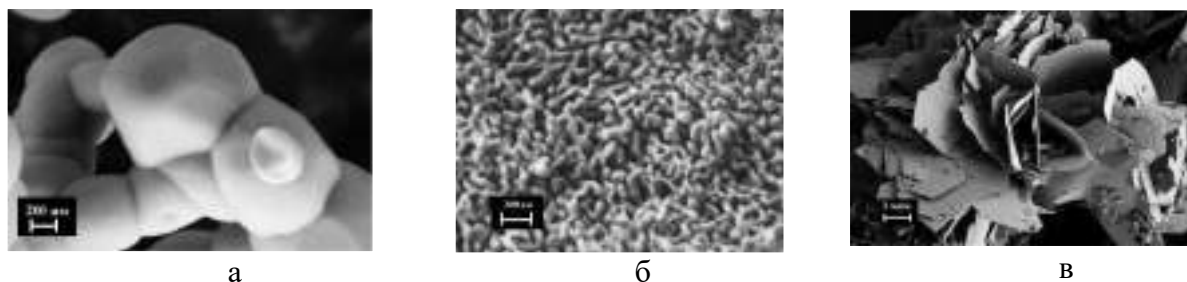


Рис.2. $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированный твердофазным методом (а), методом соосаждения с последующим отжигом (б) и методом в расплаве солей (в).

Построено изотермическое сечение системы $\text{Ce}_2\text{O}_x\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_y$ и показано, что в данной системе реализуется соединение $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 . Дальнейшее исследование показало, что в соединения $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 реализуются в широком ряду $\text{Ln}=\text{La--Sm}$. Параметры решеток этих соединений, определенные методом полнопрофильного анализа, монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса РЗ иона. Поскольку сложные оксиды РЗЭ с железом продемонстрировали перспективность их использования в качестве катализаторов окисления СО, нами были проведены первичные каталитические тесты. Они показали, что все соединения ряда $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ имеют высокую эффективность в реакции окисления СО.

Изучение галлийсодержащих соединений $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ показало, что они реализуются в более широком ряду РЗЭ ($\text{Ln}=\text{La--Gd}$). Параметры кристаллических решеток этих соединений незначительно меньше железосодержащих аналогов, и монотонно уменьшаются при увеличении порядкового номера РЗЭ. Для изучения возможности использования данного структурного типа в качестве матрицы люминофора нами был синтезирован ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($x=0\text{--}0.15$). Форма спектра люминесценции синтезированных образцов соответствовала люминесценции иона Pr^{3+} .

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

- [1] Blasse, G., A. D. M. De Pauw *Compounds with lead antimonate structure* // **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 1970 г., V. 32, № 8, P. 2533–2537, DOI: 10.1016/0022-1902(70)80298-6

ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ TiO₂

Бойцова О.В.^{1,2}, Нечаев Е.Г.¹, Садовников А.А.¹, Иванов В.К.¹

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

boytsova@gmail.com

Высокоориентированные неорганические материалы, получившие название *мезокристаллов* из-за особенностей своей архитектуры и морфологии, имеют огромный потенциал в качестве материалов для оптики, энергетики, медицины и др. [1]. В данной работе была предложена простая методика синтеза получения мезокристаллов NH₄TiOF₃ и TiO₂ с участием полимеров типа Brij@ (Brij58, BrijC10 и BrijS100) [2]. Предприняты попытки модифицировать поверхность получаемых мезокристаллов с целью расширения области их функциональных свойств. Для этого проводились окислительные реакции полимеров, используемых в качестве синтетической матрицы, с применением микроволнового излучения и без. Качество полученных продуктов и наличие в них требуемых функциональных групп было подтверждено с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные с участием модифицированных полимеров кристаллы диоксида титана срачиваются неразрывно плотно. Это связано с повышением активности функциональных групп в синтетических метасуловиях. Размер наночастиц диоксида титана в полученных кристаллах составляет порядка 25-40 нм, что соответствует размеру частиц в мезокристаллах, получаемых с участием тех же полимеров без модифицирования.

В данной работе впервые предложена методика получения покрытий из мезокристаллов диоксида титана и геля прекурсоров методом спин-коатинга. При подборе условий варьировались подложки (PETG, стекло, ITO), количество вещества, скорости вращения и количество слоев. На данный момент установлено, что формирование равномерной поверхности (покрытие около 98% поверхности подложки) происходит при условиях нанесения более 3 слоев. Оптимальная скорость составляет 3000-5000 rpm, для полимерной подложки типа PETG – не более 3000. При синтезе уделялось внимание заполнению поверхности и равномерности покрытия. В ходе работы проводились исследования устойчивости мезокристаллов диоксида титана в матрице Brij под действием UV излучения. В результате обработки данных выявлены наиболее фотоактивные представители

мезокристаллов (ими оказали композитные материалы на основе диоксида титана и полимера Brij58и BrijC10). Надо отметить, что результат был за два года работы улучшен на 30%. Полученные нетоксичные фотокатализаторы потенциально могут быть использованы в медицине, пищевой и косметической промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК 336.2017.3

- [1] O. V. Boytsova, A. A. Sadovnikov, K. E. Yorov, A. N. Beltiukov, A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov, X. Zhong, D. J. Lewis, P. O'Brien and A. J. Sutherland, CrystEngComm., 2017, 19, 3281.
- [2] O.V. Boytsova, A.E. Baranchikov, A.D. Yapryntsev, A.V. Garshev, V.K. Ivanov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63, No. 5, pp. 567–573.

**АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ
БОКСИТА И ЗОЛЫ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ
С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТА –
ПОЛИОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ**

Валеев Д.В.

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

dmvaleev@yandex.ru

Полиоксихлорид алюминия (ПОХА) – химический реагент, который применяют на водоканалах для очистки питьевой воды от цветности и мутности. Основной технологией производства ПОХА является обработка гидроксида алюминия или металлического алюминия с соляной кислотой [1]. В связи с высокой стоимостью и дефицитом данных материалов, большой интерес представляет замена данного сырья на минеральное (боксит) или техногенное (зола угольных электростанций) [2]. Так как основные алюмосодержащие минералы – бемит, каолинит и муллит плохо разлагаются соляной кислотой при атмосферном давлении, в данной работе был применен автоклавный процесс. Это позволило отказаться от дополнительного металлургического передела - предварительного обжига сырья с сульфатом аммония [3].

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

Растворы, полученные после выщелачивания боксита и золы, использовали в качестве коагулянта для очистки воды Москва-реки. Исследовалось снижение показателей мутности, цветности и перманганатной окисляемости, а также остаточное содержание Al, Fe в очищенной воде.

Проведенные исследования показали, что при выщелачивании боксита и золы соляной кислотой в автоклавных условиях степень извлечения алюминия в раствор превысила 90%. Изучение коагулирующих способностей алюмохлоридных растворов показало, что данные коагулянты по своим свойствам не уступают промышленному реагенту Аква-Аурат 18,

а показатели очистки воды соответствуют предельно допустимым значениям согласно СанПиН 2.1.4.1074-01.

[1] Патент РФ №2300499 Способ получения гидроксохлорида алюминия из технического гидроксида алюминия и соляной кислоты.

[2] *Беляк А.А.* и др. Изучение коагулирующей способности новых алюминийсодержащих коагулянтов для очистки природных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 5. – С.32-36.

[3] *Elizabet M. van der Merwe et al.* Ammonium sulphate and/or ammonium bisulphate as extracting agents for the recovery of aluminium from ultrafine coal fly ash // Hydrometallurgy. – 2017. №171. – P.185-190.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Василенко В.Е.^{1,2}, Тихонов А.Ю.¹, Мясников С.К.¹

¹ Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

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

vladvas94@yahoo.com

В процессе добычи и переработки нефти значительное количество воды попадает в почву и водоемы в виде водонефтяной эмульсии, что причиняет серьезный ущерб природе и человеку. Из-за растущего объема промышленных отходов, поступающих в окружающую среду, нарушается экологическое равновесие.

Основной задачей при очистке промышленных вод от продуктов нефтепереработки является разделение устойчивых водонефтяных эмульсий. Существует ряд методов, применяемых при очистке подобных вод. Можно отметить два принципиально различных подхода к разделению эмульсий, а именно: реагентный, требующий применения химических реагентов, таких как деэмульгаторы, и безреагентный, использующий физические методы воздействия, такие как нагрев и др.

Настоящая работа посвящена изучению и сравнению различных физических методов воздействия при разделении водонефтяных эмульсий.

Модельную эмульсию водного раствора (далее вода), содержащего 20% масс. NaCl (соль используется в буровых растворах), и нефти марки Urals получали путем перемешивания раствора в течение 0.5, 5 и 15 минут роторной мешалкой. Для определения количественного состава эмульсии проводили ряд экспериментов с отношением воды к нефти по массе от 0.25 до 2.25 с шагом в 0.25, а на основании полученных результатов серию опытов при отношении 1.75. В последнем случае время разделения эмульсии оказалось самым большим, что удобно при сравнении с другими изучаемыми методами. Полученная эмульсия являлась эмульсией обратного типа (вода в нефти) (рис. 1.).

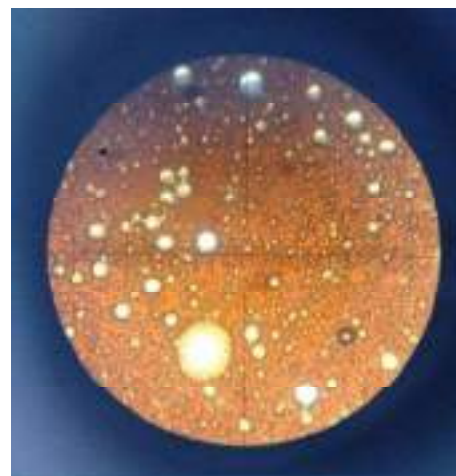


Рис. 1. Эмульсия обратного типа

Для разделения водонефтяной эмульсии использовали следующие методы: отстаивание за счет разности плотностей воды и нефти, конвективный нагрев, ультразвуковое воздействие, микроволновое излучение и их совмещенные варианты. В этих экспериментах в первую очередь стояла задача определения таких параметров, как время воздействия ультразвука, его мощность, температурный режим и мощность микроволнового излучения, при которых скорость разделения эмульсии становилась максимальной. Лучший результат был достигнут за 10 сек. ультразвукового воздействия при минимальной мощности (для уменьшения мощности воздействия ультразвуковой ванны эксперимент проводился в системе из нескольких стаканов, поставленных друг в друга). Наиболее эффективный температурный режим при конвективном нагреве 70°C , а мощность микроволнового излучения 100 Вт.

На рис. 2. показаны зависимости эффективности разделения от времени. Эффективность определялась по высоте столба воды в разделяющейся эмульсии, отнесенного к исходному значению уровня воды (до создания эмульсии).

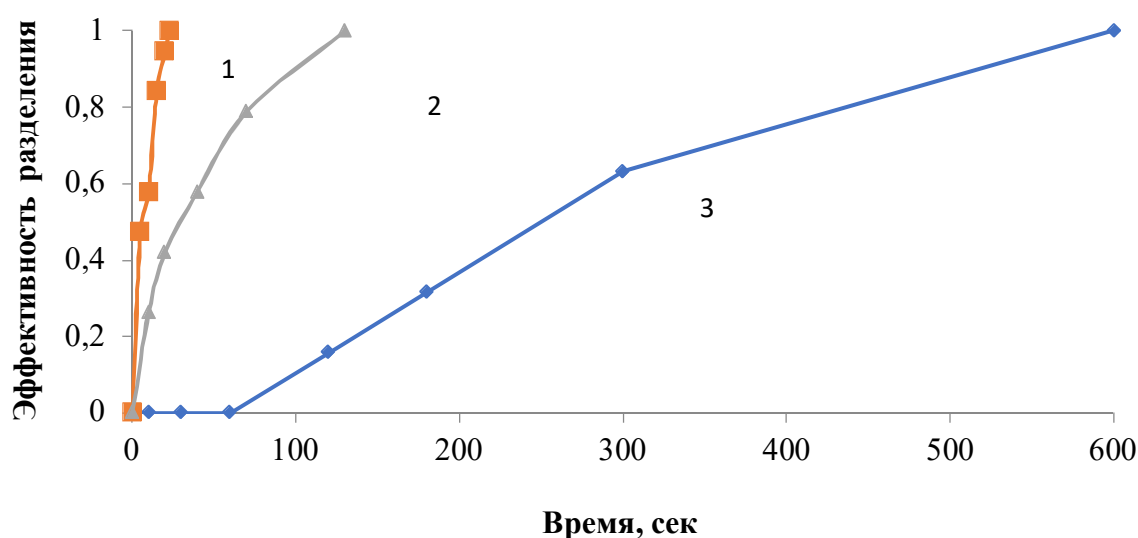


Рис. 2. Эффективность различных методов разделения: 1 – микроволновое излучение с повышающейся температурой от 20°C до 35°C за 23 сек. воздействия; 2 – совмещенное ультразвуковое воздействие с одновременным механическим перемешиванием 1 об./сек. при 70°C и последующим отстаиванием в течение 2 минут; 3 – традиционное отстаивание при комнатной температуре.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что при отношении содержания воды к нефти, равном 1.75 по массе, время разделения водонефтяной эмульсии (кривая 3, рис. 2.) самое продолжительное и составило 10 минут. При комбинированном методе с ультразвуковым воздействием (кривая 2, рис. 2.) оно уменьшилось в 5 раз и составило 2 минуты, а при микроволновом воздействии (кривая 1, рис. 2.) от 20 до 30 сек., что оказалось в 20-30 раз меньше, чем при отстаивании.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МОНОЯДЕРНЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ-ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

*Васильев П.Н., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б.,
Новоторцев В.М.*

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

anubisvas@gmail.com

В настоящее время карбоксилатные производные лантанидов (Ln) представляют собой одну из наиболее многочисленных и разнообразных групп координационных соединений. Такое структурное разнообразие связано с возможностью проявления карбоксилат-анионами разнообразных структурных функций [1], и, в свою очередь, приводит к наличию у этих соединений ценных физико-химических свойств – фотофизических, магнитных, сорбционных, каталитических и т.д. [2, 3]. Последнее обеспечивает постоянный высокий интерес к синтезу и исследованию таких комплексов.

В настоящей работе синтезирована и исследована серия новых изоструктурных моноядерных комплексов лантанидов состава $[Ln(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Ln = Eu–Yb (**1-8**), Y(**9**); acac^- – ацетилацетонат (пентан-2,4-дионат) анион, PyrCOO^- – анион пиразин-2-карбоновой кислоты). Установлены (РСА) молекулярные (рис. 1) и кристаллические структуры всех соединений.

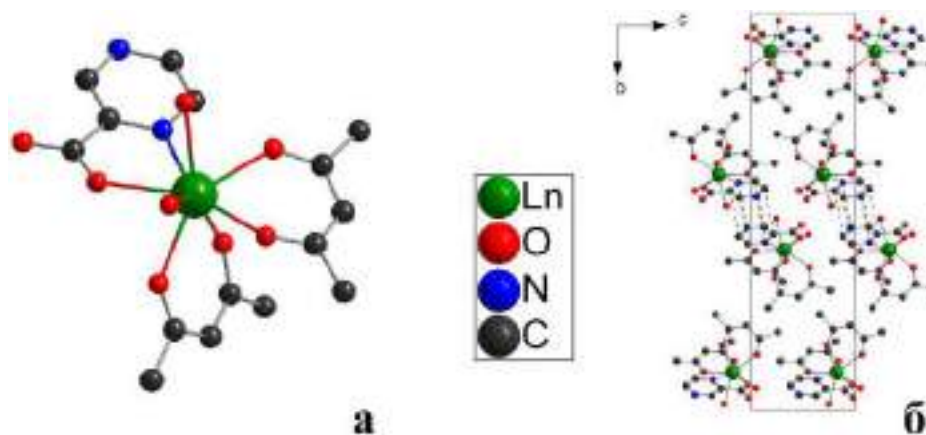


Рис. 1. Молекулярная структура $[Ln(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а) и проекция элементарной ячейки на плоскость bc (б). Атомы Н не показаны. Показаны стэкинг-взаимодействия между пиразиновыми кольцами ближайших молекул.

Для всех комплексов были исследованы температурные зависимости статической магнитной восприимчивости в интервале $T = 2 - 300$ К в поле 5000 Э. С целью определения возможного наличия медленной магнитной релаксации в комплексах с «анизотропными» Ln^{3+} проведены измерения динамической магнитной восприимчивости для комплексов **3-8** (Tb^{3+} - Yb^{3+}). На рис. 2 представлены результаты исследования комплекса **8** (Yb). Показано наличие у комплексов **3, 4, 6** и **8** свойств, характерных для молекулярных магнетиков.

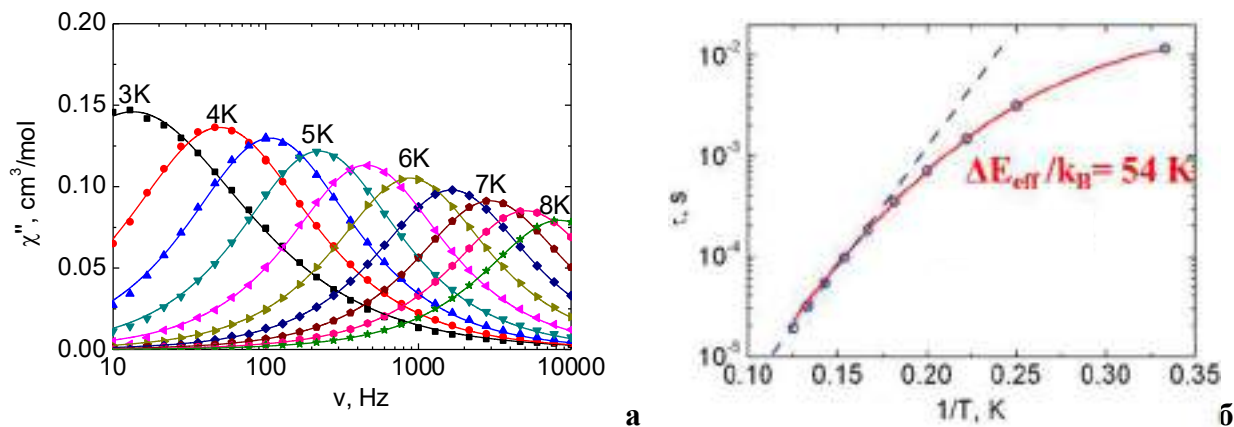


Рис.2. Частотные зависимости мнимой χ'' компоненты динамической восприимчивости комплекса **8** (Yb) в магнитном поле 2000 Э (а). Зависимости времени релаксации от обратной температуры для комплекса **8** (б) в оптимальном магнитном поле $H_{\text{DC}} = 2000$ Э.

Обработка экспериментальных зависимостей $\chi''(\nu)$ для всех соединений с использованием обобщенной модели Дебая позволила получить температурные зависимости времени релаксации. Аппроксимацией высокотемпературных частей зависимостей $\tau(1/T)$ законом Аррениуса $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_{\text{eff}}/k_B T)$ (рис. 2б) были определены величины эффективных энергетических барьеров перемагничивания ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B$) и времена наискорейшей релаксации (τ_0). Для соединений **4, 6, и 8** величины $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и τ_0 в оптимальных полях оказались равными 77 К и $8.5 \cdot 10^{-10}$ с (1500 Э), 21 К и $8.0 \cdot 10^{-9}$ с (1000 Э), 54 К и $7.4 \cdot 10^{-8}$ с (2000 Э), соответственно.

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

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

- [1] Ch. Huang, Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Singapore, 2010, p. 575.
- [2] T. Fiedler, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast and M. M. Lezhnina, Eur. J. Inorg. Chem., 2007, 291–301.
- [3] M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and S. T. Liddle, Chem. Sci., 2016, 7, 155–165.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОР $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

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

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

gagarin@igic.ras.ru

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

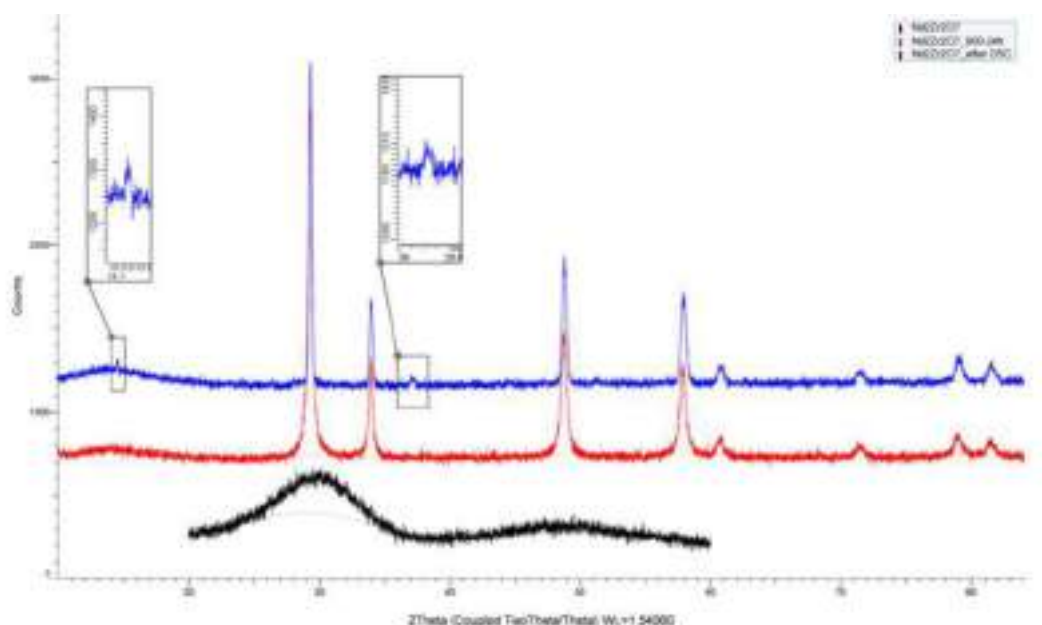


Рис.1 Формирование структурного типа пирохлора у цирконата неодима:
черн.- аморфный прекурсор, красн. – структурный тип флюорита после отжига при 1170 К,
син.- проявление структурного типа пирохлора после нагревания до 1720 К.

Методом обратного осаждения с последующим отжигом при 1400°C синтезированы цирконаты лантаноидов со структурой пироклор состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Полученные образцы идентифицировали с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) рисунок 1, и электронного микроскопа JSM-6700F. Полученные данные параметров кристаллической решетки хорошо совпадают с литературными данными.

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции исследованных веществ, 298.15 К.

Состав	$C_p^0(\text{T})$	$S^0(\text{T})$	$\Phi^0(\text{T})$	$H^0(\text{T}) - H^0(0)$
	Дж/(К моль)			Дж/моль
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	223.2±0.4	237.6±0.5	108.9±0.2	38360±80
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	242.0±0.5	248.4±0.5	113.4±0.2	40260±80
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	224.7±0.4	248.5±0.5	118.4±0.2	38770±80
$\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$	224.6±0.4	246.9±0.5	115.9±0.2	39070±80
$\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$	222.1±0.4	237.8±0.5	110.6±0.2	37940±80
$\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$	232.3±0.5	245.7±0.5	113.1±0.2	39540±80

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 15-03-04388 и 18-33-00185).

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДОПИРОВАННОГО РЗЭ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

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

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

phigoros@gmail.com

В настоящее время большое интерес вызывают такие классы материалов, как нанокристаллические порошки и тонкие пленки. На их свойства влияют как химический состав, так и различные характеристики самого материала – будь то его морфология или, в случае пленки, толщина, адгезия функционального слоя к подложке и многое другое. Перспективным методом получения наноструктурированных материалов различного типа – от нанопорошков до композиционных материалов – является золь-гель технология с применением гидролитически активных прекурсоров класса алкокси- β -дикетонатов металлов [1-5]. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса получения тонких пленок состава $\text{Ln}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с использованием алкоксиацетилацетонатов металлов.

В данной работе рассмотрены процессы синтеза гетеролигандных комплексов класса алкоксиацетилацетонатов металлов. В качестве центральных атомов комплексов использовались катионы иттрия, алюминия, европия и эрбия; источником алкоксильных фрагментов выступал *n*-бутанол. Для исследования данных процессов использовались методы колебательной и электронной спектроскопии. С использованием синтезированных комплексов методом *dip-coating* были получены пленки состава $\text{Ln}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$) на кварцевых и Al_2O_3 -подложках, которые после термообработки, необходимой для кристаллизации целевой фазы граната, затем были охарактеризованы методами СЗМ, РФА, ИК-спектроскопии отражения. Из использованных таким образом растворов комплексов-прекурсоров далее через стадию гидролиза и поликонденсации формировались ксерогели, а в результате дальнейшего прокалывания порошков протекала кристаллизация оксидов состава $\text{Eu}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Продукты термообработки исследовались методами РФА и ИК-спектроскопии, а также были охарактеризованы их оптические свойства.

Работа выполнена при частичной (в части синтеза иттрий-алюминиевого граната)

финансовой поддержке проекта РФФ №17-73-20181.

- [1] *Simonenko N.P.* Production of 8%Y₂O₃–92%ZrO₂ (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 CeO₂-Y₂O₃ 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 (Y₃Al₅O₁₂) 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 (Y₃Fe₅O₁₂) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ 4,4-БИС(ИМИДАЗОЛ-2-ИЛИДЕН) ОКИСЛИТЕЛЬНОМ СОЧЕТАНИЕМ АБНОРМАЛЬНОГО КАРБЕНА

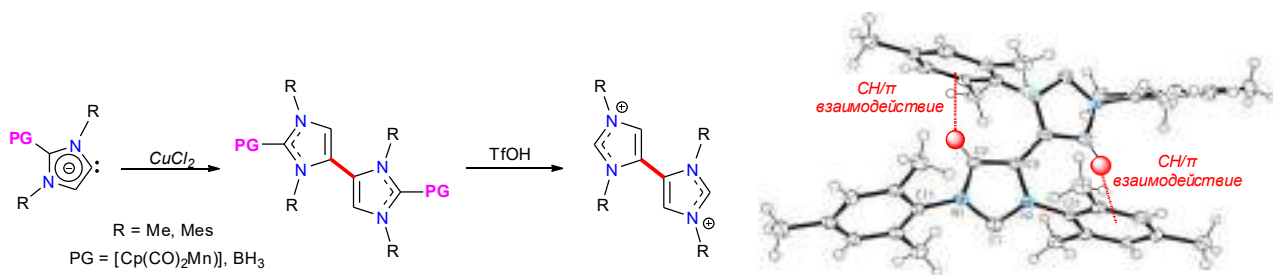
Гринева А.А.

Лаборатория Химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

grinyova.alina@mail.ru

В последние два десятилетия комплексы N-гетероциклических карбенов (NHC-) с переходными металлами нашли широкое применение в различных областях химии, в первую очередь, как катализаторы разнообразных реакций гомогенного катализа. Известные к настоящему времени лиганды этого типа представлены или соединениями, содержащими два гетероциклических фрагмента, связанных ароматическим спейсером, или одним NHC-фрагментом, имеющим два карбеновых центра [1-4].

В представленной работе обсуждается новый тип NHC-лигандов, содержащих два имидпзол-2-иллидена, связанных ординарной C-C связью, возникающей в результате реакции окислительного сочетания абнормального карбена, содержащего защитные заместители [Cr(CO)₂Mn] [5] или боран [6] с их последующим снятием при протонировании сильными кислотами.



Оказалось, что полученные лиганды обладают необычной планарной конформацией, стабилизированной двумя C–H...π взаимодействиями, что вероятно определяет получение с высоким выходом карбеновых биядерных гомо-, гетерометаллических комплексов родия, марганца и палладия[7].

Работа выполнена в рамках программы совместных исследований с Лабораторией координационной химии (LCC CNRS, Toulouse, France, Prof. Noel Lugan) и при финансовой поддержке Посольства Франции в Москве (Стипендия Вернадского).

- [1] Peris, E. *Chem. Rev.*, **2016** DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00695;
- [2] Peris, E. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 5777;
- [3] Mata, J. A.; Hahn, F. E.; Peris, E. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1723;
- [4] Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 3551.
- [5] Valyaev, D. A.; Uvarova, M. A.; Grineva, A. A.; César, V.; Nefedov, S. E.; Lugan, N. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 11953;
- [6] Solovyev, A.; Lacôte, E.; Curran, D. P. *Org. Lett.*, **2011**, 13, 6042;
- [7] Lugan, N.; Valyaev, D. A.; Grineva, A. A.; César, V.; Filippov, O.A.; Khrustalev, V.N.; Nefedov, S.E. *Angew. Chem., Int.*, 2018.

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

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

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

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

grishanovdm@gmail.com

Впервые получен неорганический пероксокомплекс германия – пероксогерманат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из 5% водно-пероксидного раствора германата аммония. Кристаллический полиядерный пероксогерманат аммония охарактеризован методами РСА, РФА, КР-спектроскопии и термическим анализом [1]. Пероксогерманат-анион представляет собой центросимметричный гексаядерный анион $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]^{6-}$ с шестью $\mu\text{-O}$ и шестью $\mu\text{-OO}$ мостиковыми группами.

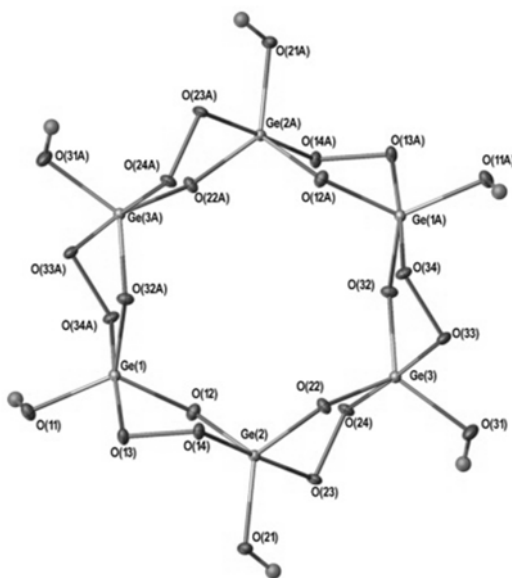


Рис. 1. Структура гексаядерного аниона $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]^{6-}$

Водные растворы, содержащие пероксогерманат аммония, были использованы в качестве исходных систем для получения композиционных наноматериалов на основе соединений германия пероксидным методом [2].

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

- [1] Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Vener M.V., Tripol'skaya T.A., Cohen S., Lev O., Prihodchenko P. V. *Inorganic Chemistry* 2015, **54**, 8058–8065.
- [2] Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Grishanov D.A., Yu D. Y.W., Gun J., Sladkevich S., Lev O., Prihodchenko P.V. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2017, **9**, 9152-9160.

УЛЬТРАПОРИСТЫЙ ОКСИГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

Ёров Х.Э.¹, Баранчиков А.Е.², Ходан А.Н.³, Иванов В.К.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

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

³ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

khursandy@gmail.com

Окисление металлического алюминия на воздухе в присутствии ртути, приводящее к образованию оксидных фаз и быстрому разрушению алюминиевых изделий, известно уже более 100 лет. Продуктом такого окисления является наноструктурированный оксигидроксид алюминия, характеризующийся волокнистой структурой и крайне низкой плотностью (~ 0.013 г/см³), что позволяет отнести его к аэрогелям (АГ) на основе одномерных структур. В последние годы активно проводятся исследования гибридных АГ и значительный интерес вызывает возможность получения АГ, модифицированных координационными соединениями металлов, придающими им дополнительную функциональность.

Целью настоящей работы является разработка методов получения аэрогелей Al_2O_3 , полученных контролируемым окислением алюминия через слой амальгамы, модифицированных трис(8-оксихинолилат)ом алюминия.

Исходные АГ Al_2O_3 были получены по стандартной методике. Модификация АГ была проведена путём их выдерживания в парах 8-оксихинолина при 60°C в течение 5-7 дней. Также в ходе работы была проведена модификация Al_2O_3 , полученного отжигом исходных АГ при температурах до 1150°C. Методами рентгенофазового, термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, измерением контактного угла смачивания, гелиевой пикнометрии, ИК- и люминесцентной спектроскопии проведены комплексные исследования образцов АГ. Обработка как исходных, так и отожженных до 900°C образцов приводит к получению гидрофобных и супергидрофобных АГ (контактный угол смачивания водой до 150°). Показано, что высокая удельная площадь поверхности (~ 200 м²/г), характерная для исходных АГ, сохраняется при их термическом отжиге до 900°C и незначительно меняется при модифицировании. Модифицированные аэрогели показали интенсивную люминесценцию с максимумом $\lambda_{em} \sim 550$ нм при длине волны возбуждения $\lambda_{ex} = 300$ нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-53-150007).

- [1] *A. C. Pierre, G. M. Pajonk*, Chemistry of Aerogels and Their Applications. Chem. Rev. 102, 4243–4266 (2002).
- [2] *J. L. Vignes et al.*, Ultraporous monoliths of alumina prepared at room temperature by aluminium oxidation. J. Mater. Sci. 43, 1234–1240 (2008).
- [3] *M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius, H. Hillebrecht, W. Brütting*, Preparation and characterization of blue-luminescent tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3). Adv. Funct. Mater. 13, 108–112 (2003).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН-3500 – Na₂SO₄ – ВОДА

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

¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

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

yz@igic.ras.ru

Математическое моделирование фазового равновесия в двухфазных водно-полимерных системах затруднено из-за сложного механизма физико-химического взаимодействия компонентов смеси. Известно, что существуют два основных подхода к математическому моделированию этих систем. Оба из них используют концепцию локальных составов – уравнения *NRTL*, *UNIQUAC* и их модификации. Первый подход основан на «подробном» описании взаимодействия реальных частиц имеющихся в растворе. При этом молекула полимера представлена соответствующими сегментами с заданной структурой полимера в целом [1]. Главным недостатком этого подхода можно назвать большое количество используемых параметров модели. Второй подход заключается в упрощенной схеме рассмотрения участвующих в фазовом равновесии компонентов – рассматриваются брутто-составы каждого из компонентов, без учета реально присутствующих в растворе частиц [2].

С целью подтверждения работоспособности и эффективности этого метода для расчета двухфазных водных систем нами проведено математическое моделирование фазового равновесия в системе поливинилпирролидон-3500 – Na₂SO₄ – вода с помощью модели локальных составов *UNIQUAC* в программном комплексе *AspenPlus*. Исходные экспериментальные данные о фазовом равновесии были взяты из литературного источника [3]. При подборе параметров модели использовался метод максимального подобия.

Подобраны параметры модели *UNIQUAC* и по нему рассчитаны равновесные составы жидких фаз. Полученное выражение позволяет адекватно описать фазовое равновесие жидкость-жидкость в системе поливинилпирролидон-3500 – Na₂SO₄ – вода.

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

- [1] *Bokis C.P., Chen C.-C., Mathias P.M.* Application of the Electrolyte-Polymer NRTL Model to Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Solutions Containing Polymer and Salt. AIChE. 2001. Spring Nation Meetin: Houston, USA. – 35 p.
- [2] *Lemos L.R., Patricio P.R., Rodrigues G.D., et al.* Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation // *Fluid Phase Equilibria*. 2011. V.305. P.19–24.
- [3] *Zafarani-Moattar M.T., Abdizadeh-Aliyar V.* Thermodynamic studies on the complete phase diagram of the ternary aqueous system containing polyvinylpyrrolidone 3500 and sodium sulfate at different temperatures: Experiment and correlation // *J. Chem. Thermodynamics*. V.98. 2016. P.71–80.

**МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
РЯДА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ
В СИСТЕМЕ ПЭО-1500 – СОЛЬ – ВОДА**

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

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

² Московский технологический университет

³ Московский политехнический университет

yz@igic.ras.ru

Важным направлением развития экстракционных процессов является поиск новых экстракционных систем, более экологически чистых и безвредных [1, 2]. В последние десятилетия многие исследователи обратили свое внимание на разработку химико-технологических процессов, отвечающих принципам «зеленой химии» [3]. В связи с этим, большую перспективу применения имеют двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров, которые активно изучаются для извлечения и очистки органических и неорганических веществ [4, 5].

В качестве объектов исследования были выбраны ароматические (бензойная, салициловая и сульфосалициловая) и алифатические (муравьиная, уксусная, пропионовая и др.) карбоновые кислоты. Данный выбор обусловлен необходимостью выделения и разделения органических кислот из природных и техногенных продуктов.

Установлены количественные характеристики экстракции ароматических и алифатических карбоновых кислот. Изучено влияние состава системы, температуры, молекулярной массы полимера на распределение исследуемых кислот в двухфазных системах. Изучено влияние добавок (амины и соли ЧАО) на распределение органических кислот. Показана перспективность использования двухфазных водных систем для извлечения ряда водорастворимых органических кислот из водных растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00521 «а».

- [1] *Falcon-Millan G., Durand A., et al.* Phosphoric acid partition in aqueous two-phase systems // *J. Mol. Liq.* 2017. V.214. P.967–973.
- [2] *Hatti-Kaul R.* Aqueous two-phase systems: review // *Molecular Biotechnology.* 2001. V.19. P.269–276.
- [3] *Keshav A., Wasewar K.* Physical extraction of propionic acid // *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.* 2010. V.3. №3. P.290–302.
- [4] *Wu X., Li G., Yang H., Zhou H.* Study on extraction and separation of butyric acid from *clostridium tyrobutyricum* fermentation broth in PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system // *Fluid Phase Equilibria.* 2015. V.403. P.36–42.
- [5] *Заходяева Ю.А., Шашкова Ю.И., Зиновьева И.В., Шкинев В.М., Мясников С.К., Вошкин А.А.* Межфазное распределение бензойной кислоты в системе полиэтиленоксид 1500 – Na₂SO₄ – вода // «V Международная конференция-школа по химической технологии (ХТ'16)»: матер. конф. Волгоград. 2016. – с. 282–283.

АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ НИКЕЛЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ NiO

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

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

vlada-2@mail.ru

Одним из главных практических применений современной химии является разработка и совершенствование методов синтеза функциональных наноматериалов. В то же время большой интерес вызывают наноразмерные материалы на основе оксида никеля (NiO), обладая широким спектром уникальных свойств. Этот оксид в альфа-модификации ведёт себя как антиферромагнетик, является перспективным полупроводниковым материалом, также находит своё применение при создании газовых сенсоров, является компонентом топливных элементов и может служить катализатором при гидрировании. Из наиболее универсальных подходов для получения наноматериалов различного типа является золь-гель технология, основанная на гидролизе алкокси-β-дикетонатных прекурсоров. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза алкоксиацетилацетонатов никеля, как перспективных прекурсоров тонкоплёночных функциональных материалов на основе оксида никеля.

Синтез алкоксиацетилацетоната никеля проводился путём термообработки раствора ацетилацетоната никеля в н-бутиловом спирте, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Этот процесс контролировался с применением электронной и колебательной спектроскопии. Также для характеристики продуктов был использован метод рефрактометрии, а реологические свойства растворов изучались методом ротационной вискозиметрии. Были получены нанодисперсные порошки оксида никеля, которые были изучены с помощью РФА и СЭМ. Кристаллизация оксидов из ксерогелей исследовалась методом ТГА/ДСК. Методом dip-coating были получены тонкоплёночные наноструктуры NiO на поверхности кремниевых и стеклянных подложек. Их микроструктура изучалась с помощью растровой электронной микроскопии. Полученные

оксидные плёнки были изучены с помощью ИК- и УФ-спектроскопии пропускания (в ультрафиолетовой и видимой областях). Также были исследованы хемосенсорные свойства наноструктурированных плёнок NiO при детектировании различных газов.

[1] *E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov* Synthesis of Ultrafine Yttrium Aluminum Garnet Using Sol–Gel Technology // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 57. p. 1521–1528,

[2] *N. P. Simonenko, V. A. Nikolaev, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov* Influence of the Composition of $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ Complexes and Hydrolysis Conditions on the Synthesis of Titania by Sol–Gel Technology // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 61. p. 929–939,

[3] *N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, A. S. Mokrushin, V. S. Popov, A. A. Vasiliev, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov* Thin Films of the Composition 8% Y_2O_3 –92% ZrO_2 (8YSZ) as Gas-Sensing Materials for Oxygen Detection // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62. p. 695–701.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 4f- И 3d-4f-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АНИОНА 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

³ Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН

⁴ Московский физико-технический институт, Долгопрудный

skiraev@yandex.ru

Карбоксилатные лиганды являются одними из наиболее распространённых в координационной химии и активно используются при направленном синтезе комплексных соединений, обладающих уникальными каталитическими, магнитными, фотофизическими и другими практически полезными свойствами. В последние два десятилетия многократно возрос интерес к карбоксилатным гомо- и гетерометаллическим 4f- и d-4f-комплексам, что обусловлено возможностью сочетания в них как минимум двух типов физических свойств – магнитных и люминесцентных. Это очень важно для возможного практического использования таких металлокомплексов в биомедицинском анализе, а так же с целью создания нового поколения устройств записи, хранения и обработки информации.

К настоящему моменту химия гомо- и гетерометаллических 4f- и d-4f-комплексов с ароматическими карбоксилатными анионами изучена достаточно подробно [1,2], в то время как координационные возможности карбоксилат-анионов, содержащих пятичленные гетероароматические заместители, исследованы недостаточно широко [3]. В частности, 4f- и d-4f-комплексы на основе аниона 2-фуранкарбонической кислоты (Hfur) представлены в литературе ограниченным кругом публикаций. Поэтому нами были синтезированы и структурно охарактеризованы серии гомо- {Ln₂} и гетерометаллических {Zn₂Ln₂}-соединений с 2-фуранкарбоксилат-анионами. Обе серии комплексов (Ln = Eu, Tb, Gd): [Ln₂(NO₃)₂(fur)₄(DME)₂] (DME – диметоксиэтан) (1) и [Zn₂Ln₂(NO₃)₂(fur)₈(bpy)₂] (bpy – 2,2'-бипиридин) (2) были получены реакцией обмена между исходными нитратами соответствующих металлов и калиевыми солями Hfur. По данным рентгеноструктурного

анализа металлоостов гомометаллических координационных соединений состоит из двух ионов 4f-металлов связанных четырьмя мостиковыми карбоксилатными анионами. Гетерометаллические 3d-4f-комплексы характеризуются тетраядерным Zn_2Ln_2 -металлоостовом идентичным по строению ранее охарактеризованным нафтоатным аналогам [1].

В докладе будут подробно рассмотрены способы получения серий соединений **1** и **2**, особенности их строения, а также результаты исследования фотофизических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10537).

[1] 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.

[2] S.R. Kiraev, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, G.G. Aleksandrov, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, K.A. Lyssenko, I.L. Eremenko// Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15 – 23.

[3] M. Yin, J. Sun// J. Coord. Chem. 2005. V. 58. P. 335 – 342.

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА ФОРМУ ЛИНИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА S->P ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

² Сколковский институт науки и технологий

kleshchina.nn@gmail.com

Системы матричной изоляции в кристаллах инертного газа являются объектом изучения как теоретических, так и экспериментальных исследований. Такие системы зачастую обладают некоторыми физико-химическими свойствами, отличными от свойств изолированных молекул. Изменения характеристик систем проявляются по-разному для каждой конкретной пары «молекула гость — матрица». Так при встраивании атома металла в кристалл инертного газа на экспериментальном спектре поглощения, соответствующем переходу S->P, вместо одной линии присутствуют один или несколько смещенных уширенных сигналов. В связи с этим интересно воспроизвести спектр теоретически. Такие попытки выполнялись ранее [1, 2], однако полного количественного согласия достигнуто не было.

Ранее наша группа разработала подход к определению числа устойчивых сайтов захвата при встраивании атомов металла в матрицы инертных газов [3, 4]. В настоящей работе представлены несколько методов моделирования спектров поглощения для устойчивых сайтов захвата в системе Na@Ar и Ba@Rg (Rg=Ar, Kr, Xe). Один из подходов «полуклассический», основанный на принципе Франк-Кондона, а второй - «квантовый», в рамках которого Ян-Теллеровская задача решается напрямую.

В рамках работы проведен анализ взаимосвязи формы колебаний ближайшей координационной оболочки атома металла на профиль и ширину электронного спектра поглощения. Оказалось, что для всех исследованных нами систем основной вклад в форму полос вносит только небольшая часть имеющихся у них нормальных колебаний. За триплетную структуру отвечают колебания симметрии T₂ (для тетраэдрического сайта захвата T_v) или T_{2g} (для октаэдрического сайта и вакансии замещения), а все остальные вносят разный по значимости вклад в уширение и размывку триплетной полосы. Так, например, в случае сайта захвата H_v в системе матричной изоляции Na@Ar только три колебания вносят

существенный вклад в форму спектра. Спектр поглощения, смоделированный для трехмерного колебания T_{2g} (рис. 1), имеет триплетную структуру как при классическом, так и при квантовом подходе.

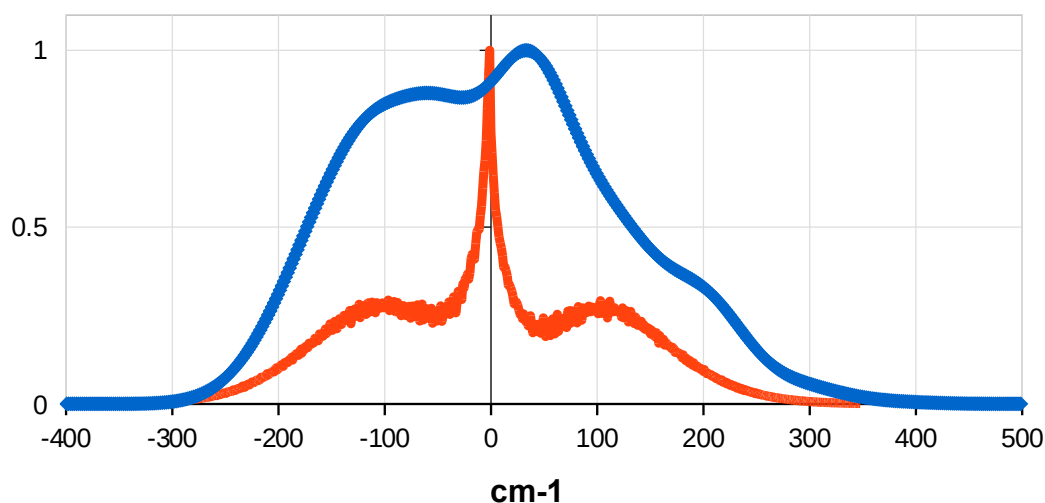


Рис. 1. Спектры поглощения электронного перехода S->P системы Na@Ar для колебания T_{2g} . Синий — "квантовый" спектр, красный — "полуклассический" спектр.

По результатам проделанной нами работы выяснилось, что основная сложность в согласовании экспериментальных и теоретических спектров заключается в недостаточно качественном расчете неэмпирических потенциалов димеров Me-Rg (Me = Na, Ba; Rg = Ar, Kr, Xe). Полученные нами помодовые спектры поглощения для перехода S->P по форме сигналов достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным, однако спектральные сдвиги воспроизводятся с недостаточной точностью.

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

- [1] M. Ryan, M. Collier, P. de Pujo, *et al.* J. Phys. Chem. A. 114 (2010) 3011.
- [2] E. Jacquet, D. Zanuttini, J. Douady, *et al.* J. Chem. Phys. 135 (2011) 174503.
- [3] L.-G. Tao, N.N. Kleshchina, R. Lambo, *et al.* J.Chem.Phys. 143 (2015) 174306
- [4] N.N. Kleshchina, K.A. Korchagina, D.S. Bezrukov, *et al.* J.Phys.Chem.A. 121(2017)2429.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ БЕМИТА ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Козерожец И.В.¹, Семенов Е.А.¹

¹ Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН

irina135714@yandex.ru

Интерес к наноразмерным материалам обусловлен перспективой их применения в различных областях техники. Наноразмерный порошок оксигидроксида алюминия ($AlO(OH)$ – бемит) с размерами частиц 20-40 нм используется для удаления тяжелых металлов из бытовых и промышленных сточных вод; как сорбент для поглощения вирусов и бактерий, как носитель вирусов, в качестве антисептика для заживляющих повязок; в производстве бетона, лакокрасочных и декоративных материалов; как наполнитель в пластмассах, бумаге, композиционных материалах; в качестве катализаторов и носителя для катализаторов. При термической обработке бемита до температуры $1200^{\circ}C$ образуются различные фазы оксида алюминия без изменения формы и размера частиц.

Наноразмерный порошок бемита получают при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma - Al_2O_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при разных температурах: $200^{\circ}C$, $170^{\circ}C$ и $150^{\circ}C$. Согласно данным РФА, переход наноразмерного порошка $\gamma - Al_2O_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl в наноразмерный порошок бемита при $200^{\circ}C$ осуществляется за 2,5 ч.; при $170^{\circ}C$ - за 12 ч.; при $150^{\circ}C$ – за 36 ч. При этом синтезированный наноразмерный порошок бемита, независимо от температуры гидротермальной обработки, имеет идентичные характеристики.

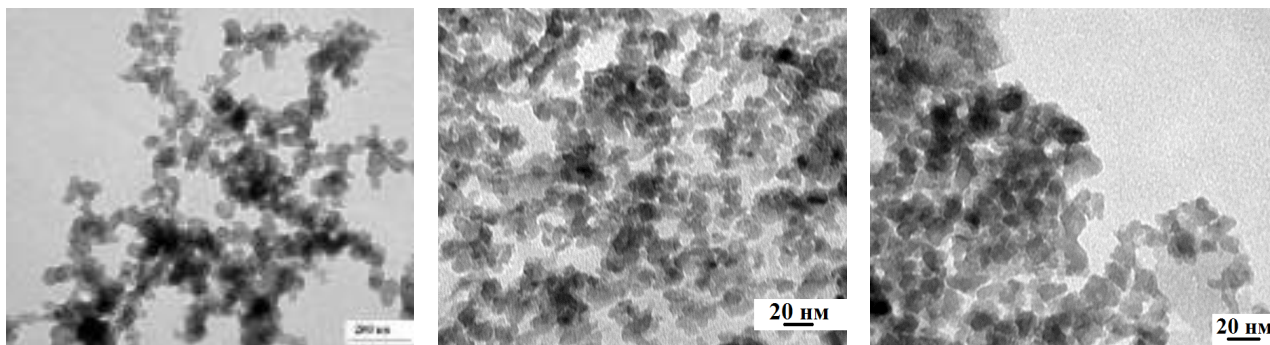


Рис. 1. ПЭМ–изображения бемита, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma - Al_2O_3$ при $200^{\circ}C$ в 1,5% растворе HCl в течение 6 ч. (А); при $170^{\circ}C$ в 1,5% растворе HCl в течение 24 ч. (В) и при $150^{\circ}C$ в 1,5% растворе HCl в течение 72 ч (С).

РОСТ НАНОКРИСТАЛЛОВ БРУКИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Колесник И.В.^{1,2}, Полубояринов А.С.^{1,2}, Козлов Д.А.¹, Гаршев А.В.^{1,3,4}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

⁴ Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

kolesnik.iv@gmail.com

Брукит – одна из кристаллических модификаций TiO_2 . Она интересна тем, что достаточно редко образуется при гидролизе соединений титана и практически никогда не формируется в процессе отжига аморфного оксида титана, анатаза и рутила. Для синтеза однофазных образцов брукита необходимо соблюдение ряда условий, таких, как температура, рН среды, состав раствора, в котором проводится реакция и выбор подходящего титансодержащего прекурсора. В частности, чистый нанокристаллический брукит может быть получен при проведении гидролиза комплексных соединений титана (IV) с α -гидроксикислотами в щелочной среде.

Вследствие значительных трудностей при получении чистой фазы брукита некоторые из его свойств, например, его свойства как полупроводника, а также фотокаталитические свойства до сих пор изучены недостаточно. Кроме того, не выяснен механизм формирования этой фазы в гидротермальных условиях. В связи с этим, целью данной работы было установление основного механизма формирования нанокристаллов фазы брукита при гидролизе лактатного комплекса титана.

Нами было синтезировано несколько серий образцов с различными временем и температурами синтеза, концентрациями лактатного комплекса титана в растворе и различным составом реакционной среды. Полученные образцы были изучены методами рентгеновской дифракции, ИК- и рамановской спектроскопии, просвечивающей микроскопии высокого разрешения, спектроскопии в УФ- и фидимой областях спектра. Полученные данные позволили сделать предположения о механизме образования фазы брукита.

На начальном этапе гидролиза в течение 1-1,5 часов при достаточно высокой температуре синтеза (не менее 180 °С) происходит формирование частиц анатаза и

рентгеноаморфной фазы, содержащей гидратированный оксид титана. Размер этих частиц, по данным просвечивающей микроскопии составляет 4-5 нм. При этом, присутствие частиц фазы брукита не удалось зафиксировать ни одним из использованных нами методов исследования. При большем времени синтеза наблюдается образование фазы брукита и происходит постепенный переход рентгеноаморфной фазы и фазы анатаза в фазу брукита. Полная рекристаллизация наблюдается после 48 часов гидротермальной обработки.

Изучение микроструктуры полученных образцов методом просвечивающей микроскопии позволило установить, что формирующиеся нанокристаллы брукита имеют форму ограненных стержней со средней длиной 110 нм и средней толщиной 35 нм. Для частиц брукита характерны дефекты и поры, которые позволяют сделать предположение о том, что их рост происходит за счет объединений более мелких блоков. Наличие «тяжей» и неравномерное распределение интенсивности рефлексов на картинах дифракции электронов указывает на то, что частицы брукита могут иметь мозаичное строение. Исходя из этого можно сделать предположение о том, что формирование нанокристаллов брукита происходит за счет ориентированного сращивания частиц анатаза и/или рентгеноаморфной фазы, сопровождающегося фазовым переходом.

Предположение о неклассическом механизме образования нанокристаллов брукита подтверждается тем, что формирование однофазных образцов при температуре, рН и времени синтеза, наблюдается лишь в определенном диапазоне концентраций исходного лактатного комплекса титана. При недостаточной и слишком высокой концентрации нанокристаллы брукита сосуществуют с частицами анатаза и рентгеноаморфной фазы, которые, по нашему предположению, служат строительными блоками.

Таким образом, нами показано, что при проведении гидролиза лактатного комплекса титана (IV) формирование нанокристаллов брукита происходит по механизму ориентированного сращивания.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант 17-73-10493.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$

Кубасов А.С., Копытин А.В.

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

fobosax@mail.ru

Разработаны и протестированы Li^+ и UO_2^{2+} - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ [1].

Разработанный Li^+ - селективный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне не хуже $p\text{Li}^+ = 2 - 4$, при этом предел обнаружения ионов лития составил $C_{\text{Li}^+} = 2.1 \times 10^{-5}$ М (0.147 мг/л). Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал относительно высокую избирательность по отношению к ионам лития в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов и может быть рекомендован к применению для анализа водных растворов на содержание Li^+ .

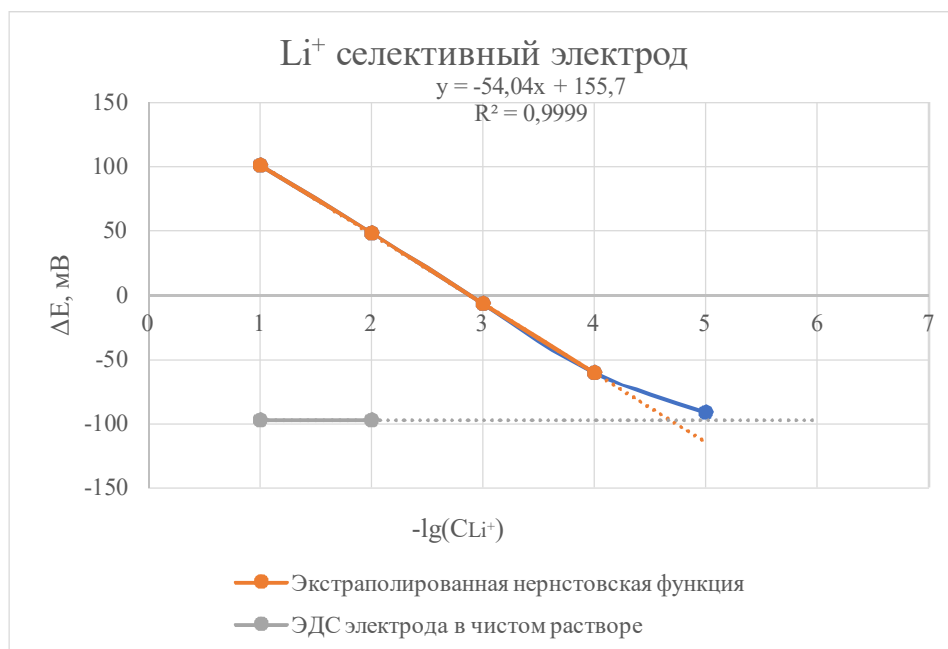


Рис. 1. Калибровочный график для литий селективного электрода

Разработанный UO_2^{2+} - селективный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне не хуже $p\text{UO}_2^{2+} = 2 - 6$, при этом предел обнаружения ионов лития

составил $C_{UO_2^{2+}} = 1.6 \times 10^{-7}$ М. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал очень высокую избирательность по отношению к ионам уранила в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов.

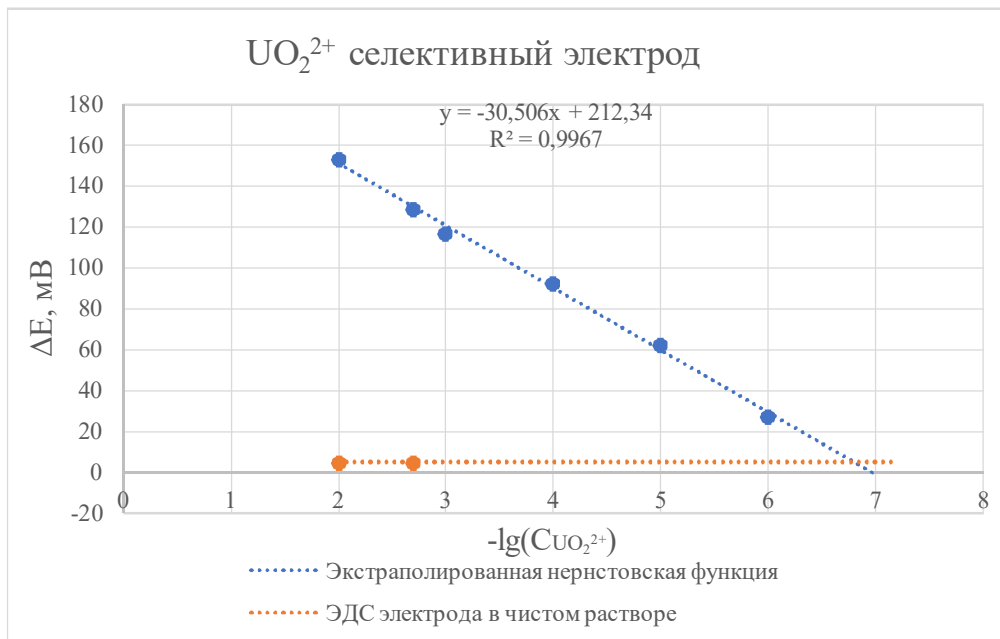


Рис. 2. Калибровочный график для UO₂²⁺ селективного электрода

[1] 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.

ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ BrCF_2COOH НА КОЛОННЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

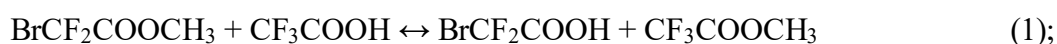
Луначев Е.В.¹, Захлевный А.В.², Квашин С.Я.¹, Кулов Н.Н.¹

¹ Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

² Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

Процесс получения BrCF_2COOH из ее эфиров методом каталитической дистилляции требует сведений о химическом многообразии и концентрационном фазовом портрете изучаемой системы.

Изучены в следующие системы:



Анализ химического равновесия показал, что значение константы равновесия K_p для реакций (1) и (2) близки к значению 1,1 [1], при этом значение K_p не зависит от температуры для обеих реакций. Исследование фазового равновесия для системы (1) [2] показало отсутствие азеотропов, то есть термодинамических ограничений на разделение смеси (рис. 1а).

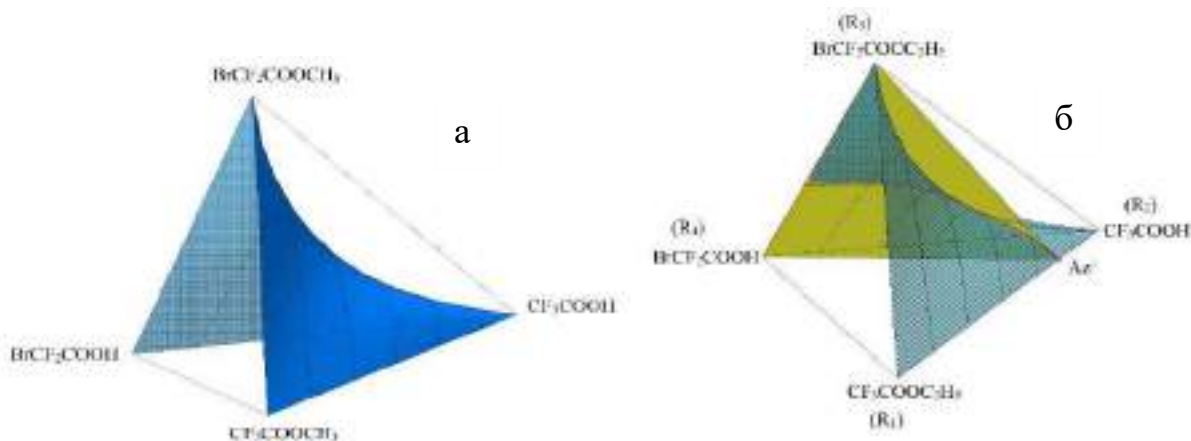


Рис. 1. (а) – система (1), (б) – система (2). Синим – многообразие химического взаимодействия, желтым – разделяющее многообразие.

Исследование фазового равновесия в системе (2) (рис. 1б) позволило обнаружить наличие отрицательного азеотропа AZ^- в бинарной системе $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (R_1) – CF_3COOH (R_2) с $T_{\text{кип}} \approx 75^\circ\text{C}$ и $x_{R1} \approx 0,2$ мол. д., что накладывает термодинамические ограничения на разделение смеси (2). Из-за наличия азеотропа область дистилляции в системе (2) разбивается

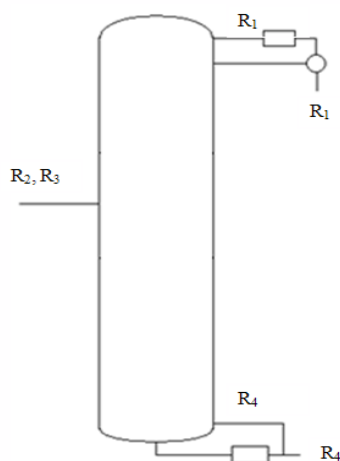


Рис. 2. Набор потоков при ректификации смеси (2) в первой подобласти дистилляции.

на две подобласти ($R_1Az-R_3R_4$ – I; $Az-R_2R_3R_4$ – II). Границей между ними выступает криволинейное разделяющее двумерное многообразие $Az-R_3R_4$.

Для каждой из подобластей дистилляции I и II имеется свой набор продуктовых потоков. В качестве неустойчивого узла N^- (фракция с минимальной температурой кипения) для подобласти I выступает продукт R_1 , а для подобласти II – реагент R_2 . Устойчивым узлом N^+ , т. е. фракцией с максимальной температурой кипения, для обеих подобластей дистилляции I и II, выступает продукт R_4 . Последнее означает, что нижний продуктовый поток реакционно-ректификационного процесса, осуществляемого в режиме второго заданного разделения, представляет собой чистый продукт R_4 (рис. 2). Состав верхнего продуктового потока при первом

заданном разделении может отвечать веществам R_1 или R_2 в зависимости от подобласти дистилляции, в которой происходит разделение смеси [3].

Из сказанного выше следует, что для случая периодического процесса каталитической дистилляции с реакционной зоной в кубе колонны и единственным продуктовым потоком в виде дистиллята, возможно осуществлять процесс только при первом заданном разделении, что, в свою очередь, требует проведение процесса разделения в I подобласти дистилляции (рис. 2б). Эти ограничения приводят к необходимости контролировать состав исходной смеси подаваемой на колонну каталитической дистилляции.

Отметим, что фазовое равновесие в системе (2) изучено не полностью, а, следовательно, фазовый портрет системы может усложниться.

[1] S. Ya. Kvashnin, E. V. Lupachev, V. A. Lotkhov, N. N. Kuritsyn, and N. N. Kulov Chemical Equilibrium and the Kinetics of Transesterification Reactions of Fluororganic Esters and Acids // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 1012.

[2] Е. В. Лупачев, А. В. Захлевный, С. Я. Квашинин, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов Парожидкостное равновесие бинарных составляющих четырехкомпонентной системы $BrCF_2COOCH_3 - CF_3COOH - BrCF_2COOH - CF_3COOCH_3$ // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. №3.

[3] Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов, Н. Н. Кулов Основы анализа статистики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. №5. С. 491.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ЗАМКНУТОМ КОНТУРЕ НА МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ УСТАНОВКЕ С ИМПУЛЬСНОЙ ПОДАЧЕЙ ЭЛЮЕНТА

Мартынова М.М., Ерастов А.А.

Лаборатория химии и технологии экстракции ИОНХ РАН

maria.mikhailovna1994@yandex.ru

В химической технологии особый интерес уделяется процессам разделения компонентов с одновременным концентрированием одного из них. Отличительными особенностями жидкость-жидкостной хроматографии являются подвижность обеих фаз и большая объемная доля стационарной фазы, что позволяет применять новые схемы и режимы разделения. Эффективность разделения может быть улучшена за счет увеличения длины колонки или применения режимов работы, имитирующих её удлинение, например, использование рецикла подвижной фазы, т.е. проведение процесса разделения в замкнутом контуре [1-3]. В рециркуляционной хроматографии образец несколько раз пропускают через колонку до достижения желаемого разделения. Кроме того за счет применения нескольких впрысков пробы можно добиться разделения смеси соединений с одновременным концентрированием целевых соединений [1]. Задача настоящей работы заключалась в исследовании на многоступенчатой лабораторной установке с импульсной подачей элюента хроматографического разделения смеси компонентов при рециркуляции через установку подвижной фазы.

Экспериментальные исследования проводились на установке, состоящей из четырех многоступенчатых колонн, соединенных между собой трубками FEP (Рис. 1). Подача подвижной фазы осуществлялась с помощью поршневого насоса с регулируемой частотой и скоростью поршня, что позволяло осуществить как продвижение по колонкам дискретных объемов фаз, так и необходимый для межфазного массообмена их интенсивный контакт. В режиме рецикла выход с последней (четвертой) колонны был соединен с входом первой колонны трубкой FEP с сравнительно малым внутренним диаметром и длиной, обеспечивающей объем рецикла, равный 0,3 от объема устройства. Ранее было показано, что увеличение длины линии рециркуляции при условии слабого продольного перемешивания в нем может улучшить разделение компонентов [2,3]. Для этого следует использовать соединительные трубки большой длины и минимального диаметра, т.к. это способствует

приближению режима течения потока в линии рецикла к идеальному вытеснению. Эксперименты проводили с использованием двухфазной системы гексан-метанол-этилацетат-вода в объемном соотношении 1:1:1:1. В качестве разделяемых компонентов использовали аспирин и кофеин. Проведены эксперименты в условиях трех последовательных (после каждого цикла) ввод проб кофеина и аспирина и двух ввод проб смеси этих соединений.

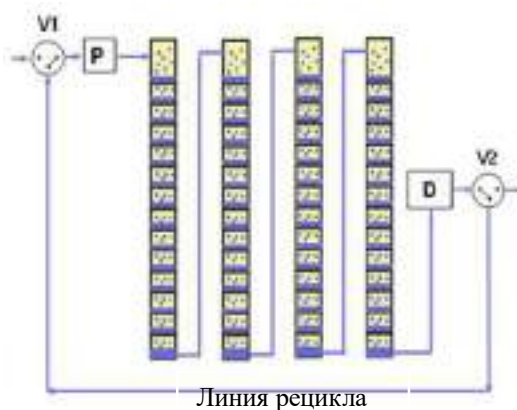


Рисунок 1. Экспериментальная установка с импульсной подачей фаз:
P – плунжерный насос; D – детектор.

Полученные экспериментальные результаты подтвердили возможность разделения компонентов в замкнутом контуре с одновременным концентрированием одного из них при многократной подаче смеси в установку. Выходные экспериментальные профили концентраций компонентов хорошо согласуются с результатами математического моделирования. Для математического описания замкнутой рециркуляционной хроматографии была использована неидеальная модель рециркуляции, учитывающая влияние системы рециркуляции на процесс хроматографического разделения. Для моделирования использовались значения коэффициентов распределения и числа теоретических тарелок, определенные из экспериментальных кривых для каждого соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-300 1459.2018.3).

- [1] A.E. Kostanyan, Theoretical study of separation and concentration of solutes by closed-loop recycling liquid-liquid chromatography with multiple sample injection J. Chromatogr. A 1506 (2017) 82–92.
- [2] A.E. Kostanyan, A.A. Erastov, Theoretical study of closed-loop recycling liquid-liquid chromatography and experimental verification of the theory, J. Chromatogr. A 1462 (2016) 55–62.
- [3] A.E. Kostanyan, Simple equations to simulate closed-loop recycling liquid-liquid chromatography: Ideal and non-ideal recycling models, J. Chromatogr. A 1423 (2015) 71–78.

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПЕРОКСОСТАНАТА, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ 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*

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

³ Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Израиль

medvedev.chem@gmail.com

Исследована система станнат натрия-вода-пероксид водорода. Содержание пероксида водорода менее 1 масс.% в системе достаточно для формирования аморфного пероксостанната натрия (для концентраций олова в растворе более 0.2 М). Образование олигомерных частиц пероксостанната происходит в широком интервале концентраций пероксида водорода [1-2]. Сферические частицы гидропероксостанната натрия обрабатывали в диметилформамиде и соляной кислоте. При этом получены частицы диоксида олова «желток-оболочка». Обсуждается механизм, приводящий к образованию сферических частиц пероксостанната и частиц «желток-оболочка» диоксида олова, а также выполнено исследование состава полученных частиц. Механизм роста частиц пероксостанната натрия был исследован методом динамического рассеяния света (DLS). Гидродинамический радиус частиц определяли через определенные промежутки времени для растворов с различной концентрацией по олову. Для обоих случаев наблюдается последовательный рост частиц. При этом выявлена линейная зависимость квадрата среднего радиуса от времени роста, что характерно для механизма роста частиц, в которых лимитирующей стадией являются поверхностные процессы – взаимодействие поверхности растущей частицы со строительными блоками – мономерами или олигомерами. выполнены исследования свойств газовых сенсоров на основе частиц диоксида олова, полученных из пероксостанната натрия [3].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10482).

- [1] *Sladkevich S., Gutkin V., Lev O., Legurova E. A., Khabibulin D. F., Fedotov M. A., Uvarov V., Tripol'skaya T. A., Prihodchenko 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., Prihodchenko P.V.* Cesium hydroperoxostannate: first complete structural characterization of a homoleptic hydroperoxocomplex// *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 4762.
- [3] *Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Tripol'skaya T. A., Popov V. S., Mokrushin A. S., Krut'ko D. P., Prihodchenko P. V., Lev O.* H₂O₂ induced formation of graded composition sodium-doped tin dioxide and template-free synthesis of yolk-shell SnO₂ particles and their sensing application// *Dalton Transact.* 2017. V. 46. P. 16171.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК СОСТАВА $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$

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

Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

artyom.nano@gmail.com

Получение новых чувствительных наноматериалов для химической газовой сенсорики с улучшенными характеристиками по-прежнему является практически значимым для ученых и технологов. Создание энергоэффективных компактных датчиков для определения содержания кислорода на производстве и в медицине, а также их интеграция с МЭМС, в настоящее время приобретает все большую актуальность. В качестве рецепторных материалов резистивных датчиков на кислород, как правило, используются оксидные наноматериалы, обладающие большой долей нестехиометрии по кислороду и дефектов в кристаллической решетке – такие как TiO_2 [1] и CeO_2 , или ионные проводники, такие как ZrO_2 , стабилизированный оксидом иттрия [2].

Целью данной работы являлось изучение золь-гель синтеза оксидов состава $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ (где $x=0\div 0.5$) в виде нанопорошков и тонких наноструктурированных плёнок на поверхности сенсорных датчиков, а также изучение их газочувствительных свойств при различной влажности.

Фазовый состав полученных порошков и тонких плёнок изучался с помощью рентгенофазового анализа. Порошки и тонкие плёнки имеют кубическую кристаллическую решётку типа флюорита, как это видно из рис. 1. Микроструктура и дисперсность полученных наноматериалов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии. Тонкие наноструктурированные плёнки всех составов показали хороший воспроизводимый отклик на кислород в широком диапазоне концентраций (0,4÷20%) при рабочей температуре 400°C. При увеличении влажности в воздушной среде с 0 до 25, 50, 75 и 100% в среднем наблюдается снижение отклика R_g/R_{Ar} на 13, 18, 21 и 23%, соответственно.

Таким образом, золь-гель методом получены хемосенсорные 2D-наноматериалы состава $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2$ (где $x=0\div 0.5$), имеющие кубическую кристаллическую решётку и чувствительные к кислороду в широком диапазоне концентраций при относительно невысокой рабочей температуре (400°C). При этом было показано влияние влажности на рецепторные свойства полученных тонкоплёночных наноструктур.

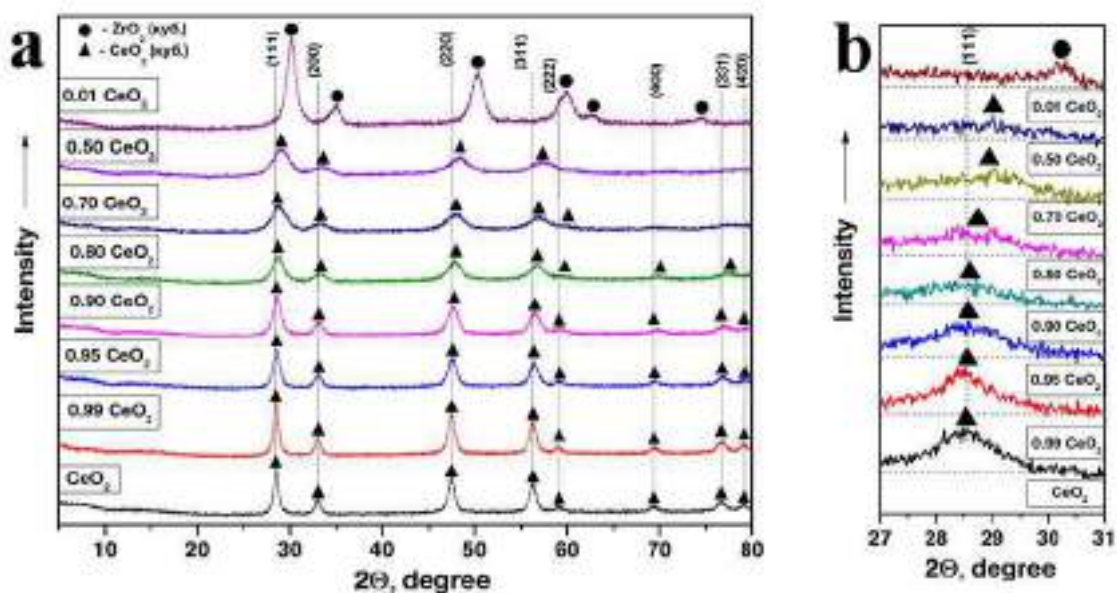


Рис.1 Рентгенограммы полученных нанопорошков (а) и тонких плёнок (б)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00992 А)

[1] V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, A. S. Mokrushin, V. A. Nikolaev, and N. T. Kuznetsov, “Sol-gel made titanium dioxide nanostructured thin films as gas-sensing material for oxygen detection,” *Mendeleev Communications*, vol. 28, no. 2, pp. 164–166, 2018.

[2] N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, and N. T. Kuznetsov, “Production of 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 (8YSZ) thin films by sol-gel technology,” *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 7, pp. 878–886, 2015.

КЛАСТЕРЫ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В СТРУКТУРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСОСОЛЬВАТОВ

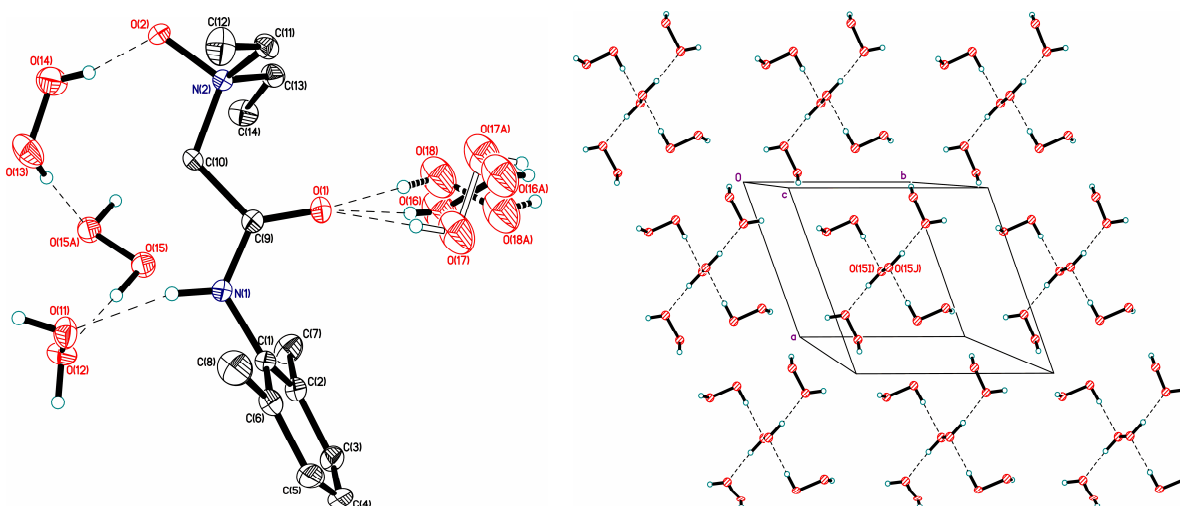
Навасардян М.А.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

navasardyan@igic.ras.ru

В структурах пероксосолюватов *N*-оксида лидокаина (**I**) и 2-аминоникотиновой кислоты (**II**) впервые установлено образование беспрецедентно больших пентамерного и додекамерного дискретных кластеров из молекул пероксида водорода. Топология ассоциата $(\text{H}_2\text{O}_2)_{12}$ никогда ранее не наблюдалась для кластеров малых молекул. Фрагмент $(\text{H}_2\text{O}_2)_5$ является первым примером пероксидного кластера с гомолептическим окружением центральной молекулы в кристаллах органических пероксосолюватов.

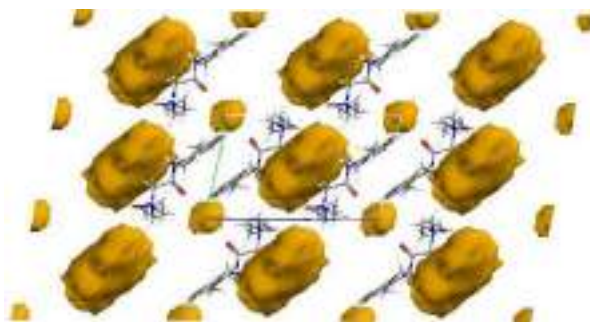
В структуре пероксосолювата *N*-оксида лидокаина была впервые обнаружена необычная трехпозиционная неупорядоченность молекул H_2O_2 . В этой структуре упорядоченные молекулы пероксида объединены за счет водородных связей средней силы в дискретные centrosymmetric пентамерные кластеры топологии D_5 :



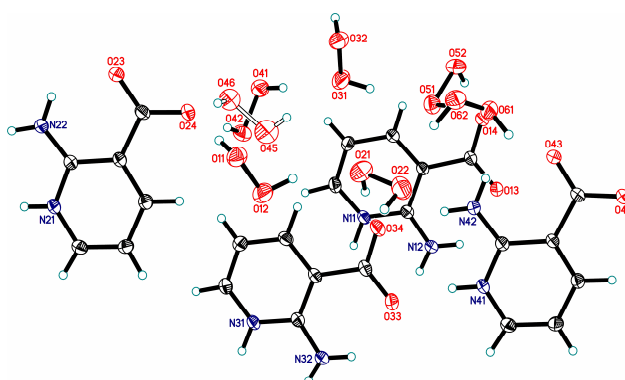
Необходимо отметить, что ранее в структурах органических пероксосолюватов (которых известно около 80-ти) наблюдались дискретные кластеры максимально лишь из трех молекул H_2O_2 .

Важно отметить, что в структуре **I** молекулы органических коформеров не образуют контактов друг с другом и полностью окружены полостями, занятыми кластерами $(\text{H}_2\text{O}_2)_5$ и отдельными неупорядоченными молекулами перекиси. Таким образом, данная структура

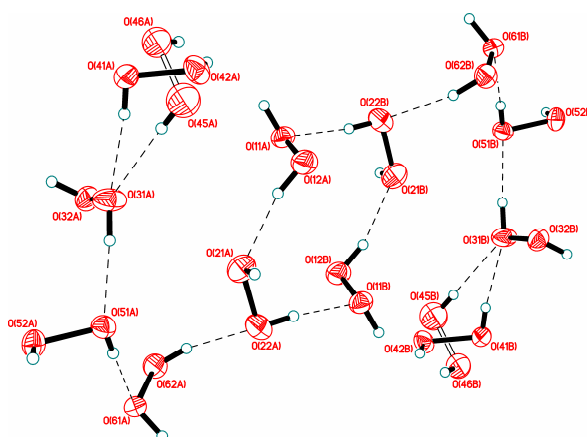
может рассматриваться в некотором смысле как «твердый раствор» органического коформера в перекиси водорода:



Совершенно неожиданным оказалось исследование структуры нового перексосольвата 2-аминоникотиновой кислоты состава $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ (II), полученным кристаллизацией из 96%-ного пероксида:



В этой структуре нами были обнаружены беспрецедентные по размеру додекамерные кластеры из молекул пероксида водорода, занимающие свыше 20% объема кристалла. Их топология не может быть описана в рамках традиционной нотации Infantes-Motherwell и никогда ранее не наблюдалась для молекул воды в гидратах:



[1] D.A.Grishanov, M.A.Navasardyan, A.G.Medvedev, O.Lev, P.V.Prikhodchenko, A.V.Churakov. Hydrogen Peroxide Insular Dodecameric and Pentameric Clusters in Peroxosolvate Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 15241–15245.

СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИСЕЛЕНИДОВ VSe_2 И $ZrSe_2$: ЖИДКОФАЗНАЯ ИНТЕРКАЛЯЦИЯ И ИНТЕРКАЛЯЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.

Никонов К.С.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

NikonovK.S@yandex.ru

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

Слоистая структура слоистых дихалькогенидов определяет их характерные физические свойства. Кристаллы TMDC легко скалываются вдоль атомных плоскостей, что позволяет сравнительно легко переходить к наноразмерным структурам путем механической или жидкофазной эксфолиации. Различные представители семейства TMDC могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства.

Благодаря своей слоистой структуре TMDC являются перспективным материалом-носителем для различных атомов и молекул, которые при определенных условиях могут встраиваться в пустоты кристаллической решетки, преимущественно занимая пространство в Ван-дер-Ваальсовом промежутке между слоями. [1]

В ходе данной работы мы рассмотрели возможность получения интеркаляционных соединений на основе диселенидов ванадия и циркония. Исходные кристаллы были выращены методом химических транспортных реакций с использованием I_2 в качестве транспортного агента. Метод жидкофазной интеркаляции в растворе 1M n-BuLi позволил получить соединение состава Li_xZrSe_2 . В отличие от диселенида циркония, диселенид ванадия VSe_2 разрушается в растворе бутиллития. Метод интеркаляции в газовой фазе был описан для графена в работе [2] и для сульфида титана в работе [3]. С его помощью были получены соединения состава Li_xZrSe_2 , K_xZrSe_2 и Cs_xZrSe_2 . В случае диселенида ванадия удалось получить только соединение состава Cs_xVSe_2 благодаря сравнительно низкой температуре испарения металлического цезия, что позволило избежать разрушения кристалла. На

основании данных из работы [3] была предпринята попытка получить соединения состава Mn_xZrSe_2 и Mn_xVSe_2 .

Полученные образцы были охарактеризованы методами дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

[1] Zhang J., Song L., Madsen G.K.H., Fischer K.F.F., Zhang W., Shi X., Iversen B.B. Designing high-performance layered thermoelectric materials through orbital engineering // Nature Communications. 2016. Vol. 7. 10892.

[2] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite // Advances in physics. 2002. Vol. 51. p. 1-186.

[3] Inoue M, Negishi H. Chemical vapour growth and manganese metal intercalation of TiS_2 // Journal of the physical society of Japan, 1983, Vol. 53, 3, p. 943-946

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ОКСИД АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА

Оболкина Т.О., Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В., Гольдберг М.А.,

Антонова О.С., Титов Д.Д., Баринов С.М.

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

obolkina11@gmail.com

Материалы системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащие частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), нашли широкое применение в качестве деталей медицинских инструментов и имплантатов, что объясняется их высокой прочностью, химической стойкостью и износостойкостью.

В последнее время появились исследования, направленные на комплексное введение добавок - вместе с добавками-стабилизаторами вводят оксидные добавки, понижающие температуру спекания материала и добавки, препятствующие рекристаллизации. Известно, что даже при небольшом количестве 1-5 масс.% введение Al_2O_3 препятствует росту кристаллов ЧСЦ керамики и способствует повышению механических свойств. Это является следствием высокого модуля упругости Al_2O_3 и его ограниченной растворимости в ZrO_2 . Действие добавок, понижающих температуру спекания, основано на внедрении в решетку катионов отличной валентности или катионов с большим или меньшим радиусом по сравнению с катионом Zr^{4+} . В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала образуются многочисленные дефекты, способствующие интенсификации спекания. Одной из наиболее перспективных добавок, снижающих температуру спекания, является оксид железа, который обладает также биосовместимыми свойствами.

Целью работы являлось исследование спекания материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$, содержащего 3 мол. % оксида иттрия (по отношению к диоксиду циркония), 5 масс. % оксида алюминия в зависимости от различного содержания оксида железа.

Количество добавки рассчитывали из содержания железа в мол.% – 0% (F0); 0,33% (F0,33); 1%(F1); 3% (F3)) по отношению к диоксиду циркония.

При спекании для образцов, содержащих до 1 мол.% Fe (F0, F0,33 и F1), наблюдалась общая тенденция – с увеличением температуры пористость образцов снижалась и достигала минимальных значений при температуре 1580 °С. При повышении температуры прочность

падает (несмотря на увеличение плотности образцов) до 436 МПа – 1550 °С и 324 МПа – 1580 °С (табл. 1).

Наибольшая прочность – 447 МПа на низкую температуру спекания (1400 °С) была достигнута для материала с большим содержанием железа (F3). Это объясняется достижением плотной структуры ($P=4,1\%$) и большим содержанием высокопрочной тетрагональной фазы ($t\text{-ZrO}_2$) до 97,0-97,5 масс.%. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уплотнению материала (1450 °С – $P=1,1\%$). Однако при этом происходит увеличение моноклинной фазы в количестве около 30-35 %, что является причиной падения прочности материала до 345 МПа.

Таблица 1 - Свойства ЧСЦ материалов в зависимости от содержания железа и температуры спекания

Обозначение материала	Содержание добавки, мол.%	Температура спекания, °С									
		1400		1450		1500		1550		1580	
		σ , МПа	P ,%	σ , МПа	P ,%	σ , МПа	P ,%	σ , МПа	P ,%	σ , МПа	P ,%
F0	0	213	23,3	289	18,2	488	9,8	500	8,4	638	0
F0,33	0,33	223	20,9	386	14,6	407	8,03	474	6,6	418	0,24
F1	1,0	315	14,4	378	10,7	500	4,07	436	2,8	324	0,9
F3	3,0	447	4,1	345	1,01	226	1,4	142	7,5	-	-

Исследования микроструктуры показали, что материалы имели неоднородную структуру – состояли как из мелких кристаллов размером 0,1-0,4 мкм, так и из крупных – размером более 1 мкм. При этом можно отметить тенденцию к увеличению количества крупных кристаллов ZrO_2 в материалах с большим содержанием железа (F3), размер которых достигает при низких температурах (1450 °С) до 2-3 мкм, а при высоких (1550 °С) до 4-5 мкм. Также наблюдается рост кристаллов Al_2O_3 , размер которых увеличивается с ростом температуры (при 1450 °С – 0,2-0,4 мкм, при 1550 °С – до 1-3 мкм).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-5661.2018.8

ОБОГАЩЕННЫЕ ПО ЛИТИЮ СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

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

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

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

lidia.s.maslennikova@gmail.com

Одни из наиболее перспективных катодных материалов современных литий ионных аккумуляторов (ЛИА) – сложные литированные оксиды никеля-кобальта-марганца с избытком лития от стехиометрии LiMO_2 , так называемые Li-rich (LR) оксиды, общей формулы $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Mn, Ni, Co}$) или $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co}$). Их применение сдерживается рядом существенных недостатков, таких как большая необратимая емкость в первом цикле и падение емкости и напряжения при циклировании.

В литературе нет единого мнения о том, является ли структура LR оксидов твердым раствором или композитом, состоящим из нанодоменов двух структур. Соединение Li_2MnO_3 , имеющее моноклинную структуру (C/2m), при циклировании до напряжения 4.4 В электрохимически неактивно, и при таком напряжении стабилизирует структуру всего материала [1]. Значительное увеличение емкости материалов происходит при циклировании до высокого напряжения (4,6-4.8 В) за счет активации C/2m фазы [2]. В нашей работе исследован состав – $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$. Помимо состава различность структуры может обуславливаться условиями получения материалов, интерес представляло изучить влияние метода и условий формирования структуры на ее функциональные свойства. Для синтеза использованы метод соосаждения (coprecipitation, CP) смеси карбонатов металлов с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития [3], модифицированный процесс Печини (Pechini process, PP) [4], и метод распылительной сушки (spray drying, SP). Полученные оксиды имеют обозначения LR-CP, LR-PP, LR-SD, соответственно. В ходе работы оптимизированы условия синтеза методом соосаждения. Для образцов серии LR-PP исследовано влияние условий сжигания геля путем изменения соотношения количества восстановителя к окислителю (ϕ). Материалы охарактеризованы по фазовому и элементному составу, определены размеры и морфология частиц, распределение частиц по размерам, проведен локальный анализ с использованием методов электронной дифракции.

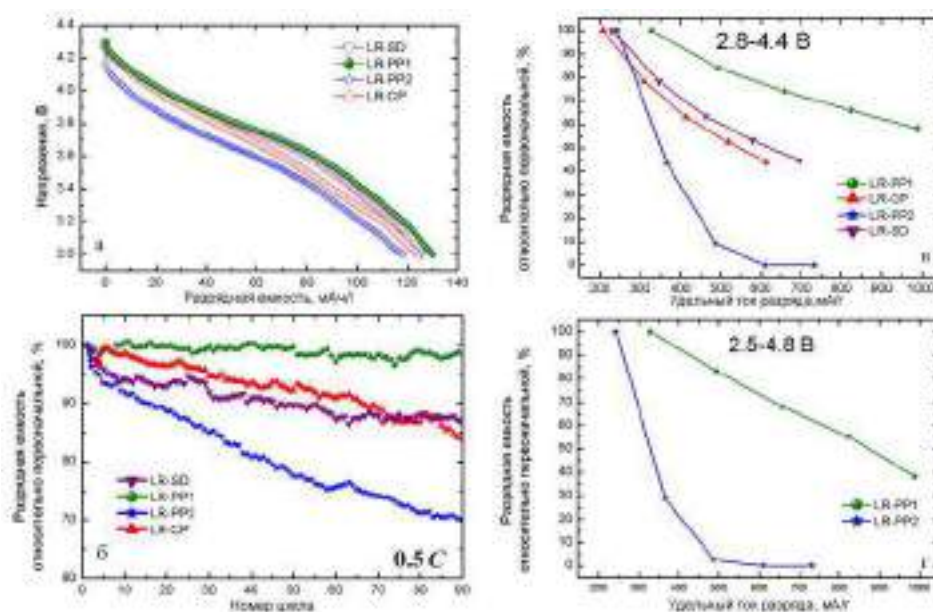


Рис. 1. Разрядные кривые образцов во 2-ом цикле (а) и циклируемость в диапазоне 4.4-2.5 В (б); скоростные характеристики образцов в разных интервалах напряжений (в, г).

Электрохимические испытания полученных материалов в ячейках с литиевым анодом показали, что образцы, полученные методами CP и SD, имеют близкие характеристики (рис. 1). Однако, как емкости, так и циклируемость образцов LR-PP значительно отличаются в зависимости от условий синтеза. Большие отличия обнаруживают скоростные характеристики этих образцов, особенно при циклировании до высоких напряжений (рис. 1 в, г). Результаты свидетельствуют об особой важности выбора метода и условий синтеза катодных материалов подобной структуры, а также о влиянии морфологических характеристик на функциональные свойства данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (17-13-01424).

- [1] Park J-H., Lim J., Yoon J., Park K-S., Gim J., Song J., Park H., Im D., Park M., Ahn D., Paik Y., Kim J. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 3053.
- [2] Sathiya M., Rouse G., Ramesha K., Laisa C. P., Vezin H., Sougrati M. T., Doublet M-L., Foix D., Gonbeau D., Walker W., Prakash A. S., Ben Hassine M., Dupont L., Tarascon J-M. // Nature Materials. 2013. V. 12. P. 827.
- [3] Makhonina E. V., Medvedeva A. E., Dubasova V. S., Volkov V. V., Politov Yu. A., Eremenko I. L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 9901.
- [4] Liu W., Farrington G. C., Chaput F., Dunn B. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 879.

КРИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДИАМАГНИТНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$)

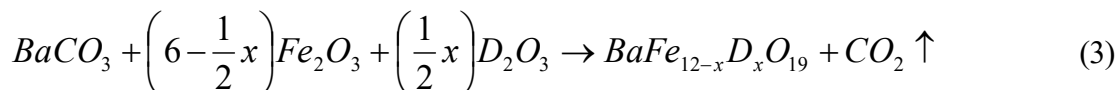
Рахматуллин Р.Х., Труханов А.В., Салем М.М.

Кафедра Технологии Материалов Электроники НИТУ МИСиС

Целью работы являлось установление корреляции между уровнем концентрационного замещения диамагнитными ионами Al^{3+} , In^{3+} и Ga^{3+} и электромагнитными свойствами твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$). Изменения исследуемых образцов электромагнитных свойств были объяснены с использованием нейтронной порошковой дифракции и данных мессбауэровской спектроскопии. Диамагнитные ионы (Al^{3+} , In^{3+} и Ga^{3+}) были выбраны по двум причинам: из-за разных ионных радиусов и разной электронной конфигурации.

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ гексагональный феррит бария или BFO (магнитоплазмит с заменой Pb^{2+} на Ba^{2+} в А-подрешетке) и твердые растворы $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ или BFDO на его основе (с изовалентным или гетеровалентным диамагнитным замещением Fe^{3+} в В-подрешетке) привлекли большое внимание исследователей благодаря отличным функциональным свойствам. Гексагональные ферриты М-типа, а именно бариевые ферриты, имеют уникальные физические свойства: кристаллической и магнитной анизотропией, высокими значениями температуры фазового перехода ферримагнетик–парамагнетик (~740 К), большими удельным электрическим сопротивлением ($\sim 10^8 \div 10^9$ Ом·см) и намагниченностью насыщения (~ 6,7 кЭ). Производительность в химической стойкости и коррозионной стойкости делает их экологически безопасными и стабильными. Сосуществование огромной коэрцитивности, высокой остаточной намагниченности и высокого электросопротивления делает перспективу BFO и BFDO для практического применения. До недавнего времени BFO и BFDO широко использовались только в качестве постоянного магнита. Даже в настоящее время более 80% коммерческих постоянных магнитов в мире представляют собой гексагональные ферриты, и каждый год около 50 граммов ферритовых магнитов синтезируются для каждого жителя нашей планеты. После этого гексаферриты использовались в качестве среды с высокой плотностью для магнитных запоминающих устройств (перпендикулярный тип намагниченности). В последнее время отмечается значительный рост публикаций по BFO и BFDO, вызванных их мультиферроическими свойствами (сосуществование в них ферримагнитного и сегнетоэлектрического упорядочения). Высокое электросопротивление основанных на нем гексагональных ферритов и твердых растворов бария позволяет применять их для высокочастотных применений (как элементов функциональных устройств СВЧ-оборудования и поглотителей электромагнитного излучения).

Исследуемые керамические образцы $BaFe_{12-x}D_xO_{19}$ ($D = Al^{3+}, In^{3+}$ и Ga^{3+} , $0.1 \leq x \leq 1.2$) были получены из оксидов Fe_2O_3 и D_2O_3 ($D = Al^{3+}, In^{3+}$ и Ga^{3+}) высокой чистоты и карбоната $BaCO_3$ с использованием двухступенчатой "топотактические реакции (обычный метод твердой реакции). Оксиды и карбонаты были смешаны с расчетным соотношением. Затем предварительное соединение было выполнено при $1200^\circ C$ на воздухе в течение 6 часов. Окончательный синтез проводили при $1300^\circ C$ на воздухе в течение 6 часов. После синтеза образец медленно охлаждался ($100^\circ C \cdot h^{-1}$). Образование порошка $BaFe_{12-x}D_xO_{19}$ может быть представлено следующим образом:



Параметры элементарной ячейки (a , c и V) были рассчитаны на основе экспериментальных данных по дифракции нейтронных порошков (NPD). NPD был выбран из-за низкой точности определения параметров решетки по сравнению с методом XRD, поскольку рентгеновские лучи рассеиваются на электронных оболочках атомов, а уровень точности определения координат атомов ограничен гибридизацией и заполнением электронных оболочек. Нейтроны характеризуются более значительной проникающей способностью и рассеиваются на ионных ядрах (центрах ионной массы). Магнитная структура и величина Fe магнитных моментов были получены от NPD. Нейтронные исследования проводились со временем полета методом дифрактометра Фурье высокого разрешения (HRFD, Дубна). Очистка кристаллических и магнитных структур проводилась анализом Rietveld с использованием программного обеспечения FullProf. Разрешение дифрактометра составляет $\Delta d / d \sim 0,001\%$, а параметры решетки более точно определены при стандартном Al_2O_3 (стандартный SRM-676 от NIST, США). Исследования Мессбауэра проводились на спектрометре Ms1104-Em. Уточнение данных в Мессбауэре осуществлялось с помощью программного обеспечения UnivemMs.

Измерения электромагнитных свойств проводились методом волноводов (рис.1) с использованием анализатора сети Agilent. Исследования проводились в диапазоне 25-65 ГГц.

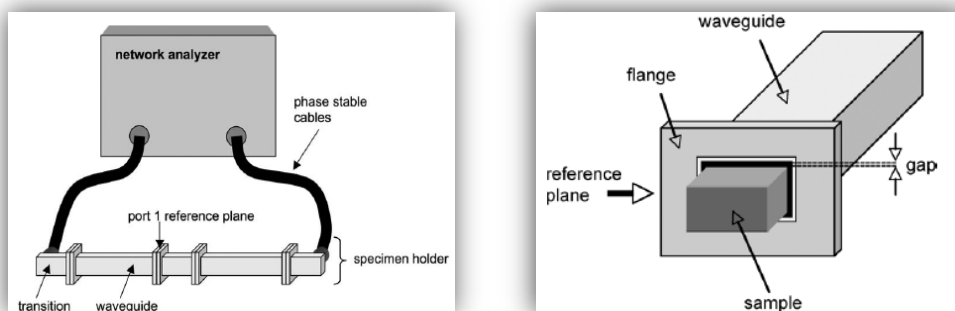


Рис. 1

Для определения характера предпочтений, занятых позициями D^{3+} мы применили мессбауэровскую спектроскопию (рис.2). Для всех замещенных образцов ВFO с $x = 0,1$ наблюдались новые 6-е секстеты. Появление дополнительных новых секстет, обозначенных как $12k^1$, соответствует искаженному типу подрешетки $12k$. Таким образом, диамагнитные ионы для этой концентрации предпочтительно распределяются по обменным связям $2b$ и $Fe^{3+}(2b) - O - Fe^{3+}(12k)$ и $Fe^{3+}(2b) - O - Fe^{3+}(2a)$ (разрушаются обменные взаимодействия на большие расстояния). Но для концентрации $x = 1,2$ наблюдалось довольно иное поведение. Для всех замещенных образцов ВFO с $x = 1,2$ наблюдались новые 7-е секстеты. Но в случае Al- и In-замещения эти 7-й секстеты касались положения $12k^2$ (также искаженной неэквивалентной подрешетки $12k$ с разной энергией связи). И для Ga-замещенного ВFO этот 7-й секстет был более распространен для состояния $4f_2^1$ (еще один октаэдр кислорода).

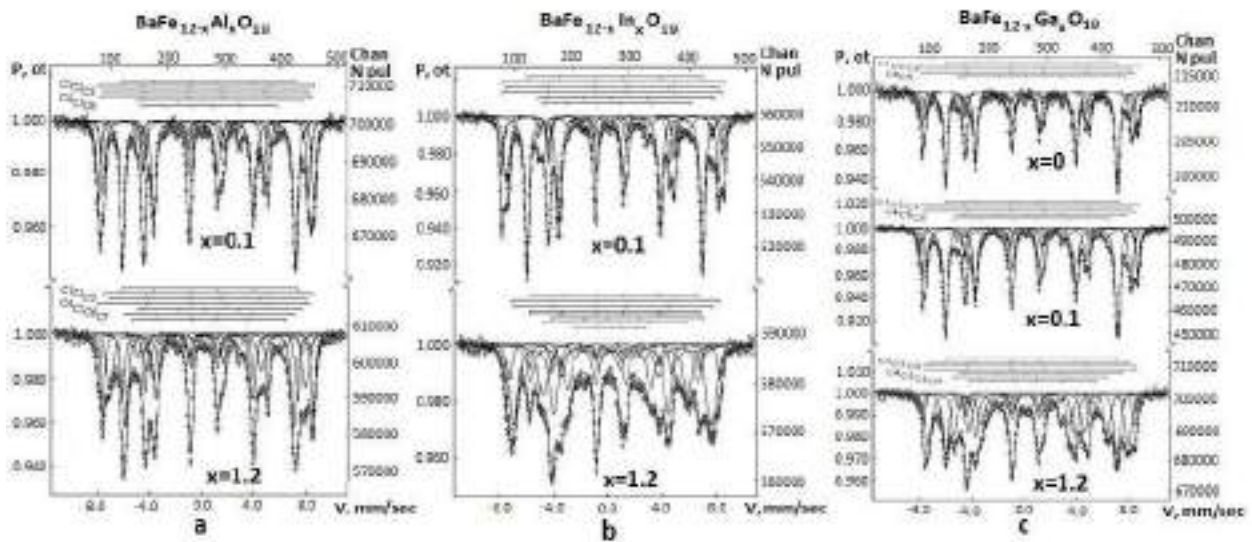


Рис. 2

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИХ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Семенов Е.А.

Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН

panasyuk@igic.ras.ru

В настоящее время предложены разнообразные методы, позволяющие получать наноразмерные порошки оксидов металлов. Существуют два основных подхода к синтезу наночастиц оксидов металлов 1) “снизу вверх” – из отдельных атомов и молекул с использованием преимущественно химических реакций; 2)–“сверху вниз” – механическим или иным дроблением более крупных частиц. Подход, использующий химические реакции является более предпочтительным, так как позволяет контролировать форму и размеры частиц, фазовый и примесный составы.

Разработан новый метод получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, заключающегося в последовательной термической обработке насыщенного раствора оксихлорида алюминия и сахарозы до температуры 350°C , с образованием переходной формы и затем до температуры 800°C с образованием наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Характеристика переходной формы и наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика переходной формы и наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Характеристика	Переходная форма	Наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Средний размер частиц	10 – 40 нм	10 – 40 нм
Коэффициент теплопроводности	0.04 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)
Площадь удельной поверхности	<1 м ² /г	200 м ² /г
Удельный объем пор	-	0.089 см ³ /г
Насыпная плотность	0.03 г/см ³	0.015 г/см ³
Размер пор	-	1.87 нм

Для получения наноразмерного порошка бемита синтезированный наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подвергали гидротермальной обработке в 1,5 масс. % растворе HCl при разных температурах: 200°C , 170°C и 150°C . Согласно данным РФА, переход наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl в наноразмерный порошок бемита при 200°C осуществляется за 2,5 ч.; при 170°C - за 12 ч.; при 150°C – за 36 ч. При этом синтезированный

наноразмерный порошок бемита, независимо от температуры гидротермальной обработки, имеет идентичные характеристики (табл. 2.)

Таблица 2. Свойства наноразмерного порошка бемита (AlOOH).

	Бемит, полученный при гидротермальной обработке $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при		
	200°C	170°C	150°C
Средний размер частиц	10-40 нм	10-40 нм	10-40 нм
Теплопроводность	0.02 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)	0.02 Вт/(м·К)
Площадь удельной поверхности	65,32 м ² /г	67,45 м ² /г	66,34 м ² /г
Размер пор	1,89 нм	1,89 нм	1,89 нм
Удельный объем пор	0,031 см ³ /г	0,033 см ³ /г	0,030 см ³ /г
Время полного превращения	2,5 ч.	12 ч.	36 ч.

Таким образом, в работе предложен новый метод синтеза наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия. Данный метод позволяет получать порошки $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH обладающие заданными свойствами.

ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПРИ СОЗДАНИИ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ПЕЧАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

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

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный

³ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,

Московский технологический университет

⁴ Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

⁵ Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland

n_simonenko@mail.ru

Как известно, сегодня во всём мире наблюдается активное развитие аддитивных технологий и, в частности, печатной электроники, которая позволяет создавать функциональные материалы, сопоставимые по свойствам со структурами, получаемыми более сложными и менее доступными подходами фото- и электронной литографии. Данные материалы различаются по химической природе – это могут быть как металлы, так и диэлектрики, применяемые в качестве различных компонентов устройств. В хемосенсорике при этом очень востребованными являются полупроводниковые тонкоплёночные наноматериалы. При этом одной из основных проблем печатной электроники является отсутствие современных технологий создания функциональных чернил, позволяющих с помощью печатных устройств высокого разрешения формировать тонкоплёночные структуры сложного химического состава. В качестве одного из наиболее универсального подхода создания подобных чернил, представляющих собой истинные растворы координационных соединений с заданной реакционной способностью, является золь-гель метод, основанный на применении в качестве прекурсоров алкоксо-β-дикетонатов металлов [1-5]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов различных металлов и определение применимости их растворов в качестве функциональных чернил при создании хемосенсорных тонкоплёночных структур на основе оксидов металлов.

Синтез гетеролигандных комплексов ряда металлов проводился путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Данный процесс контролировался спектральными методами. Полученные растворы далее применялись в качестве функциональных чернил при формировании тонкоплёночных структур методом микроплоттерной печати высокого разрешения. Морфология полученных материалов была изучена с помощью оптической и электронной микроскопии. Кроме того, для тонких оксидных плёнок, полученных с использованием растворов указанных прекурсоров, были исследованы газочувствительные характеристики.

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

- [1] *Simonenko N.P.* Production of 8%Y₂O₃–92%ZrO₂ (8YSZ) Thin Films by Sol–Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 795.
- [2] *Egorova T.L.* Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO₂-Y₂O₃ 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 (Y₃Al₅O₁₂) 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 (Y₃Fe₅O₁₂) by Sol-Gel Technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P.805.

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И АЭРОГЕЛЕЙ

Сипягина Н.А.

Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

dolmatin_89@mail.ru

Высокопористые теплозащитные керамические материалы (ТЗМК) на основе кварцевых волокон в настоящее время находят широкое применение в первую очередь в качестве конструкционных материалов в авиационной и космической технике. Главным недостатком материала ТЗМК является его гидрофильность, что снижает функциональность и часто ведет к разрушению материала.

Нами были разработаны методы гидрофобизации ТЗМК, включающие в себя:

- обработку сверхкритическими спиртами
- обработку аэрогелями на основе метилтриметоксисилана
- обработку полифторированными аэрогелями.

Обработка сверхкритическими спиртами позволила получить материалы с высокой степенью гидрофобности (угол смачивания достигал 107°), в то же время была обнаружена деградация степени гидрофобности при длительном контакте с водой.

Впервые получены композитные материалы пропиткой кварцевых волокон ТЗМК гидрофобными аэрогелями на основе метилтриметоксисилана. Показано, что полученный материал существенно превосходит по свойствам исходный ТЗМК. Улучшены прочностные характеристики, повышена степень гидрофобности (угол смачивания достигал 152°) и удельная площадь поверхности материала.

Впервые получены композитные материалы, в которых поры заполнены полифторированными аэрогелями на основе полифторированных силанов, содержащих группы: $R_F-C(O)-NH-(CH_2)_3-Si$, где $R_F = CF_3$; $CF_3CF-OCH_3$; C_6F_{13} . Контактный угол смачивания полученных материалов составил 0, 0 и 140° соответственно, т.е. материал, модифицированный группой C_6F_{13} , оказался высокогидрофобным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-29-10736.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ СИСТЕМА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД-1500 – NaNO₃ – ВОДА

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

¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

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

yz@igic.ras.ru

Одним из перспективных направлений в развитии экстракционных методов, является создание экстракционных систем нового поколения – двухфазных водных систем [1]. Данные системы обладают исключительными, в сравнении с классическими, преимуществами, такими как экологическая безопасность, пожаробезопасность, доступность [2].

В качестве новой экстракционной системы нами предложена система на основе полимера полиэтиленоксида с молекулярной массой 1500 и соли нитрата натрия. Получена бинодальная кривая и определены равновесные составы фаз.

Проведено математическое моделирование фазового равновесия в данной системе посредством программного комплекса *AspenPlus*. На основе рекомендаций авторов [3], была выбрана группа моделей локальных составов, а именно уравнение *UNIQUAC*. По подобранным параметрам были рассчитаны равновесные составы жидких фаз.

Таким образом, предложена новая двухфазная водная система на основе полиэтиленоксида-1500 и нитрата натрия. Предварительно проведенные поисковые эксперименты показали перспективность её использования для извлечения и разделения компонентов жидких смесей. *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10486).*

[1] *Baskaran D., Chinnappan K., Manivasagan R., and Selvaraj R.* Liquid–Liquid Equilibrium of Polymer–Inorganic Salt Aqueous Two-Phase Systems: Determination and Correlation // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. V.62 (2). P.738–743.

[2] *Lemos L.R., Patricio P.R., Rodrigues G.D., et al.* Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation // *Fluid Phase Equilibria.* 2011. V.305. P.19–24.

[3] *Bakhshi H., Mobalegholeslam P.* Phase equilibria calculations of electrolyte solutions containing water- polymer- salt using a new thermodynamic model, applicable in aqueous two phase systems // *Fluid Phase Equilibria.* 2017. V. 434. P. 222–232.

АКТИВАЦИЯ ДОБАВОК В ПРОЦЕССАХ РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Тихонов А.Ю.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

andrey-tih@mail.ru

Физические и химические методы интенсификации технологических процессов изучаются с давних пор. Учитывая тенденции к постоянному совершенствованию технологий, наиболее перспективным является совмещение процессов с различными механизмами действия. В разрабатываемом и исследуемом нами совмещенном кристаллизационно-сорбционном процессе очистки воды от ионов тяжелых металлов и солей жесткости используются добавки, которые служат активными центрами сорбции и кристаллизации. В качестве таких добавок применяются алюмосиликатные глины и кристаллические затравки осаждаемых солей жесткости [1].

Нами уже применялась химическая активация добавок глин гидроксидом натрия для повышения их сорбционной способности, что позволило снизить концентрацию меди со 100 до 0.1 мг/л и никеля с 200 до 0.6 мг/л в исследуемом растворе [2].

Целью данной работы является изучение влияния физической (ультразвуковое, тепловое и микроволновое воздействие) и химической (щелочное и кислотное воздействие) активации добавок на количественные и качественные показатели степени очистки воды.

Глинистые добавки подготавливали следующим методом: 50г алюмосиликатной глины смешивали в суспензию с небольшим количеством дистиллированной воды, половину полученной суспензии обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, затем одну половину обработанной и необработанной суспензии высушивали в сушильном шкафу при 60°C, а вторую половину в микроволновой печи мощностью 140 Вт.

Установлено, что у обработанных ультразвуком глин адсорбционная емкость немного выше, чем у необработанных, а скорость осаждения и плотность осадка выше при использовании добавок, высушенных в микроволновой печи.

В экспериментах с разными температурными режимами (температура варьировалась от 25°C до 80°C) адсорбционная емкость глинистых минеральных сорбентов практически не меняется.

Химическая щелочная активация глинистого сорбента позволила увеличить скорость процесса седиментации твердой фазы в растворе, полученный осадок плотнее, чем у необработанной глины, легче отфильтровывается.

[1] R.R. Pawar, Lalhmusiama, H.C.Bajaj, S-M.Lee. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, V.34, pp.213-223.

[2] Тихонов А.Ю. Гибридный кристаллизационно-сорбционный метод очистки воды / Тихонов А.Ю., Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Тезисы VII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, 2017, Москва, С. 199-200.

РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЛИГАНДОВ В КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА (II) И НИКЕЛЯ (II)

Тихонова О.Г., Шаповалов С.С., Пасынский А.А.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

olga_tikhonova12@mail.ru

Карбеновые комплексы переходных металлов, в частности Fe (II) и Ni (II), нашли большое применение в гомогенном катализе [1, 2]. Гетерометаллические соединения Fe и Ni используются в качестве прекурсоров гетерогенных катализаторов [3].

Карбены являются сильными σ -донорами, что позволяет их сопоставлять с фосфиновыми лигандами [4]. Но поведение карбеновых и фосфиновых комплексов не всегда аналогично. В реакциях $C_5H_5Mn(CO)(NO)PF_6$ с карбеновым комплексом железа наблюдается лигандный перенос на атом марганца, тогда как реакция с фосфиновым комплексом сходного строения приводит к образованию биядерного продукта [5] (Схема 1).

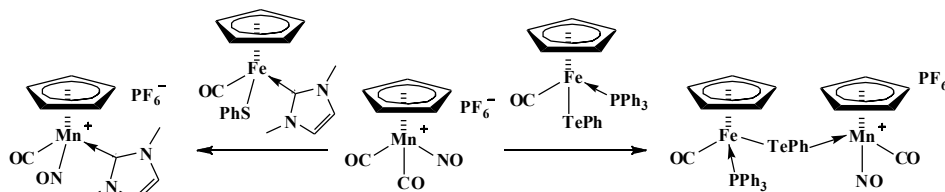


Схема 1. Взаимодействие $C_5H_5Mn(CO)(NO)PF_6$ с карбеновым и фосфиновым комплексами железа (II).

Аналогичный перенос лигандов с образованием этого же моноядерного продукта происходит в реакции с карбеновым комплексом никеля (II) (Схема 2).

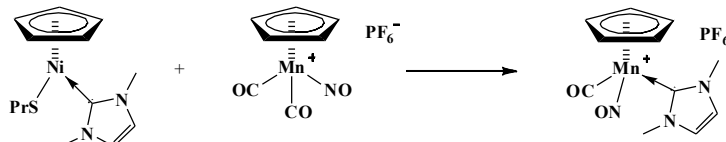


Схема 2. Взаимодействие $C_5H_5Mn(CO)(NO)PF_6$ с карбеновым комплексом никеля (II).

Переноса лигандов не происходит в реакциях с аддуктом $W(CO)_5(THF)$ (Схема 3). Как фосфиновые комплексы железа [6] и никеля [7], так и карбеновый комплекс никеля образуют биядерный продукт, при этом и фосфин, и карбен остаются у того же атома металла.

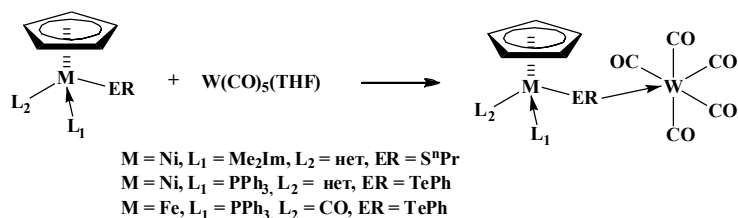


Схема 3. Взаимодействие $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})\text{S}^n\text{Pr}$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{PPh}_3\text{TePh}$ с $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$, Me_2Im – диметилимидазол-2-илиден.

Также перенос лигандов наблюдается при взаимодействии карбенового комплекса железа (II) с карбонилем железа (Схема 4). Продукт реакции представляет собой сокристаллизат двух димерных комплексов железа, которые образуются в ходе синтеза.

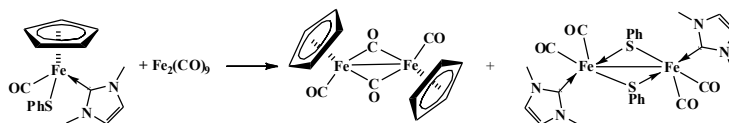


Схема 4. Взаимодействие карбенового комплекса железа (II) карбонилем железа (II).

Реакции с переносом лигандов открывают возможность для синтеза комплексов переходных металлов, прямое получение которых затруднено.

- [1] *Johnson Ch., Albrecht M.* Piano-stool N-heterocyclic carbene iron complexes: Synthesis, reactivity and catalytic applications – *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 352, pp. 1–14.
- [2] *Clement N. D., Cavell K. J.* Transition-metal-catalyzed reactions involving imidazolium salt / N-heterocyclic carbene couples as substrates – *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, pp. 3845–3847.
- [3] *Buchwalter P., Rose J., Braunstein P.* Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters – *Chem. Rev.*, 2015, 115 (1), pp. 28–126
- [4] *Garrison J. C., Youngs W. J.* Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application – *Chem. Rev.*, 2005, 105, pp. 3978-4008
- [5] *Pasynskii A. A., Shapovalov S. S., Torubaev Yu. V., Skabitskii I. V., Pavlova A. V., Tikhonova O. G., Sidorenkov A. S., Krishtop T. A.* Dicarboxylcyclopentadienyltellurophenyliron Complexes as Ligands – *Russ J. Coord. Chem*, 2014, 40, pp.697–703.
- [6] *Pasynskii A. A., Shapovalov S. S., Tikhonova O. G., Skabitskii I. V., Torubaev Yu. V., Sakharov S. G.* Iron Cyclopentadienyl(triphenylphosphine)carbonylphenyl telluride adducts with manganese, tungsten, and rhodium complexes – *Russ J. Coord. Chem*, 2015, 41, pp.741–746.
- [7] *Pasynskii A. A., Shapovalov S. S., Skabitskii I. V., Tikhonova O. G.* Syntheses and Structures of Nickel–Tungsten μ -Tellurophenyl Complexes $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-TePh})\text{W}(\text{CO})_5$ and $[\text{CpNi}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-TePh})_2\text{W}(\text{CO})_4]$ – *Russ J. Coord. Chem*, 2017, 43, pp.837–842

ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА И ТЕЛЛУРА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Усольцев А.Н.¹, Адонин С.А.^{1,2}

¹ Институт неорганической химии имени А.В. Николаева, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

andrei777888333@mail.ru

Галогенидные и полигалогенидные комплексы на основе постпереходных элементов привлекают большое внимание с момента открытия и развития солнечных элементов на основе иодоблюмбата метиламмония [1]. Галогенидные комплексы состоят из октаэдров MeX_6 , где Me – это постпереходный металл, X – это атом галогена, в качестве противоиона обычно выступает органический катион. Анион галогенидного комплекса может иметь как дискретное так и полимерное строение (рис. 1). Строение аниона определяется многими факторами: строением органического противоиона, соотношением реагентов, выбора растворителя и др. Структурное разнообразие галогенидных комплексов висмута подробно рассмотрено в обзоре [2].

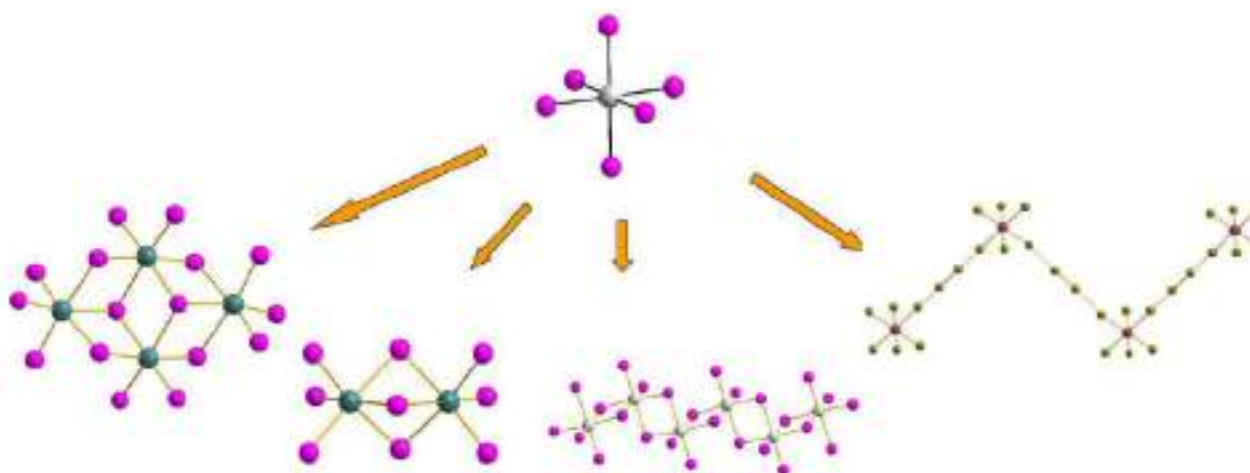


Рис. 1. Структурное разнообразие галогенидных и полигалогенидных комплексов висмута и теллура.

В данной работе обсуждаются особенности синтеза новых галогенидных и полигалогенидных комплексов теллура и висмута. Приведены структурные данные полученных соединений. Оптимизированы методики синтеза, изучена термическая стабильность и оптические свойства.

*Эта работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда
(грант № 14-23-00013).*

- [1] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, and H. I. Karunadasa, “A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 7, pp. 2138–2141, 2016.
- [2] S. A. Adonin, M. N. Sokolov, and V. P. Fedin, “Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 312, pp. 1–21, Apr. 2016.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ДИАМАГНИТНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАФЕРРИТАХ М-ТИПА

Филатов Г.А., Труханов А.В.

Кафедра Технологии Материалов Электроники НИТУ МИСиС

В данной работе представлены результаты исследования корреляции химического состава, структуры и микроволновых характеристик твердых растворов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с замещением диамагнитными ионами Al^{3+} и In^{3+} . Прецизионные данные о кристаллической структуре получены методом порошковой нейтронной дифракции на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (г. Дубна, ОИЯИ). Данные о распределении диамагнитных ионов-заместителей в структуре гексаферрита были получены методом Мессбаэровской спектроскопии. Микроволновые свойства (коэффициента пропускания и отражения) были исследованы в диапазоне частот 20-65 ГГц и во внешних магнитных полях до 8 кЭ. Было отмечено, что спектры пропускания характеризуются пиком, соответствующим резонансной частоте поглощения электромагнитной энергии, что обусловлено явлением ферромагнитного резонанса. Выявлена корреляция химического состава, особенностей распределения ионов в структуре и электромагнитных свойств. Показано, что внешние магнитные поля смещают пик поглощения электромагнитного излучения в область больших частот за счет увеличения магнитокристаллической анизотропии. На основе полученных данных сделан вывод о том, что особенности внутримолекулярных взаимодействий и анализ электромагнитных свойств должны быть объяснены с применением феноменологической модели Гуденафа-Канамори.

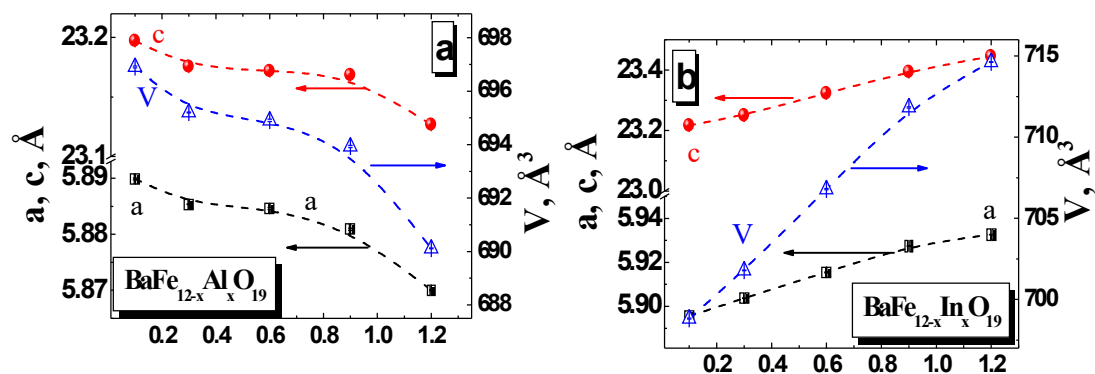


Рисунок 1 – Модель структурной формулы гексаферрита бария (правый рисунок) и концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (a, c и V) для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис.2а), $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис.2б)

Согласно данным нейтронной дифракции, все исследованные образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{Al}^{3+}$ и In^{3+} , $0,1 < x < 1,2$) характеризуются гексагональной структурой с пространственной группой ($P63/mmc$) с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z = 2$) - рис.2. Было установлено, что все образцы являются однофазными. Факторы соответствия, полученные в результате обработки спектров нейтронной дифракции (R_{wp} , R_{exp} , R_B , R_{Mag} и χ^2), предполагают, что исследуемые образцы характеризуются высоким качеством, а уровень обработки экспериментальных данных является релевантным. На рисунке 2 показана модель структурной формулы (правый рисунок) и концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (a , c и V) для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис.2a), $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис.2b).

Мессбауэрские исследования:

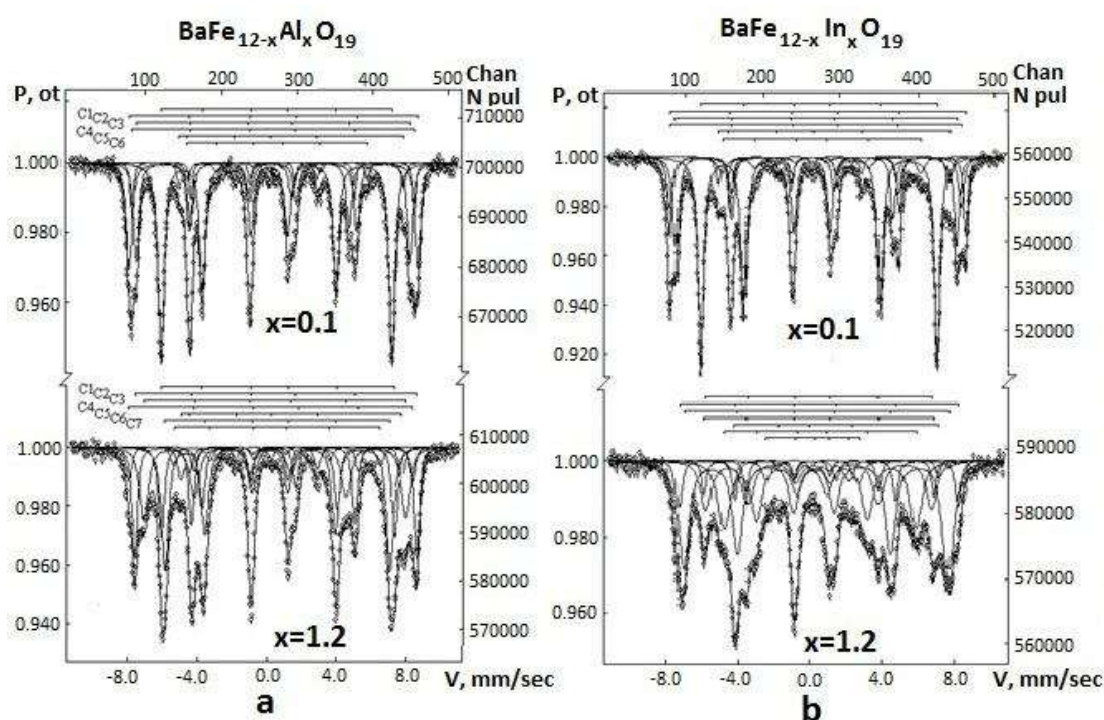


Рисунок 2 – Данные Мессбауэровской спектроскопии для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис.2a) и $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис.2b) где $x = 0,1$ и $1,2$.

Для всех образцов BFDO с $x = 0,1$ наблюдалось появление нового 6-го секстета. Появление дополнительных новых секстетов, обозначенных как $12k^l$, соответствует искаженному типу подрешетки $12k$. Мы предполагаем, что диамагнитные катионы при малых концентрациях распределяются в $2b$ -позиции, что приводит к ослаблению обменных связей $\text{Fe}^{3+}(2b)\text{-O-Fe}^{3+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(2b)\text{-O-Fe}^{3+}(2a)$ (за счет фрустрации магнитной структуры при ослаблении дальнего порядка обменных взаимодействий). В результате этого появляются неэквивалентные положения Fe^{3+} (для $12k$ -позиций) с более низким полем (B_{eff}) в ядрах Fe^{57} . Это соответствует секстету С6 в спектрах для Fe^{3+} ($12k_l$). Теоретически, формирование состояния $12k^l$ могло бы быть возможным в результате распределения катионов D^{3+} в $12k$ -положении, поскольку он строит триады, но общая площадь секстета для С1 ($12k$) и С6

($12k^l$) не подтверждает это предположение. В то же время площадь секстета, соответствующего позиции $4f_1$ увеличивается. Увеличение площади этого секстета может быть результатом суперпозиции с секстетом $2a$. Распределение катионов в $2b$ -позиции, как было отмечено выше, приводит к ослаблению обменных взаимодействий внутри связи $Fe^{3+}(2b) - O - Fe^{3+}(2a)$, что приводит к неэквивалентному состоянию Fe^{3+} для $2a$ -положения с более низким эффективным полем на ядрах Fe^{57} и с параметрами, аналогичными положению $4f_1$. Частичное совпадение перекрывающихся секстетов подтверждает увеличение ширины линии $Fe^{3+}(4f_1)$. Значения поля (B_{eff}) на ядрах Fe^{57} в образцах с малым уровнем замещения ($x=0.1$) аналогичны значениям в незамещенном гексаферрите при добавлении одного нового значения B_{eff} для $12k^l$. Таким образом, поле в ядрах Fe^{57} при $x = 0,1$ имеет следующий порядок: $B_{eff}Fe(4f_2) > B_{eff}Fe(2a) > B_{eff}Fe(4f_1) > B_{eff}Fe(12k) > B_{eff}Fe(2b) > B_{eff}Fe(12k^l)$.

[1] B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka, A. S. Kuprin, G. N. Tolmachova, V. D. Ovcharenko, I. V. Kolodiy, M. Sawczak, A. E. Kochmanska, P. Kochmanski, T. A. Kuznetsova, T. I. Zubar, A. L. Khudoley, i S. A. Chizhik, *Surf. Coatings Technol.* 309, **920** (2016).

[2] Félix A. Miranda, Frederick W. Van Keuls, Robert R. Romanofsky. *IEEE trans. on microwave theory and tech.*, 1181, **48**, (2000).

[3] Jae-Sik Kim, Young-Hie Lee, Byungje Lee, Jong-Chul Lee, JinJoo Choi and Jin Young Kim *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 273, **9 (1)** (2014).

[4] L. Vovchenko, L. Matzui, O. Brusylovets, V. Oliynyk, V. Launets, A. Shames, O. Yakovenko, N. Skoryk *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 139, **47 (2-3)** (2016).

[5] Daming Chen, Yingli Liu, Yuanxun Li, Kai Yang, Huaiwu Zhang *J. Magn. Magn. Mater.*, 65, **37-38**, (2013)

[6] T. Kuznetsova, T. Zubar, S. Chizhik, A. Gilewicz, O. Lupicka, i B. Warcholinski, *J. Mater. Eng. Perform.* 25, **5450** (2016).

ЗАМЕЩЁННЫЕ МАЛОНАТЫ ЦИНКА(II) С МОСТИКОВЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

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

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН

² Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ИНЭОС РАН

aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Металл-органические каркасы (MOFs), также известные как координационные полимеры, представляют собой большой класс веществ, содержащий атомы металлов и органические лиганды. Возможность варьирования структуры получаемых соединений, их свойств, а также относительная простота синтеза делает их быстрорастущим классом соединений. Каркасные координационные полимеры применяются в гетерогенном катализе [1], в сепарации и хранении газов [2], биологических сенсорах и детекторах [3], в качестве протонных проводников [4].

Дианионы замещённых малоновых кислот способны проявлять функцию как хелатных, так и мостиковых лигандов. Кроме того, дикарбоксилатный анион, занимая одно или два координационных места у атома металла, делает возможным присоединение дополнительных лигандов, в частности, N-донорных.

Была синтезирована серия из девяти новых соединений цинка(II) различного строения с анионами диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот и мостиковыми N-донорными лигандами (4,4'-бипиридином, 1,2-бис(4-пиридил)этаном, 1,2-бис(4-пиридил)этиленом) [5]: от островных $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{Mal})_2$ (**1**) до каркасных координационных полимеров, таких как $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bipy})(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$ (**2**) или $\{[\text{Zn}(\text{bpa})(\text{Et}_2\text{Mal})] \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) (рис.1) (где $\text{Et}_2\text{Mal}^{2-}$ – дианионы диэтилмалоновой кислоты, $\text{Me}_2\text{Mal}^{2-}$ – дианионы диметилмалоновой кислоты). Было показано, что существенное влияние на строение конечного продукта оказывает исходная соль цинка(II), а также заместители в малонатных лигандах.

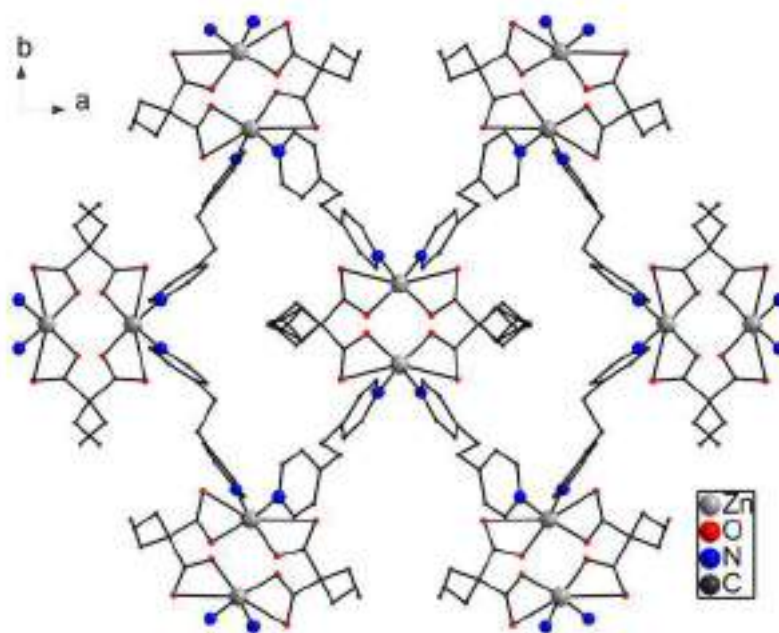


Рис. 1. Фрагмент каркасного координационного полимера 3
(атомы водорода не показаны)

Наибольший интерес представляют соединения, содержащие в своём составе 1,2-бис(4-пиридил)этилен, поскольку в данных системах возможно протекание реакции [2+2]-фотоприсоединения, что было продемонстрировано в случае полученных нами веществ [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (17-13-01442, 14-23-00176) и Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60179).

- [1] Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y. // Chem. Soc. Rev. 2014. Т. 43. С. 6011.
- [2] Barea E., Montoro C., Navarro J.A.R. // Chem. Soc. Rev. 2014. Т. 43. С.5419.
- [3] Hu Zh., Deibert B.J., Li J. // Chem. Soc. Rev. 2014. Т. 43. С. 5815.
- [4] Ramaswamy P., Wong N.E, Shimizu G.K.H. // Chem. Soc. Rev., 2014, Т. 43, С.5913.
- [5] E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.V. Vologzhanina et al // IUCrJ, 2018, accepted manuscript, <https://doi.org/10.1107/S2052252518001641>.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБЕНОВЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

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

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

schss@yandex.ru

Декарбоксилирование цвиттер-ионного диметилимидазолий-2-карбоксилата (Me_2ImCO_2) в присутствии комплексов переходных металлов является удобным способом образования элементарного соединения с карбеновым лигандом [1]. Этот способ позволяет избежать необходимости использования гидридов металлов или литийорганических соединений для получения диметилимидазол-2-илидена (Me_2Im) [2].

В эту реакцию охотно вступают карбонилы металлов. Так, при взаимодействии Me_2ImCO_2 с W(CO)_6 происходит образование комплекса $(\text{Me}_2\text{Im})_2\text{W(CO)}_4$, а с димером $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ – замещение только одной CO группы на карбен с сохранением связи металл-металл. Соединения с мостиковыми тиолатными лигандами $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)SR}]_2$ и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NiSR}]_2$ в аналогичных условиях превращаются в мономерные комплексы $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)(Me}_2\text{Im)SR}$ и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni(Me}_2\text{Im)SR}$. Было показано, что в полученных комплексах возможна замена тиолатных лигандов на группу SnCl_3 при действии избытка хлорида олова.

Неожиданными восстановительными свойствами Me_2ImCO_2 по отношению к комплексам железа $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$) и $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(CO)}_2(\text{CH}_3\text{CN})^+\text{PF}_6^-$. Основным продуктом реакции является димерный комплекс $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$. Реакция $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn(CO)(NO)(PPh}_3)^+\text{PF}_6^-$ с Me_2ImCO_2 приводит преимущественно к образованию $\text{Mn(NO)}_3(\text{PPh}_3)$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№17-73-10503).

[1] *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 Applications – *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, pp. 12834-12846

[2] *J. C. Garrison, Youngs W. J.* Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application *Chem. Rev.* – 2005, 105, pp. 3978-4008

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Шлёнская Н.Н.¹, Гудилин Е.А.^{1,2}, Тарасов А.Б.¹

¹ Лаборатория Новых Материалов для Солнечной Энергетики МГУ, ФНМ

² Лаборатория неорганического материаловедения МГУ, Химический факультет

natalie.fnm@gmail.com

Перовскитные солнечные батареи с каждым годом привлекают всё больший интерес исследователей и инвесторов благодаря совокупности высокой эффективности преобразования солнечного излучения в электричество (рекорд 22.7%), простоте и низкой стоимости производства перовскитных модулей. В то же время одним из главных препятствий на пути массового выпуска перовскитных солнечных батарей является их низкая эксплуатационная стабильность. Определенного успеха в повышении стабильности данных устройств ученым удалось добиться благодаря инкапсуляции ячеек, т.е. полной их изоляции от внешних факторов окружающей среды (влажность, кислород воздуха). Однако инкапсуляция не способна решить проблему влияния таких факторов, как температура и инсоляция (постоянное облучение солнечным светом) на внутреннюю стабильность компонентов солнечной ячейки. К процессам внутренней деградации ячеек можно отнести интердиффузию компонентов разных слоев ячейки, деградацию интерфейсов, поляризацию материалов под действием электрического поля, а также фотохимическую или термоиндуцированную деградацию материалов в составе ячейки.

Исследование внутренней стабильности перовскитных солнечных батарей является важным не только для определения потенциальных механизмов деградации, но и для разработки эффективных подходов к повышению эксплуатационной стабильности ячеек. Целью работы является изучение процессов фотохимической деградации гибридного перовскитоподобного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в присутствии золотого электрода. Интерес к химической стабильности золота обусловлен рядом работ, в которых описывалось явление диффузии атомов золота сквозь соседние слои ячейки. При этом с химической точки зрения стабильность золотого электрода в системе с йодсодержащими компонентами ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) в литературе не рассматривалась.

В ходе данной работы были проведены испытания по фотохимической деградации смеси $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /золото путем ее экспонирования УФ-светом с длиной волны 254 нм в течение 10

часов. По данным РФА в системе произошла деградация $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ до PbI_2 , а также образовалась неизвестная ранее фаза. Детальный анализ дифрактограммы выявил сходство дифракционной картины неизвестной фазы и комплексного соединения золота состава $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$, что позволило сделать вывод о том, что в процессе фотохимической деградации $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в присутствии золота образуется аналогичный комплекс состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Au}_2\text{I}_6$. Полученный результат позволил сформулировать новый механизм фотохимической деградации перовскитоподобного соединения, согласно которому фоторазложение $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ приводит к выделению молекулярного йода и его дальнейшему взаимодействию с иодидом метиламмония в составе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с образованием реакционного полииодидного расплава (РПР) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-n\text{I}_2$. Локальное образование РПР при фотохимической деградации перовскита приводит к сопутствующей химической деградации золота с образованием комплексной фазы $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Au}_2\text{I}_6$. Результаты данной работы были опубликованы в журнале *Journal of Materials Chemistry A* [1].

[1] Shlenskaya N.N. et al. Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6, № 4. P. 1780–1786.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА {Cd(II)-Ln(III)} КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ.

*Шмелев М.А.¹, Макаров Д.А.¹, Сидоров А.А.¹, Кискин М.А.¹, Долгушин Ф.М.²,
Вараксина Е.А.², Тайдаков И.В.², Ерёмченко И.Л.^{1,2}.*

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

shmelevma@yandex.ru

Карбоксилатные гетерометаллические комплексы d¹⁰ металлов (Zn(II), Cd(II)) с атомами РЗЭ привлекают внимание исследователей вследствие возможного проявления необычных фотолюминесцентных свойств. Поскольку гетерометаллические соединения Cd^{II} на сегодняшний день гораздо менее изучены, чем аналогичные системы с Zn^{II}, синтез и исследование комплексов Cd^{II}-Ln^{III} является актуальной задачей.

При использовании аниона незамещенной бензойной кислоты (Hbenz) в присутствии 2,2'-бипиридила (bpy) был получен тетраядерный комплекс состава [Eu₂Cd₂(benz)₈(NO₃)₂(bpy)₂(EtOH)₂](1) в структуре которого каждый атомы РЗЭ дополнительно координирует атом О молекулы EtOH и хелатно связанный нитрат-анион.

Введение в реакционную смесь аниона 4-трифторметилбензойной кислоты (HCF₃benz) позволяет полностью удалить из состава образующихся комплексов нитрат-анионы и координированные молекулы растворителя, что приводит к получению комплекса состава [Eu₂Cd₂(CF₃benz)₁₀(bpy)₂](2). Удаление нитрат-анионов и молекул растворителя в координационном окружении РЗЭ может положительно влиять на фотолюминесцентные свойства образующихся комплексов.

Использование фторзамещенных производных ароматических кислот теоретически может приводить к усилению фотолюминесцентных свойств образующихся комплексов и к получению структур с необычным строением. Нами была предпринята попытка получения координационных соединений на основе аниона пентафторбензойной кислоты (pfbenz). При взаимодействии Kpfbenz с Cd(NO₃)₂ и Eu(NO₃)₃ происходит формирование полимерного комплекса состава [Tb₂Cd₂(pfbenz)₈(NO₃)₂(L)₂(H₂O)]_n (L=1,10-фенантролин(3), рис. 1a), батофенантролин(4)) с повторяющимся тетраядерным металлоостовом. Формирование цепочечного полимера происходит за счет координации концевыми атомами Cd(II) атомов

кислорода двух μ_3 -пентафторбензоат анионов соседних $\{Tb_2Cd_2\}$. Данное строение является нетипичным для соединений подобного состава, поскольку все описанные ранее комплексы $[Ln_2Cd_2(O_2CR)_8(NO_3)_2(phen)_2]$ были молекулярными. Вероятно, стабилизация полимерной структуры связана с внутримолекулярным взаимодействием пентафторбензоатных заместителей с нефторированными ароматическими фрагментами, что вызывает изменение геометрии комплексов и приводит к появлению возможности координации мостиковых лигандов (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.53 Å и 1.5° для комплекса **3**).

Проведение аналогичной синтезу **4** реакции в среде бензола приводит к формированию только гомометаллического комплекса Eu(III) состава $[Eu_2(pfbenz)_4(NO_3)_2(batphen)_2]$ (**5**). Тогда как при использовании 2,2';6',2"-терпиридина(terpy), в аналогичных с **3-4** условиях, происходит формирование моноядерного комплекса кадмия $[Cd(pfbenz)_2(terpy)]$ (**6**).

При замене карбоксилат-аниона на анион 2-фуранкарбоновой кислоты(Hfur), в присутствии 2,2'-дипиридила, были получены кристаллы тетраядерного гетерометаллического координационного соединения состава $[Ln_2Cd_2(fur)_8(NO_3)_2(bpy)_2]$ (Ln=Eu(**7**, рис. 1б), Tb(**8**), Gd(**9**)). В комплексе **7** наблюдается координация к атому кадмия(II) атома O фуранового кольца одного из карбоксилат-анионов. Замена хелатирующего лиганда на 1,10-фенантролин, в аналогичных с **7-9** условиях приводит к перестроению металлоостова образующихся комплексов и формированию трехядерного координационного соединения состава $[EuCd_2(fur)_7(phen)_2]$ (**10**).

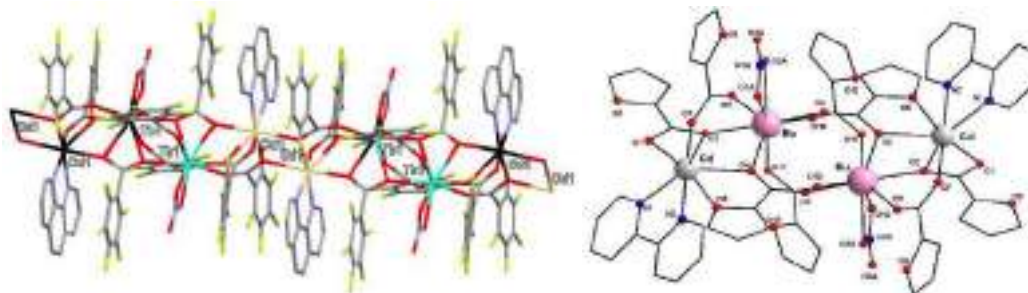


Рис. 1. а) Строение комплекса **3**; б) Строение комплекса **5** (атомы водорода не показаны).

Фотолюминесцентные свойства полученных координационных соединений будут обсуждаться в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10537).

КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Юрова П.А., Караванова Ю.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

polina31415@mail.ru

В современной промышленности гомогенные перфторированные катионообменные мембраны, например, Нафион или МФ-4СК, широко используются для создания топливных элементов, сенсорных устройств и газоразделения [1-3]. Допирование мембран неорганическими частицами (введение последних в систему пор и каналов мембраны) в ряде случаев позволяет увеличить селективность ионного транспорта и проводимость полученных материалов [4-8]. Введение оксида циркония с поверхностью, модифицированной сульфогруппами, может привести к большему улучшению транспортных свойств гибридных мембран [9,10].

В качестве базовых мембран использовали гомогенную перфторированную сульфокислотную мембрану МФ-4СК и гетерогенную мембрану производства фирмы Мега (Чехия) типа мембранная фольга. Синтез оксида циркония с поверхностью, модифицированной фосфорнокислотными группами, в гетерогенных мембранах типа "мембранная фольга" проводили методом *in situ*.

Модификации оксидом циркония материала типа мембранная фольга приводит к снижению эффективной емкости и проводимости мембраны (таблица 1). Причиной этого является то, что оксид циркония частично связывается с сульфогруппами мембран с образованием солевых мостиков. Кроме того, понижается влагосодержание протонной формы модифицированных мембран за счет вытеснения части воды частицами допанта. При модификации оксида циркония фосфорнокислотными группами эти эффекты нивелируются за счет того, что поверхность допанта становится более кислотной. Однако ионообменная емкость и влагосодержания мембран оказываются несколько меньше, чем для исходной фольги. Ионная проводимость мембран допированных оксидом циркония резко понижается. В то же время проводимость допированных образцов МФК-ZrO₂-PO₄(0.2М) и МФК-ZrO₂-PO₄(1М) при контакте с водой оказывается заметно выше, а энергия ее активации

почти в 2 раза меньше, чем для исходной мембраны (табл.1). Это подчеркивает возможность участия поверхности допанта, содержащей кислотные группы, в процессах переноса.

Таблица 1. Содержание допанта (ω (ZrO_2)), влагосодержание (ω (H_2O)), обменная ёмкость (ОЕ) и проводимость (σ) при 30° С в контакте с водой протонной (H^+) и калиевой (K^+) форм, энергия активации проводимости протонной формы (E_a) образцов композиционных мембран серии «мембранная фольга»

Мембрана	ω (ZrO_2), %	ОЕ, ммоль/г	ω (H_2O) H^+ -ф., %	σ H^+ -ф., См/см	E_a H^+ -ф., кДж/Моль	ω (H_2O) K^+ -ф., %	σ K^+ -ф., См/см
МФК	-	1,26	43,87	0,0081	17,8±0,4	28,73	0,0062
МФК- ZrO_2	20,5	0,22	28,62	0,0020	25,1±0,6	26,01	0,0047
МФК- ZrO_2 - PO_4 (0.2M)	24,0	0,98	33,44	0,0099	8,61±0,46	24,84	0,0049
МФК- ZrO_2 - PO_4 (1M)	24,2	1,03	37,16	0,0110	6,32±0,55	24,85	0,0057

В случае композиционных мембран на основе МФ-4СК содержание допанта значительно меньше по сравнению с мембранами на основе мембранной фольги и не превышает 8%, что согласуется с меньшим внутрипоровым объемом в гомогенных мембранах. Обменная емкость растет для всех модифицированных образцов (табл. 2). В то же время влагосодержание мембран в протонной форме практически не изменяется в случае немодифицированного оксида циркония и МФ-4СК- ZrO_2 - PO_4 (1M), несколько снижаясь для образца МФ-4СК- ZrO_2 - PO_4 (0,2M). В случае K^+ -формы мембран модификация оксидами приводит к падению влагосодержания для всех образцов.

Таблица 2. Содержание допанта (ω (ZrO_2)), обменная ёмкость (ОЕ), влагосодержание (ω (H_2O)) и проводимость (σ) при 30° С протонной (H^+) и калиевой (K^+) форм композиционных мембран на основе МФ-4СК

Мембрана	ω (ZrO_2), %	ОЕ, ммоль/г	ω (H_2O) H^+ -ф., %	σ H^+ -ф., См/см	ω (H_2O) K^+ -ф., %	σ K^+ -ф., См/см
МФ-4СК	-	0,53	19,1	0,024	14,44	0,0062
МФ-4СК- ZrO_2	5	0,59	19,4	0,027	11,67	0,0037
МФ-4СК- ZrO_2 - PO_4 (0.2M)	7	0,78	17,3	0,028	11,45	0,0057
МФ-4СК- ZrO_2 - PO_4 (1M)	8	0,81	18,9	0,033	11,39	0,0053

Также для полученных образцов были проведены измерения диффузионной проницаемости и проводимости в зависимости от температуры. Модифицированные мембраны показывают более высокие ионообменные параметры, чем немодифицированные, что позволяет говорить о перспективности использования такого метода модификации.

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

- [1] *R.W. Baker* // Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, England, 2004, p. 538
- [2] *B. Kattouf, Y. Ein-Eli, A. Siegmann, G.L. Frey* // J. Mater. Chem. C1, 2013, p. 151
- [3] *H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eingenberger* // Ind. Eng. Chem. Res., 52, 2013, p. 10364
- [4] *Tominaga Y., Hong I.-C., Asai S., Sumita M.* // J. Power Sources, 2007, V. 171, P. 530
- [5] *Tang, H., Wan, Z., Pan, M., Jiang, S.P.* // Electrochem. Comm, 2007, V. 9, P. 2003
- [6] *Кузнецова Е. В., Сафронова Е. Ю., Иванов В. К., Юрков Г. Ю., Ярославцев А. Б.* // Мембр. и мембр. Тех., 2011, Т. 1, №4, с. 276
- [7] *Tominaga Y., Hong I.-C., Asai S., Sumita M.* // J. Power Sources, 2007, V. 171, P. 530.
- [8] *Tang, H., Wan, Z., Pan, M., Jiang, S.P.* // Electrochem. Comm, 2007, V. 9, P. 2003.
- [9] *G.A. Giffin, M. Piga, S. Lavina, M.A. Navarra, A. D'Epifanio, B. Scrosati, V. Di Noto* // J. Power Sources, V. 198, 2012, P. 66-75
- [10] *Y. Zhai, H. Zhang, J. Hu, B. Yi* // J. Membr. Sci., V. 280, Issues 1–2, 2006, P. 148-155

СИНТЕЗ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ СТЕКОЛ С РАСШИРЕННЫМ ДИАПАЗОНОМ ПРОПУСКАНИЯ

Юртаева С.В.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

yurtaeva.sofia@yandex.ru

Существенным преимуществом фторидных стекол по сравнению с кварцевыми стеклами является значительно более широкий диапазон пропускания от ближнего УФ до среднего ИК диапазона (0,295 ~ 7,5 мкм) [1]. Однако ионы гидроксила, попадающие в фторидное стекло из исходных материалов поглощают ИК излучение. Оценки показывают, что присутствие 1 ppm ионов гидроксила может привести к затуханию в волоконных световодах ~ равному 10^4 дБ/км на длине волны 2,9 мкм. Поэтому чистота исходных фторидов особенно по гидроксильным группам и кислороду остается трудно решаемой задачей [2].

Несмотря на большое количество стеклообразующих фторидных систем, значительная часть исследований проводится на стеклах типа ZBLAN ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$) и HBLAN ($HfF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$), так как они наиболее устойчивы к кристаллизации. **Целью работы** был синтез стекол на основе фторидов Zr и Hf и изучение влияния фторирующего агента на оптическое пропускание фторидных стекол систем. Фториды циркония, гафния и лантана склонны к пирогидролизу, вследствие чего на ИК спектрах пропускания фторидных стекол присутствует полоса поглощения, соответствующая иону гидроксила в стекле, а также полосы поглощения других кислородсодержащих примесей, расположенных в длинноволновой области. Удаление кислородсодержащих примесей из компонентов шихты для получения стекол является актуальной проблемой, требующей решения.

Для удаления кислородсодержащих примесей из компонентов шихты широко применяются фторирующие агенты. В работе в качестве фторирующих агентов использовали дифторид ксенона [3]. Значения температур обработки $300 \div 350^\circ C$ шихты дифторидом ксенона в качестве фторирующего агента выбраны по аналогии с результатами работы [4], где в результате изучения химических превращений оксидных соединений РЗЭ, циркония, гафния с участием фтороокислителя – дифторида ксенона, установлены условия протекания реакций, в которых происходит образование фторидов и выделение молекулярного кислорода.

Приготовленную смесь исходных фторидов с кристаллами XeF_2 помещали в никелевый реактор, футерованный лейкосапфиром и соединенный с вакуумной линией, и выдерживали

при температуре 350°C в течение 1,5 часов. После дофторирования проводили синтез стекол в токе сухого аргона при температуре 850 (гафний)÷950°C (цирконий), затем охлаждали в аргоне при комнатной температуре. Синтезированные образцы были отполированы в оптической мастерской Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН для дальнейших исследований.

По ИК спектрам пропускания видно, что в обработанных образцах исчезает полоса поглощения гидроксильных групп в области 2,9 мкм и в области 6 мкм (деформационные колебания воды), помимо этого, наблюдается расширение края ИК пропускания, а также расширение в УФ, сдвиг в коротковолновую область.

Показано, что дифторид ксенона является эффективным фторирующим агентом, при использовании которого протекает окислительно-восстановительная реакция. Таким образом, обработка дифторидом ксенона приводит к просветлению в обе стороны спектра. ИК край сдвигается в область длинных волн вследствие замещения валентных связей металл – кислород на металл – фтор, а в УФ край пропускания смещается в область коротких волн за счет удаления локальных уровней над валентной зоной, с которых энергия электронного перехода в зону проводимости меньше, чем из валентной зоны.

- [1] Drexhage M. G., Moynihan C.T. Infrared optical fibers // Scientific American. 1988. V. 259. № 5. P. 110-116
- [2] Harrington J.A. Infrared Fiber Optics // OSA Handbook. 2001. V. 19. P. 211.
- [3] Tramšek M., Žemva B. Synthesis, Properties and Chemistry of Xenon(II) Fluoride // Acta Chim. Slov. 2006. V. 53. P. 105–116
- [4] Brekhovskikh M., Popov A., Fedorov V., Kiselev Yu. Reaction of fluoroxidizers with rare earth elements, zirconium and hafnium oxides // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. № 10. P. 1417-1421

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ СГ РЗЭ

Япрынцев А.Д.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

yaaprynsev@mail.ru

Слоистые гидроксо соединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). 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, анионообменных и люминесцентных свойств слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu-Tb), содержащих в межслоевом пространстве анионы различных классов: органические анионы (алифатические и ароматические карбоксилаты и сульфонаты) и неорганические анионы (хлорид, нитрат, *клозо*-додекаборат анионы). Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ использовали, в том числе, методы гидротермальной и, впервые, метод гидротермально-микроволновой обработки. 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. Анализ люминесцентных и анионообменных свойства полученных продуктов проводили с использованием методов люминесцентной и УФ-видимой спектроскопии, в т.ч. *in situ*.

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-, бензолкарбоксилат-анионы, а также анионы аминокислот. В случае бензолкарбоксилатов

происходит сенсбилизация люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} в соответствующих СГ РЗЭ. СГ РЗЭ, содержащие бензолкарбоксилат-анионы, также могут быть получены анионообменными реакциями, скорость и полнота которых существенно зависит от природы и положения заместителей в ароматическом кольце, а также условий проведения эксперимента (рН и температура). Анионообменные реакции с участием слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ также позволяют получать слоистые гидроксиды РЗЭ с увеличенным межслоевым расстоянием (в 2-4 раза), содержащие анионы алифатических кислот (лаурет- и лаурилсульфат, олеат, стеарат, алкилсульфонат анионы).

ФЛЕШ-ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, Eu-Tb), ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ БЕНЗОЛДИКАРБОКСИЛАТАМИ И СУЛЬФОБЕНЗОАТАМИ

Абдусаторов Б.А.¹, Япрынцев А.Д.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

bakhodur.abdusatorov@gmail.com

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) представляют собой новой класс слоистых анионообменных соединений состава $Ln_2(OH)_5X \cdot nH_2O$ (где Ln = редкоземельный элемент и X = интеркалированный анион). Интерес к новому классу соединений обусловлен возможностью сочетания специфических свойств РЗЭ (оптических, магнитных, каталитических) и интеркалированных в их межслоевое пространство анионов с целью создания полифункциональных материалов. В частности, интеркаляция ряда органических и неорганических анионов в структуру СГ РЗЭ позволяет управлять их люминесцентными свойствами. Среди интеркалируемых органических анионов особый интерес представляют ароматические бензолкарбоксилаты, поскольку люминесцентные свойства и структура их комплексов с РЗЭ хорошо изучены.

Целью данной работы стала разработка методов синтеза и изучение люминесцентных свойств слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Tb), содержащих анионы бензолкарбоксилатов (терефталата, фталата, изофталата, 2-сульфобензоата, 3-сульфобензоата и 4-сульфобензоата).

На первом этапе работы были получены слоистые гидроксохлориды РЗЭ состава $Y_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ и $Tb_{1-x}Eu_x(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.5, 0.85, 0.95, 1$) методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки (140, 30 мин). Анионообменные реакции между полученными соединениями и рядом бензолкарбоксилатов проводили при комнатной температуре и в условиях гидротермально-микроволновой

обработки (рН 5-7, 170-200°C, 30 мин). Также, слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Eu, Tb), содержащие анионы бензолкарбоксилатов, были получены методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки в одну стадию (200°C, 30 мин). Анализ состава, структуры и морфологии полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, РСМА, ИК-спектроскопии, термического и химического анализа.

В ходе данной работы было установлено, что синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих анионы бензолкарбоксилатов, только в присутствии терефталат и 4-сульфобензоат дает кристаллические соединения – слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие соответствующие анионы. В остальных случаях формируются рентгеноаморфные соединения. Установлено, что интеркалированные анионы с разной эффективностью сенсibiliзируют люминесценцию Eu^{3+} в слоистых гидроксидах. Интеркаляция терефталат аниона также приводит к изменению температурной зависимости соотношения полос люминесценции катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

СИНТЕЗ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ Gd

Бабешкин К.А., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Уголкина Е.А., Минин В.В., Новоторцев В.М.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

bkonstantan@yandex.ru

Интенсивные исследования ацетилацетонатных комплексов лантанидов связаны с проявлением ими ценных функциональных свойств – магнитных, люминесцентных и др. Одно из наиболее актуальных направлений исследования этих соединений связано с поиском новых молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs). Важнейшее свойство таких соединений – способность сохранять остаточную намагниченность в течение некоторого времени после отключения магнитного поля – позволяет использовать их в качестве действующих компонентов в элементах магнитной памяти, квантовых компьютеров и т.д.

Важнейшим критерием, определяющим практическую ценность SMM, является величина энергетического барьера U , определяемая как $U = |D| \times (S^2 - 1/4)$ (D – параметр расщепления в нулевом поле, S – спин). Поскольку соединения Gd^{3+} являются удобными объектами исследования спектроскопии ЭПР, а комплексы Dy^{3+} демонстрируют наибольшие из известных величин U , актуальной задачей представляется поиск возможной корреляции между параметром расщепления в нулевом поле (D) для изоструктурных комплексов этих лантанидов. Настоящая работа посвящена решению этой задачи.

Объектами исследования являлись следующие гетеролептические комплексы Gd: $[Gd(acac)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$, $[Gd(acac)_3(bpy)]$ и $[Gd(acac)_3(phen)]$. Разработаны методы синтеза данных соединений в виде однофазных образцов. Однофазность подтверждена методом РФА. Определены молекулярные и кристаллические структуры данных соединений.

Определение величины параметров D для комплексов Gd производился из анализа данных спектров ЭПР при комнатной температуре (рис. 1). Для известных изоструктурных комплексов Dy величины D оценены из литературных данных величин барьеров перемагничивания [1].

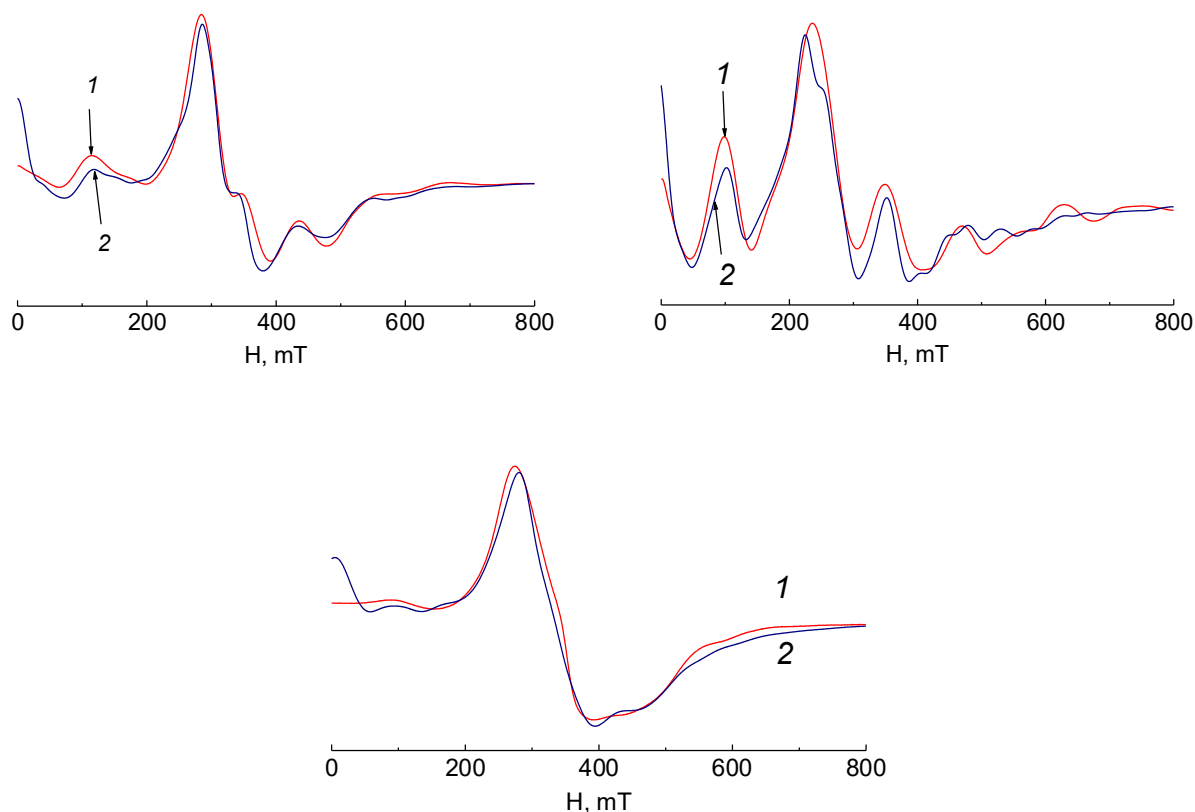


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слева сверху), $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа сверху) и $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (снизу). 1- экспериментальные данные, 2- симуляция.

При математическом моделировании спектров ЭПР Gd^{+3} ($S = 7/2$) для учета расщепления в нулевом поле использовали гамильтониан вида:

$$\hat{H} = g\beta(\hat{S}_x H_x + \hat{S}_y H_y + \hat{S}_z H_z) + D \cdot (S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) + E \cdot (S_x^2 - S_y^2).$$

В таком приближении удастся добиться качественного согласия с экспериментальным спектром. Расчеты резонансных полей спиновых гамильтонианов для построения теоретического спектра проводились с помощью метода Белфорда (eigenfield method) [2].

[1] G.-J. Chen, Y. Zhou, G.-X. Jin and Y.-B. Dong, Dalton Trans., 2014, **43**, P. 16659–16665;

[2] G.G. Belford, R.L. Belford, J.F. Burkhaven, J. Magn. Res. 1973, **11**, P. 251.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ (III) ПО КАТИОННЫМ И АНИОННЫМ ПОЗИЦИЯМ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ln/Ni КОМПЛЕКСАХ С L-АЛАНИНОМ

Билялова А.А.^{1,2}, Беззубов С.И.², Киселев Ю.М.¹, Долженко В.Д.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

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

bilyalova555@yandex.ru

Гетерометаллические *3d-4f* комплексы, самоорганизующиеся из простых «строительных блоков»: ионов трехвалентных лантанидов и солей *d*-металлов с аминокислотами, привлекают к себе внимание благодаря своим уникальным магнитным и люминесцентным свойствам.

Ранее нами по результатам электронной спектроскопии поглощения установлено, что комплексный катион $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ образуется только для $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ и Nd^{3+} . Далее показано, что концентрации не связанных в комплексный катион $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ и Pr^{3+} ниже предела обнаружения метода (ICP MS), а для Nd^{3+} степень связывания в комплекс составила 90%, что свидетельствует о его меньшей стабильности [1]. Изучаемые комплексные катионы выделили в твердую фазу в виде катион-анионных соединений с противоионами $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ или $[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. Изучение кристаллической структуры соединений показало (рис. 1), что Ln^{3+} в комплексном катионе находится внутри икосаэдрической полости, образованной атомами кислорода фрагмента $\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6$. Данный супрамолекулярный агрегат обладает жесткой структурой и диаметр полости не изменяется при уменьшении ионного радиуса в ряду $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$. В анионе $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ центральный ион окружен шестью бидентатными нитрат-ионами, тогда как другие РЗЭ образуют частично гидролизованные анионы $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. В кристаллах, комплексные катионы и анионы связаны посредством водородных $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ связей, образуя плотную упаковку.

Поскольку РЗЭ, имеющие радиус меньший, чем у Nd^{3+} , не могут образовывать изучаемый тип катиона, комплексы с различными РЗЭ в анионе $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$) были синтезированы и изучены с помощью РФА, РСА, и ICP MS, также для них были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости.

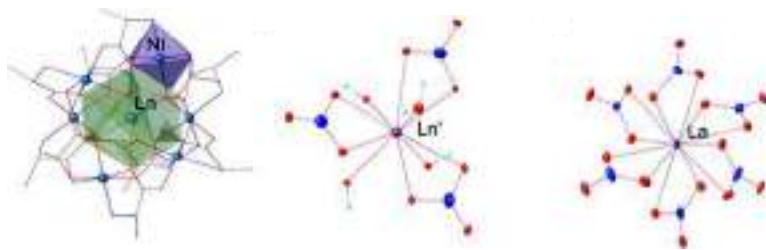


Рис. 1. Комплексный катион $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}$ (слева) и комплексные анионы $[\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (посередине) и $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ (справа)

Полученные мольные соотношения РЗЭ в комплексах $[\text{Ln}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6][\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) показали, что La и Ce находятся исключительно в катионе, а Pr и Nd присутствуют не только в катионе, но еще и в анионе, следовательно, катион-анионные комплексы $[\text{La}\{\text{Ni}(\text{ala})_2\}_6]^{3+}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu}, \text{Y}$) являются первым примером соединений с селективным распределением ионов лантанидов между катионными и анионными позициями в полиядерных комплексах с аминокислотами.

[1] Bezzubov S.I.; Churakov A.V.; Belousov Y.A.; Bilyalova A.A.; Lavrova M.A.; Zharinova I.S.; Kiselev Y. M.; Dolzhenko V. D. // *Crystal Growth and Design*. 2017.3. P. 1166 – 1172.

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

Бовкунова А.А.¹, Бажина Е.С.¹, Медведько А.В.², Ефимов Н.Н.¹, Корлюков А.А.³,

Кискин М.А.¹, Сидоров А.А.¹, Ерёменко И.Л.^{1,3}

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

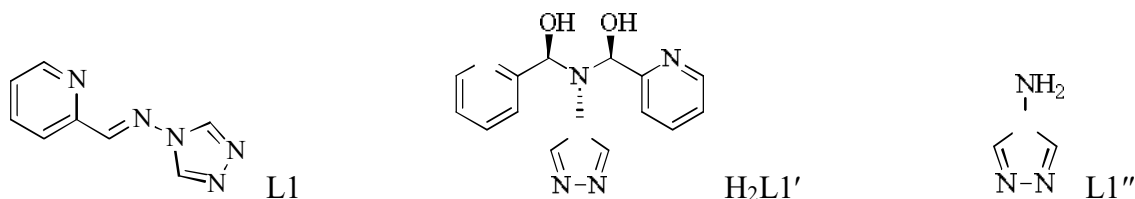
² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

³ Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

bovkunovaanna@gmail.com

Полиядерные координационные соединения меди(II) вызывают интерес исследователей, в первую очередь, благодаря своим магнитным свойствам (Cu^{2+} , $S = 1/2$), перспективным для поиска новых магнитных материалов и компонентов электронных устройств памяти. Особенно интересны комплексы переходных металлов с органическими лигандами, имеющими гетероциклические N-содержащие фрагменты, которые обуславливают удивительное структурное разнообразие этих соединений и возможность возникновения обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

В настоящей работе изучено взаимодействие меди(II) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L1) и бис[3,5-(диметилпиразолил)]-1,2,4,5-тетразином (L2). Установлено, что реакция $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с L1 в водно-спиртовом растворе приводит к взаимодействию лиганда L1 с водой, его трансформации и образованию бис(пиридин-2-ил-метанол)-4-амино-1,2,4-триазола ($\text{H}_2\text{L}'$) и 1-амино-4Н-1,2,4-триазола (L''), которые в разном соотношении входят в состав комплексов меди(II).



При этом из системы растворителей H_2O -EtOH выделяются кристаллы координационного полимера $\{[\text{Cu}_3(\text{L1}')(\text{L1}'')_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), а из H_2O -MeOH раствора кристаллизуется необычный 12-тиядерный комплекс $[\text{Cu}_{12}(\text{L1}')_4(\text{L1}'')_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**2**) циклического строения. Оба соединения образованы схожими трехъядерными фрагментами меди(II), связанными между собой за счет атомов азота триазольных колец соседних фрагментов (рис. 1).

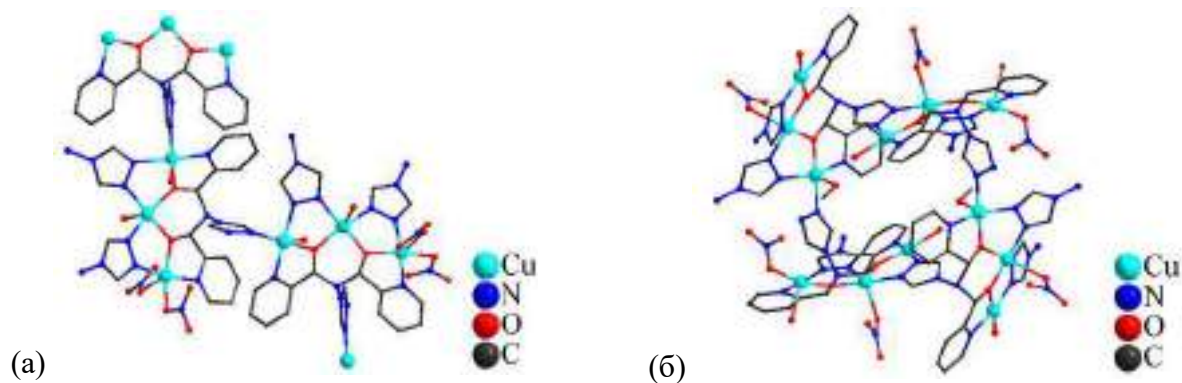


Рис. 1. Строение соединений **1** (а) и **2** (б) (атомы водорода не показаны).

Реакция $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hriv})_2]$ с L2 в MeCN приводит к формированию пентаядерного комплекса $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{piv})_4(\text{L2}')_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**3**) (где L2' – 3-оксо-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин, образующийся в результате отщепления 3,5-диметилпиразола HL2'' от молекулы исходного лиганда L2). В комплексе **3** центральный атом меди связан с периферийными двумя μ_3 -мостиковыми OH-группами и четырьмя молекулами L2', а каждая пара периферийных атомов меди связана между собой двумя мостиковыми пивалат-анионами (рис. 2 а).

L2

HL2'

HL2''

Взаимодействие CuCl_2 с L2 в MeOH приводит к выделению кристаллов тетраядерного комплекса $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6\text{O}(\text{HL2}'')_4] \cdot 0.5\text{MeOH}$ (**4**), в котором атомы меди связаны между собой одним μ_4 -мостиковым атомом O и шестью μ -мостиковыми хлорид-анионами и монодентатно координируют по одной молекуле 3,5-диметилпиразола (рис. 2 б).

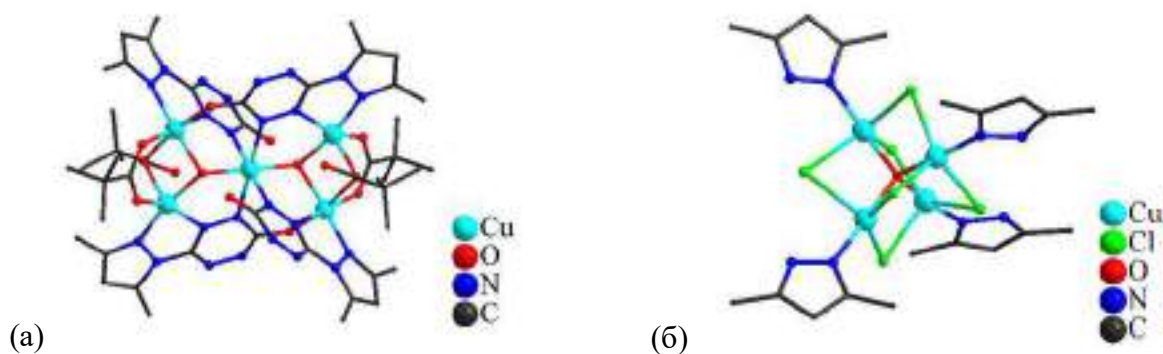


Рис. 2. Строение соединений **3** (а) и **4** (б) (атомы водорода не показаны).

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

ОКТАГИДРОТРИБОРАТНЫЙ АНИОН В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С N- И O-НУКЛЕОФИЛАМИ

Бортников Е.О.^{1,2}, Селиванов Н.А.¹, Быков А.Ю.¹, Жижин К.Ю.¹

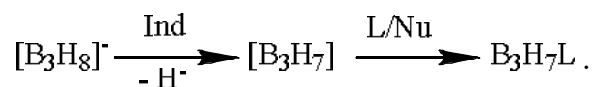
¹ Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

² Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

geni284284@mail.ru

Традиционно, октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ представляет интерес для получения соединений, используемых для водородной энергетики, а также для синтеза боридных прекурсоров; кроме того данный анион является важным интермедиатом в реакциях синтеза высших полиэдрических борных кластеров из низкомолекулярного сырья. Однако невысокая устойчивость октагидротриборатного аниона значительно ограничивает изучение процессов нуклеофильного замещения, характерных и хорошо исследованных для высших кластерных анионов бора, поведение которых в данных условиях было систематически изучено в нашей лаборатории [1].

Имея в качестве отправной точки работу [2], нами был проведен ряд реакций с участием различных индукторов (молекулярный иод, трифторуксусная и уксусная кислоты) и нуклеофильных агентов (диметоксиэтан, ТГФ, ацетонитрил). Аналогично подобным процессам, протекающим при нуклеофильном замещении высших кластерных анионов [1] под действием индуктора происходит отщепление гидрид-иона от исходного октагидротриборатного аниона и образуется малоустойчивый интермедиат – электронодефицитный нейтральный триборан B_3H_7 – в дальнейшем реагирующий с выбранным нуклеофилом:



Получение замещенных производных октагидротриборатного аниона подтверждается данными ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектрах ЯМР наблюдается картина, соответствующая появлению неэквивалентных друг другу атомов бора в структуре производных с заместителями. В ИК-спектре происходят характерные изменения полос валентных колебаний связей в молекулах заместителя, а также валентных колебаний связей В-Нконц и В-Нмост в борном кластере.

[1] Zhizhin K. Yu., Zhdanov A. P., Kuznetsov N. T., Russ. J. Inorg. Chem., 2010, 55, 2089-2127.

[2] Yoon C. W., Carroll P. J., Sneddon L. G., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 855–864.

ГИБРИДНЫЕ ГАЛОВИСМУТАТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Буйкин П.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

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

peterzzz@mail.ru

В последнее время гибридные галовисмутаты привлекают внимание исследователей благодаря своим необычным физическим свойствам. В частности, низкие значения ширины запрещенной зоны (E_g) синтезированных соединений делают их возможными кандидатами для использования в качестве поглощающих материалов в солнечной энергетике.

В рамках изучения факторов, влияющих на величины E_g , нами были получены и охарактеризованы гибридные бромовисмутаты органических катионов, являющихся производными дипиридиноалканов [1]. Показано, что в трех полученных соединениях присутствует 1-D зигзагообразная цепь $(\text{BiBr}_5)_n$. В структуре бромовисмутата бис(2-аминопиридино)гексана - калия обнаружен новый тип 1-D цепей: $(\text{KBi}_2\text{Br}_{11})_n$ (рис. 1).

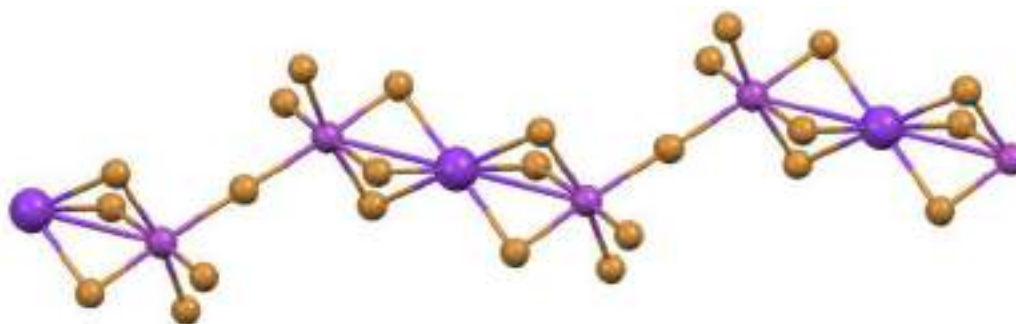


Рис. 1. Строение 1-D полимерной цепи $(\text{KBi}_2\text{Br}_{11})_n$

В 3-D структуре бромовисмутатов производных диаминопиридиноалканов можно выделить псевдо 1-D цепи из анионов BiBr_6^{3-} . Оптическая ширина запрещенной зоны в полупроводниках с 1-D цепями составляет 2.72 эВ и менее, что меньше ширины запрещенной зоны в соединениях с изолированными бромовисмутатными анионами ($E_g \geq 2.79$ эВ). Образование 3D-каркасов и псевдо-цепей, в отличие от истинных цепей, практически не оказывает влияния на электронную структуру соединений.

Изучение изомерных иодовисмутатов аминопиридиния (рис. 2), содержащих 1-D анион $[(\text{BiI}_4)_n]^{n-}$, показало [2], что уменьшение кислотных свойств катиона в серии $3\text{-NH}_2\text{PyH}^+ \rightarrow 2\text{-NH}_2\text{PyH}^+ \rightarrow 4\text{-NH}_2\text{PyH}^+$ приводит к значительной перестройке катиона, за счет резонансной стабилизации. Увеличение положительного заряда на аминогруппе в 4-изомере, по сравнению с 3-изомером, позволяет образовывать более сильные водородные связи $\text{N-H}\cdots\text{I}$. Эти изменения приводят к уменьшению объема ячейки, выравниванию расстояний Bi-I и уменьшению оптической ширины запрещенной зоны полупроводника.

Среди возможных кандидатов на использование в солнечной энергетике выделяется иодовисмутат метилвиологена (MVBiI_5) [3], характеризующийся низким значением $E_g = 1.70$ эВ. Нами показано, что состав образующегося продукта зависит от соотношения метилвиологена и комплексного аниона, содержащего висмут, и кислотности раствора. Выделены и охарактеризованы три новых соединения, являющихся иодовисмутатами метилвиологена. Показано, что термическое разложение соединения $(\text{MV})_3(\text{Bi}_2\text{I}_9)_2(\text{DFM})_3\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию MVBiI_5 . Предложен способ нанесения MVBiI_5 на оксидные подложки, исходя из $(\text{MV})_3(\text{Bi}_2\text{I}_9)_2(\text{DFM})_3\text{H}_2\text{O}$ для определения возможности его использования в солнечных элементах.

[1] Буйкин П.А., Руденко А.Ю., Баранчиков А.Е., Илюхин А.Б., Котов В.Ю. 1-D бромовисмутаты производных дипиридиноалканов // Журн. Корд. Хим. 2018, статья принята к публикации

[2] Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Baranchikov A.E., Kotov V.Yu. The relationship of crystal structure and optical properties of isomeric aminopyridinium iodobismuthates // Mendeleev Commun. 2018, рукопись представлена в журнал

[3] Chen Y., Yang Z., Guo C.-X., Ni C.-Y., Ren Z.-G., Li H.-X., Lang J.-P. Iodine-Induced Solvothermal Formation of Viologen Iodobismuthates // Eur. J. Inorg. Chem. 2010, T. 33, P. 5326

МАГНЕТОРЕЗИСТИВНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Васильев А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

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 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 + 4\text{SrB}_2\text{O}_4$ (образец 1-1), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 + 3\text{SrB}_2\text{O}_4$ (образец 1-2). Полученные аморфизованные прекурсоры подвергались восстановительным отжигам в атмосфере 95 % аргона и 5 % водорода при температурах 800 и 900 °C 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 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Полученную керамику смешивали с карбонатом стронция и борной кислотой для получения композитов номинального состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 + 4\text{SrB}_2\text{O}_4$ (образец 2-1), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 + 3\text{SrB}_2\text{O}_4$ (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 SrMoO_4 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 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. 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] S.E. Kushnir, A.V. Vasil'ev, D.D. Zaitsev et al. Synthesis of magnetoresistive glass-ceramic composites in the $\text{SrO-MnO-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ system // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – V. 2. – № 1. – P. 34-36.

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

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГЕРМАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ЭВЛИТИНА В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ

Веселова В.О., Гайтко О.М., Егорышева А.В.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

ibvarvara@yandex.ru

Низкое послесвечение и высокий световыход, наряду с химической и механической стойкостью, сделали германат висмута со структурой эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) особо привлекательным сцинтилляционным материалом. Большинство современных детекторов γ -излучения используют монокристаллические сцинтилляторы, форма и размер которых имеют ряд технологических ограничений, а процесс синтеза связан с большими трудо-, время-, и энергозатратами. В настоящее время ведется поиск методов синтеза наноразмерных порошков BGO с перспективой создания прозрачных керамик и композитных материалов, которые позволили бы как удешевить производство, так и варьировать размеры приборов. Были предложены различные подходы, однако на настоящий момент не существует метода, который бы одновременно позволил получать однофазные образцы и эффективно контролировать морфологию получаемых частиц. В данной работе впервые проведено систематическое исследование влияния типа и концентрации дополнительных агентов на фазовый состав и морфологию продуктов реакции в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ в гидротермально-микроволновых условиях.

Было синтезировано несколько образцов в присутствии глицерина для уменьшения скорости массопереноса за счет изменения вязкости раствора. Добавление глицерина в количестве 16,7% об. привело к восстановлению висмута до металла. Уменьшение содержания глицерина в 10 раз позволило получить однофазный BGO с размером кристаллитов порядка 100 нм, агломерированных в дендриды (15 мкм).

Введение комплексона позволяет замедлить скорость реакции и устранить возникновения нежелательных локальных градиентов концентраций. Согласно данным РФА, введение Na-ЭДТА не приводило к изменению фазового состава, а размер ОКР значительно уменьшился (с 50 нм до 14 нм). Однако результаты РЭМ свидетельствуют о сохранении дендритного роста частиц и лишь частичном подавлении роста некоторых граней.

В качестве катионного ПАВ использовали додецилтриметиламмония бромид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (DOB). При добавлении DOB в реакционную смесь наблюдалось восстановление висмута до металла и образование примесных фаз Bi_2GeO_5 и BiOBr . Лишь присутствие DOB в очень малых количествах (0,1 мл 0,1М водного раствора) позволяло получить однофазный BGO. Как и следовало ожидать, такое малое количество ПАВ уже не могло оказать значительного влияния на морфологию образца, для него был характерен рост веерообразных дендритов, наблюдаемый и ранее.

Использование анионного ПАВа – лаурилсульфата натрия (ЛСН) оказалось более эффективным. Добавление уже 2,5 мл 0,1М водного раствора ЛСН позволило снизить время синтеза до 10 минут. Форма частиц от количества ЛСН не зависела, сохранялся скелетный рост частиц. Однако в присутствии ЛСН морфология частиц стала чувствительна к изменениям концентрации твердых компонентов. При уменьшении концентрации нитрата висмута и оксида германия в 10 раз независимо от концентрации ЛСН и аммиака образуются частицы формы, близкой к сферической, размером 2-4 мкм (Рис. 1, а). Такая форма является наиболее перспективной с точки зрения дальнейшего применения для создания керамических образцов. При увеличении концентрации всех компонентов в 5 раз относительно стандартных условий формировались скелетные кристаллы с укороченными боковыми ветвями, часть из которых имела форму вытянутых треугольных призм (Рис. 1, б). Увеличение в 5 раз содержания только твердых компонентов и аммиака привело к образованию вискерообразных структур (Рис. 1, в). Похожие закономерности изменения морфологии были получены и в случае использования других анионных ПАВов: диоктилсульфосукцината натрия и олеата натрия.

Таким образом, была разработана методика гидротермально-микроволнового синтеза высокодисперсных порошков BGO в присутствии дополнительных агентов и определены условия получения BGO различной микроструктуры: мелкокристаллических зерен, скелетных кристаллов, дендритов, вискерообразных структур и квазисферических частиц.

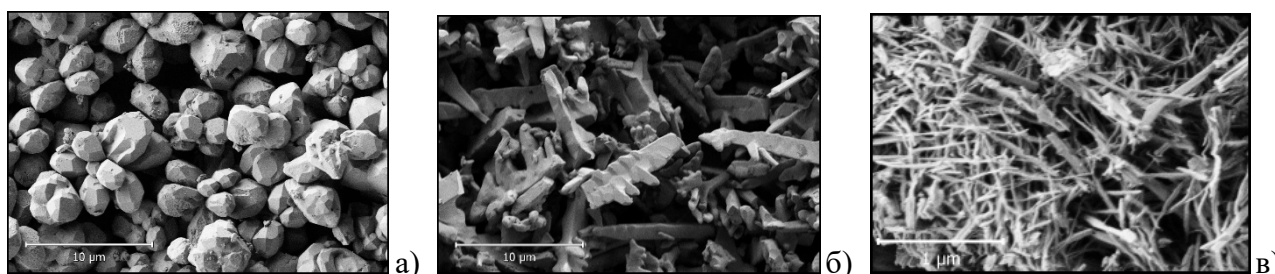


Рис.1. Формы роста кристаллов BGO, синтезированных в присутствии дополнительных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №17-03-00231а.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТОВ

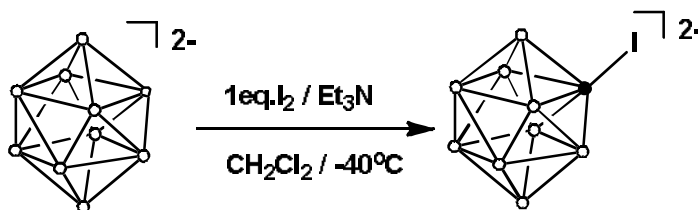
Воинова В.В.^{1,2}, Жданов А.П.¹, Жижин К.Ю.¹

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

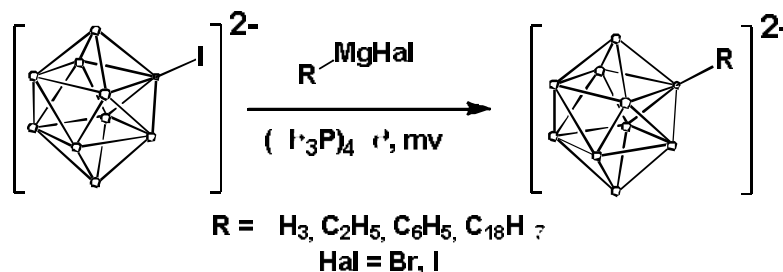
² Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

veravoinova@rx24.ru

В работе были изучены процессы иодирования *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_{10}]^{2-}$ и последующего замещения ипсо-группы в анионе $[2-B_{10}H_9I]^{2-}$ под действием магнийорганических соединений. Первая стадия протекает при температуре -40°C в дихлорметане с использованием в качестве основания триэтиламина, что позволяет упростить выделение целевого продукта и добиться выходов, близких к количественным:



Далее была исследована реакционная способность синтезированных моно-галоген-клозо-декаборатов в условиях процессов кросс-сочетания (аналог реакции Кумада), протекающих с применением методологии микроволнового синтеза в среде безводных эфирных растворителей (ТГФ, 2Ме-ТГФ). Выделение целевых продуктов проводится с использованием метатезиса катионов (ТВА–Na–ТФФ).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60182 мол_а_дк, 16-03-01039_а) и Совета по грантам Президента РФ НШ-2845.2018.3.

ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ КАК НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Гиршевич С.М.¹, Колесник И.В.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,3}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

s.m.gir@yandex.ru

Термокаталитические сенсоры, работающие за счёт окисления горючих газов и паров, в том числе метана, на поверхности катализаторов, широко используются в настоящее время для контроля взрывоопасности атмосферы на производстве и в быту. В качестве таких катализаторов наиболее часто используются частицы металлов платиновой группы, нанесенные на оксид алюминия. Их недостатком является постепенное снижение активности катализатора при длительной эксплуатации, что приводит к снижению чувствительности термокаталитических сенсоров. Перспективным направлением является модифицирование состава катализатора. Так, в качестве носителя для катализатора вместо оксида алюминия могут быть использованы оксиды металлов с переменной степенью окисления, благодаря которой они могут служить своего рода «депо» кислорода для системы Pd-PdO. Таким образом, целью данной работы является разработка методики изготовления катализаторов состава Pd/MO_x и (Pd-Pt)/MO_x, где М – Се, Со или Fe, для термокаталитических сенсоров и изучение их свойств.

Мы изготовили суспензии CeO₂, Co(OH)₂ и Fe(OH)₂ путем гидролиза Ce(NO₃)₃, Co(NO₃)₂ и (NH₄)₂FeSO₄ в щелочной среде, а затем на их основе были изготовлены модельные системы, содержащие палладий и/или платину на оксиде соответствующего металла и чувствительные элементы термокаталитических сенсоров на основе этих систем. На начальном этапе испытаний чувствительности термокаталитические сенсоры на основе систем Pd/CeO₂ и (Pd-Pt)/CeO₂ показали высокие значения (до 50 мВ/%CH₄), однако в течение 30 суток произошло быстрое падение чувствительности до 3-5 мВ/%CH₄. Изучение модельных образцов для этой системы показало, что причиной низкой чувствительности является

встраивание ионов палладия и платины в кристаллическую решетку CeO_2 с формированием твердого раствора который может содержать до 6 масс. % платины.

В случае использования суспензий $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с последующим отжигом в режиме, соответствующем технологическим процессам при изготовлении термокаталитических сенсоров, основными фазами в составе носителя для катализатора являются Co_3O_4 и Fe_2O_3 . Модельные образцы систем $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$, $(\text{Pd-Pt})/\text{Co}_3\text{O}_4$, а также $(\text{Pd-Pt})/\text{Fe}_2\text{O}_3$ исследовали методами рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии. Во всех образцах обнаружена фаза PdO , являющаяся каталитически активной в термокаталитических сенсорах на основе системы $(\text{Pd-Pt})/\text{Al}_2\text{O}_3$, что показывает отсутствие полного растворения Pd в Co_3O_4 и Fe_2O_3 . В то же время, термоаталитические сенсоры на основе этих систем характеризуются невысокими значениями чувствительности (до 14 мВ/% CH_4). Таким образом, использование оксидов церия, кобальта и железа как носителей для катализаторов в термокаталитических сенсорах не дает преимуществ по сравнению с Al_2O_3 .

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ОКСИКАРБОНАТА И ОКСИНИТРАТОВ ВИСМУТА

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

¹ Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

brightorangedandelion@gmail.com

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) представляют собой суспензии, в которых дисперсной фазой является диэлектрический материал, а дисперсионной средой – жидкости с низким уровнем электрической проводимости. ЭРЖ способны обратимо увеличивать свои вязкопластические свойства, вплоть до полного затвердевания и потери текучести, при наложении внешнего электрического поля. ЭРЖ являются перспективными компонентами ряда электромеханических устройств, в т.ч. тормозных систем, муфт сцепления, зажимных устройств и др. При этом до сих пор предсказать возможность проявления электрореологического эффекта и его величину в той или иной системе затруднительно. До настоящего времени круг неорганических материалов, используемых для создания ЭРЖ, остается достаточно ограничен. – в основном используются оксиды кремния, титана, титанаты ЦЗ металлов, алюмосиликаты, отдельные углеродные материалы (например, фуллерены), некоторые полимеры с полупроводниковыми свойствами. Соединения висмута к качестве компонентов ЭРЖ до сих пор не использовались. Целью данного исследования стала разработка методов синтеза нанокристаллических оксинитратов и оксикарбоната висмута для использования их в электрореологических жидкостях.

Было изучено взаимодействие азотнокислых растворов нитрата висмута с аммиаком и его производными (уротропин, мочевины) в условиях гидротермально-микроволнового (ГТМВ) воздействия. Показано, что взаимодействие азотнокислого раствора нитрата висмута с водным раствором аммиака приводит к образованию рентгеноаморфного осадка. В результате обработки этого осадка в ГТМВ условиях с надежной воспроизводимостью был получен ранее неизвестный оксинитрат висмута. По данным элементного, дифференциально-термического, термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии с наибольшей вероятностью состав полученного соединения соответствует формуле $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$. Изменение условий синтеза (температуры и времени ГТМВ обработки) не привело к

изменению фазового состава соединения. Полученный оксинитрат представляет собой тонкие пластинчатые частицы неправильной формы с размерами 100–600 нм и толщиной 10–20 нм (рис. 1). Необходимо отметить, что при замене аммиака на NaOH образование основного нитрата $\text{Vi}_6(\text{NO}_3)_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ не происходило. Продуктом реакции являлся высокодисперсный α - Vi_2O_3 . Данный результат указывает на необходимость присутствия в растворе аммиачных групп для синтеза основного нитрата висмута.

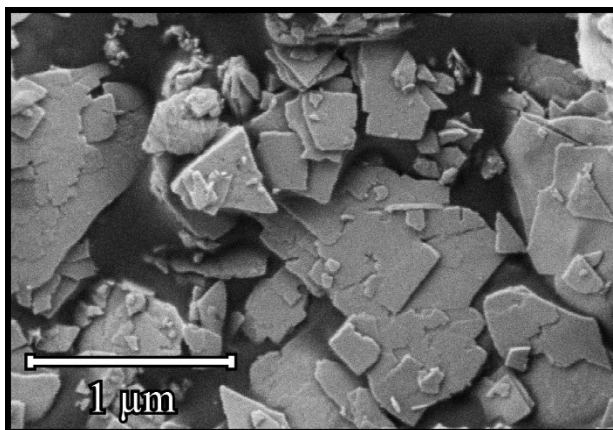


Рис. 1. Оксинитрат висмута, полученный в присутствии аммиака

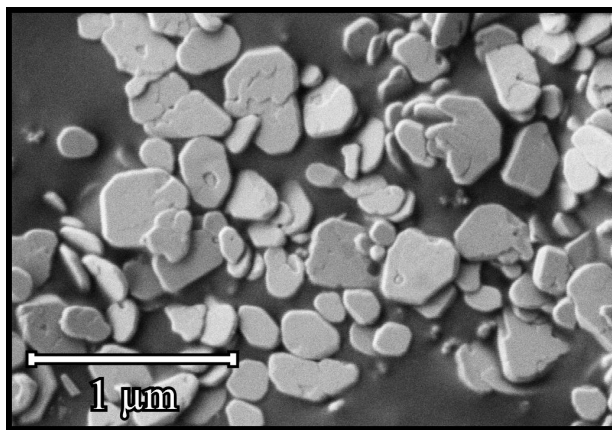


Рис. 2. Оксикарбонат висмута, полученный в присутствии мочевины

При использовании в качестве осадителя ГМТА и гидротермально микроволновой обработке суспензии в течение 30 мин при 180°C был получен оксинитрат висмута другого состава, предположительно $\text{Vi}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)\text{OH}$. При увеличении температуры или времени синтеза продуктом реакции является оксикарбонат $\text{Vi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, поскольку в процессе гидротермальной обработки нитрата висмута с водным раствором уротропина последовательно протекают процессы гидролиза нитрата висмута и взаимодействия продуктами разложения уротропина. Образец состоял из сильно агрегированных чешуек толщиной порядка 10 нм. В результате реакции с мочевиной независимо от условий синтеза получался оксикарбонат висмута. Степень кристалличности $\text{Vi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ возрастала при переходе от ГМТА к мочеvine, что позволило получить неагрегированные пластинчатые частицы с латеральным размером 200–500 нм и толщиной около 30 нм (рис. 2).

Предварительные эксперименты показали, перспективность использования полученных соединений в качестве дисперсионной фазы реологических жидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №16-13-10399.

СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ СЕНСОРИКИ

Гончаренко В.Е., Лунёв А.М., Белоусов Ю.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

victo.goncharenko@gmail.com

Каркасные координационные полимеры («MOF») в последние годы находятся в фокусе внимания химиков. В структуре MOF содержатся объемные полости, способные удерживать молекулы "гостей", что обуславливает применение MOF в катализе, разделении и хранении газов и сенсорике. MOF на основе соединений лантанидов интересны благодаря уникальным люминесцентным свойствам этих элементов; селективная сорбция MOF молекулы-гостя может вызывать сенсорный отклик. Некоторые описанные в литературе [1] MOF на основе смешаннометаллических систем демонстрируют пример сенсibilизации люминесценции одного лантанида другим. Изменение эффективности такой сенсibilизации приведёт к изменению соотношения интенсивностей свечения двух лантанидов, что можно использовать в качестве сенсорного отклика.

Цель работы – создание сенсорного материала на основе смешаннометаллических комплексов европия и тербия с 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой H₃TDA. Синтетическая доступность, возможность сенсibilизации люминесценции как тербия, так и европия, а также легкость модификации по атому N1 делает H₃TDA удобным модельным объектом. Комплексы синтезированы в гидротермальных условиях из солей лантанидов, лиганда и щелочи при 160°C в течение 48 часов.

Образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Данные РФЛА подтвердили, что мольное соотношение Tb/Eu в полученных комплексах соответствует заложенному при синтезе. РФА показал, что все полученные соединения кристалличны и изоструктурны описанному в литературе комплексу европия [Eu₂(TDA)₂(H₂O)₃]*5H₂O [2]. В структуре полученных MOF содержатся почти сферические поры диаметром 6-7 Å. Термический анализ показал, что нагревание до 220°C приводит к удалению молекул воды из полостей каркаса, и комплекс стабилен до 350°C.

Для определения энергии триплетного состояния лиганда зарегистрированы спектры фосфоресценции комплекса H₃TDA с Gd³⁺. Триплетный уровень лиганда находится в районе 19200 см⁻¹, что является весьма неожиданным результатом, так как получены

люминесцирующие комплексы с Tb^{3+} , энергия резонансного уровня которого лежит выше (20300 см^{-1}). Предположительно, сенсбилизация эмиссии тербия происходит с участием синглетного уровня лиганда.

Цвет люминесценции последовательно меняется от зелёного (100% Tb) к красно-оранжевому (100% Eu). В спектрах испускания смешаннометаллических комплексов присутствуют полосы f-f переходов как Eu^{3+} , так и Tb^{3+} . Тем не менее, зависимость интенсивности испускания тербия от его мольной доли носит нелинейный (экспоненциальный) характер, что объясняется наличием в системе переноса энергии по схеме $TDA^{3-} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Для изучения сенсорных свойств был использован образец, содержащий 10% европия и 90% тербия, так как именно при этом соотношении лантанидов достигается равная интегральная интенсивность люминесценции.

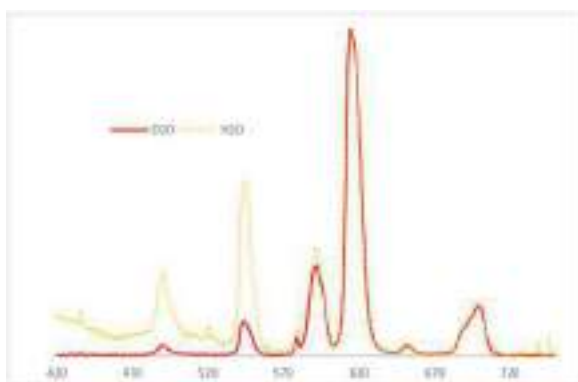


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции образцов, содержащих молекулы D_2O и H_2O в полостях каркаса

Высушивание при $\sim 200^\circ\text{C}$ в вакууме образца для опустошения полостей каркаса комплекса приводит к смене цвета свечения с желто-оранжевого на красный и усилению люминесценции. Введение в полости каркаса высушенного вещества молекул различных растворителей ($EtOH$, $CHCl_3$, Py , CH_2Cl_2 , Et_2O , CH_3CN) не приводит к изменению цвета свечения и, следовательно, не вызывает сенсорный отклик. При введении в каркас комплекса молекул D_2O цвет люминесценции меняется на ярко-красный, в

то время как пропитанные H_2O образцы светятся жёлтым цветом. Причиной этого может быть тушение эмиссии европия через колебания – OH групп молекул введенного растворителя, которое не наблюдается в случае с D_2O . Градуировочная зависимость носит линейный характер на всем интервале концентраций. Затем были изучены системы CH_3CN-H_2O и диоксан- H_2O , где также обнаружен сенсорный отклик на воду. Градуировочная зависимость, в отличие от системы D_2O-H_2O , носит более сложный характер, что планируется подробнее изучить в дальнейшем.

Таким образом, можно предложить полученный материал в качестве люминесцентного сенсора, способного определять примеси H_2O в дейтерированных и апротонных органических растворителях.

[1] K. Miyata, Yu. Konno, T. Nakanishi et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013** 526413–6416

[2] C. Chen, J. Gao, X. Zhao et al, *Anorg. Allg. Chem.* **2012** 638 2324–2328

СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Жаринова И.С.^{1,2}, Миронов И.М.¹, Долженко В.Д.¹, Беззубов С.И.²

¹ Лаборатория химии координационных соединений МГУ, Химический факультет

² Лаборатория 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 – (1-(3-метокси-карбонилфенил)-3-фенилпропан-1,3-дион, 1-(3-метоксикар-бонилфенил)-3-тиофенпропан-1,3-дион), – комплексы с которыми являются нейтральными.

Синтез целевого соединения 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,

2-фенилпиридин. Все полученные лиганды идентифицированы по спектрам ^1H и ^{13}C ЯМР. Конечные комплексы охарактеризованы ^1H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения (ESI) и PCA.

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 ($\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$).

Разработана методика гидролиза сложноэфирной группы дикетонного лиганда с образованием соответствующей тетрабутиламмонийной соли.

Оптические свойства комплексов Ir (III) изменяются немонотонно и зависят от донорных свойств заместителей: батохромный сдвиг в спектрах поглощения и испускания наблюдается в ряду -Cl, -H, -OMe, -NO₂.

Проведен анализ спектров возбуждения и показано, что длинноволновая полоса поглощения переводит в триплетное состояние только комплекс с -OMe - заместителем.

Показано, что использование ароматического дикетона, содержащего тиофеновый фрагмент сдвигает максимумы полос поглощения в длинноволновую область в среднем на 30 нм по сравнению с таковыми для комплексов с 1-(3-метоксикарбонилфенил)-3-фенилпропан-1,3-дионом.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ TiO_2 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОСМЕТИКЕ

Игонина Е.Д.^{1,2}, Полубояринов А.С.^{1,2}, Колесник И.В.^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

Igoninal96@mail.ru

Диоксид титана используется при производстве косметических средств уже более 40 лет. Он применяется в качестве косметического пигмента белого цвета и как физический фильтр ультрафиолетового излучения. Однако наночастицы оксида титана могут вызывать окислительный стресс клеток кожи и преждевременное старение вследствие протекания на их поверхности фотокаталитических реакций. Одним из возможных путей решения этой проблемы может быть использование частиц аморфного оксида титана, не обладающего фотокаталитической активностью. Кроме того, современные косметические пигменты на основе диоксида титана не позволяют в полной мере маскировать морщины и другие недостатки кожи из-за низкой прозрачности и низкого коэффициента пропускания видимого света, которые, в свою очередь, можно оптимизировать путем изменения морфологии и размеров частиц.

В связи с этим, целью данной работы является получение сферических частиц TiO_2 и установление зависимости оптических свойств и потенциальной токсичности пигментов на основе данных частиц от их морфологии, дисперсности и кристаллической структуры.

В ходе данной работы нами были получены как аморфные, так и кристаллические микрочастицы TiO_2 с диаметрами от 0,8 мкм. Аморфные сферические частицы были получены методом гидролиза алкоксида $Ti(OBu)_4$ в присутствии ионов Na^+ , а кристаллические частицы были получены с помощью гидротермального синтеза. Фазовый состав микросфер был установлен с помощью методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Кристаллические микрочастицы, полученные гидротермальным методом синтеза, состоят из фазы анатаза. Морфология и размер частиц были изучены с помощью метода растровой электронной микроскопии.

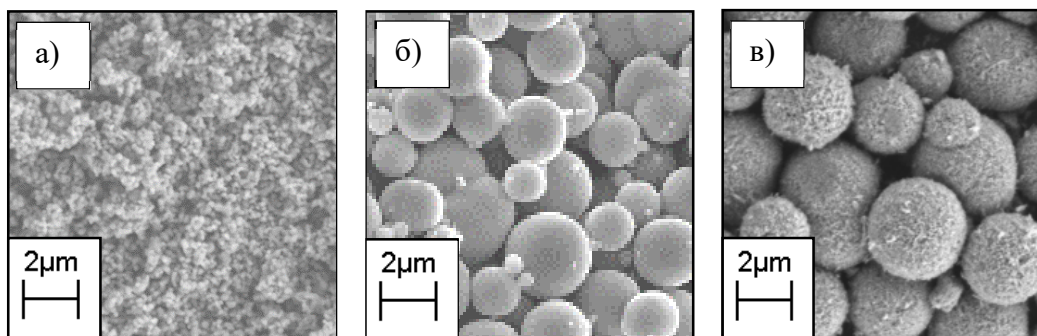


Рис. 1. а) Коммерческий пигмент (100-300 нм); б) Аморфные микросферы TiO_2 (0,8 – 2 мкм); в) Кристаллические микросферы TiO_2 (анатаз, 0,8 – 3 мкм).

Согласно серии измерений солнцезащитного фактора пигментов на основе полученных фаз TiO_2 с помощью метода спектроскопии в УФ-области спектра в режиме пропускания и сравнению их с коммерчески доступными пигментами, солнцезащитный фактор зависит от фазового состава сферических частиц. Так, солнцезащитный фактор для сферических частиц анатаза составил 2,5, в то время как для аморфных частиц – 1,7. Более того, было установлено, что широко используемый косметический пигмент на основе SiO_2 обладает низким показателем SPF по сравнению с синтезированными в данной работе микрочастицами TiO_2 , что еще раз подтверждает то, что микрочастицы TiO_2 являются отличными претендентами для изготовления многофункциональных пигментов для изготовления косметической продукции. Безусловно, коммерчески доступные частицы TiO_2 обладают наибольшим показателем SPF, однако в связи с их малыми размерами они могут обладать высокой токсичностью.

Для изготовления косметической продукции важны такие оптические показатели пигментов, как коэффициент общего пропускания, коэффициент «мягкого» фокуса и укрывистость, которые были также измерены и для коммерческих пигментов, и для синтезированных в ходе работы микросфер TiO_2 . Таким образом, было установлено, что коэффициент «мягкого» фокуса и укрывистость как кристаллических, так и аморфных частиц TiO_2 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к косметическим пигментам, в отличие от коммерчески доступных пигментов TiO_2 . Так, полученные нами частицы обладают коэффициентом «мягкого» фокуса около 15% и укрывистостью 15% при высоком коэффициенте пропускания 98 %, что приводит к выводу о том, что сферические частицы TiO_2 обладают ярковыраженным эффектом «мягкого» фокуса, в результате чего отражение света будет происходить равномерно, тем самым создавая естественный тон кожи и делая морщины и другие дефекты кожи менее заметными.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 17-73-10493.

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

Кирпаль Ю.Г., Юрова П.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

kirpal.iul@yandex.ru

Одними из широкоизвестных устройств для безотходного получения энергии являются топливные элементы, работа которых невозможна без таких катионообменных мембран как Nafion или ее российский аналог – МФ-4СК [1,2]. Также эти материалы используются при электродиализной водоочистке. Такие мембраны обладают целым рядом недостатков, и их модификация различными присадками, называемыми допантами, позволяет значительно улучшить их характеристики. В качестве базовой мембраны мы использовали катионообменную мембрану МФ-4СК. В качестве допанта применили оксид циркония (IV) и его поверхностно модифицированную фосфатными группами форму.

Цель данной работы – исследование закономерностей ионного переноса в полученных методом отливки мембранах с малыми концентрациями допанта.

Были синтезированы 3 типа допантов, отличающихся количеством функциональных групп на поверхности: без дополнительной функционализации (ZrO_2), с малой (0,02М) и с большой (0,2М) концентрациями модификанта. Массовая доля допанта в мембране варьировалась в диапазоне 1-3 масс. %.

Для полученных образцов были определены коэффициенты диффузии и диффузионной проницаемости, а также зависимости проводимости от температуры.

Диффузионная проницаемость (табл. 1) по отношению к растворам HCl и NaCl (HCl/H_2O и $NaCl/H_2O$) определяется скоростью переноса аниона. Для образцов 0,02 М 2% и 0,2 М 1% наблюдается снижение проницаемости, т.е. повышение селективности, а этот параметр чрезвычайно важен при использовании мембран в электродиализаторе. Скорость переноса катионов (определяемая при взаимной диффузии через мембрану растворов HCl/NaCl) значительно увеличилась у образцов 0,2М 1%, 2% и 3%, 0,02М 3%. Таким образом, можно выделить наиболее удачный образец для целей водоочистки - 0,2М 1%.

Таблица 1. Диффузионная проницаемость и коэффициенты диффузии

	NaCl/вода	HCl/NaCl	HCl/вода	HCl/KCl	KCl/вода
МФ-4СК	$9,07 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$8,96 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
ZrO ₂ 1%	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$
ZrO ₂ 2%	$2,46 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$
ZrO ₂ 3%	$5,25 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$8,37 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$6,54 \cdot 10^{-7}$
0.2 М 1%	$2,93 \cdot 10^{-7}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$
0.2 М 2%	$9,14 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$
0.2 М 3%	$1,36 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-7}$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$
0.02 М 1%	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-7}$	$8,85 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$
0.02 М 2%	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$
0.02 М 3%	$4,98 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$4,36 \cdot 10^{-7}$

Методом импедансной спектроскопии были определены зависимости ионной проводимости от температуры. Исходя из этих данных, можно сказать, что образцы группы 0,02М и ZrO₂ обладают большей проводимостью. Эта характеристика является ключевой при использовании мембран в топливном элементе.

*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., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии, 2016, Т. 6 №4, С.359-365.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ СО СВЯЗЬЮ Fe–Sn

Колос А.В.^{1,2}, Шаповалов С.С.¹, Тихонова О.Г.¹, Скабцук И.В.¹, Пасынский А.А.¹

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

² Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

iKolos2.0@gmail.com

Станиленовые гетерометаллические соединения характеризуются укороченными связями металл-олово и способностью к обмену заместителей у атома олова нуклеофильными реагентами [1]. Большое значение имеет синтез производных переходных металлов с группой SnCl_3 , L_nMSnX_3 (где X = галоген или органический заместитель), в основном из-за возможности их применения в катализе [2] и получения неорганических материалов сложного состава путём термического разложения комплексов [3]. Так, спиральные углеродные нанотрубки могут быть селективно синтезированы на поверхности Al_2O_3 с использованием катализаторов с различными молярными соотношениями Fe-Sn методом CVD [4].

Нами были получены и охарактеризованы три новых железо-циклопентадиенильных комплекса, содержащих связь Fe-Sn и N-гетероциклический карбен в качестве лиганда, также в продуктах реакции был зафиксирован уже известный комплекс $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SnCl}_2)$. Комплексы были получены при обработке несимметричного димера состава $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NHC}$ безводным SnCl_2 в бензоле (Схема 1).

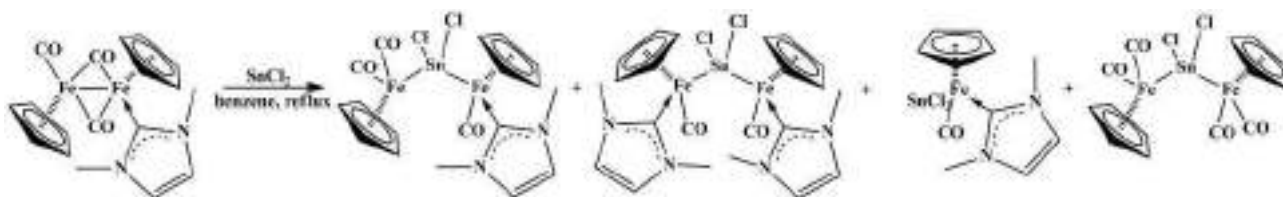


Схема 1. Получение комплексов $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NHC}(\mu\text{-SnCl}_2)$, $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{NHC}]_2(\mu\text{-SnCl}_2)$, $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{NHC})\text{SnCl}_3$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SnCl}_2)$.

Также был синтезирован ионный комплекс $[\text{Fe}(\text{THF})_5][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2\text{I}]$ при взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ с безводным SnCl_2 в тетрагидрофуране при нагревании (Схема 2). Строение полученных комплексов было доказано методом рентгеноструктурного анализа.

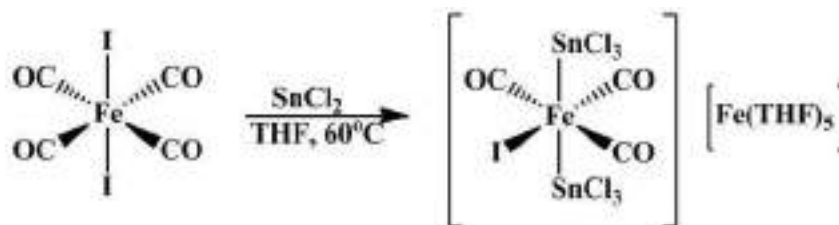


Схема 2. Получение $[\text{Fe(THF)}_5][\text{Fe(CO)}_3(\text{SnCl}_3)_2\text{I}]$.

- [1] *Hackett P., Manning A. R.* Reactions of tin halides with $\{(\pi\text{-dienyl})\text{Fe(CO)}_2\}_2$ compounds – J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, pp. 1487-1491.
- [2] *Lindsey R. V. Jr., Parshall G. W., Stolberg U. G.* SnCl_3^- . A Strongly trans-Activating Ligand – J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, p. 658-659;
- [3] *Pasynskii A. A., Torubaev Yu. V., Denisov F. S. et al.* Synthesis and molecular structures of heterometallic complexes $[\text{RC}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}_2]_2\text{Sn(TePh)}_2$ and their adducts with chromium and tungsten carbonyls or with trimethylplatinum iodide – Russ.Chem.Bull., 1999, 48 (9), pp. 1744-1750;
- [4] *Cui R., Pan L., Ma H., Wanga P., Asifa M.* Highly efficient synthesis of carbon nanocoils on alumina spheres – RSC Adv., 2016, 6, pp.30125-30129.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВОДНЫХ КОЛЛОИДОВ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

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

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

headshotnew@gmail.com

Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ относится к классу гексагональных ферритов М-типа, отличающихся высокой коэрцитивной силой. Это определяет основной круг применения этих магнитотвердых материалов — постоянные магниты, магнитные носители для долгосрочного хранения информации, антенны для микроволнового излучения. Благодаря большой магнитокристаллической анизотропии даже наноразмерные частицы гексаферритов сохраняют ферромагнитные свойства, что делает коллоидные растворы на основе подобных частиц интересными объектами для исследования.

Целью настоящей работы был синтез новых коллоидных систем на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция в различных неводных растворителях и исследование их свойств.

Наночастицы замещенного алюминием гексаферрита стронция были получены стеклокерамическим методом: из оксидных, карбонатных прекурсоров и борной кислоты путем высокотемпературного плавления и закалки были получены боратные стекла состава $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4.5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SrO} \cdot 5.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$, которые затем были подвергнуты термокристаллизации при 700°C в течение двух часов. Путем травления боратной стеклокерамики в соляной кислоте были получены водные коллоиды пластинчатых наночастиц состава $\text{SrFe}_{11.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{19}$. Затем, отгонкой воды из системы «вода – полярный высококипящий растворитель» были получены коллоидные растворы гексаферрита стронция в этиленгликоле и глицерине.

Нами было показано, что метод позволяет воспроизводимо получать стабильные коллоидные растворы, которое длительное время остаются устойчивыми (более двух месяцев). Полученные системы исследованы реологическими, спектрофотометрическими методами, а также с помощью ДСР. Было показано, что этиленгликолевые коллоиды низкой концентрации представляют собой неньютоновские жидкости, в отличие от водных и глицериновых коллоидов.

Использование в роли растворителей многоатомных спиртов открывает широкие возможности для покрытия наночастиц металлами с помощью полиольного восстановления. Так, нами были получены коллоидные растворы гексаферрита стронция, покрытого золотом. Системы охарактеризованы спектрофотометрическим методом, а также ДСР и РЭМ (с подтверждением элементного состава с помощью РСМА).

Для всех синтезированных коллоидов продемонстрирован значительный магнитооптический отклик: при внесении их в магнитные поля наблюдается изменение оптической плотности среды, связанное с ориентацией нанопластинок гексаферрита. Эффект был исследован в постоянных и переменных магнитных полях.

Нами была собрана установка и разработана методика измерения магнитооптического отклика коллоидных растворов в переменных магнитных полях высоких частот (до 20 кГц). Для коллоидов в воде, этиленгликоле и глицерине показано влияние вязкости среды на динамику ориентации частиц: в растворах небольшой вязкости магнитооптический эффект наблюдается вплоть до 1 кГц, для глицерина интенсивность эффекта значительно падает уже при 100 Гц. Впервые показано, что использование дополнительного внешнего ориентирующего постоянного магнитного поля позволяет значительно повысить рабочий диапазон частот магнитооптического отклика: для водного коллоида нам удалось продемонстрировать магнитооптический отклик вплоть до частот переменного магнитного поля выше 20 кГц. Таким образом, модуляция оптических сигналов при помощи описанных коллоидных систем возможна во всём диапазоне акустических колебаний.

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

ИЗУЧЕНИЕ СПИНЗАВИСИМОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЗОЛОТЫХ НАНОТРУБОК

Краснов Д.О.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Лаборатория квантовой химии ИОНХ РАН

`drygodo@gmail.com`

Первая золотая нанотрубка была синтезирована в 2003 году [1]. Нанотрубки – очень важные структурные элементы. Золотые нанотрубки используют в наноэлектронике, медицине, различных датчиках и зондах, а также в качестве катализаторов некоторых химических реакций.

Целью данной работы была разработка программного комплекса для расчета электронного строения золотых нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия и применение его для изучения распределения плотности состояний электронов. В качестве метода исследования электронной структуры лучше всего подходят квантово-механические расчеты. Мы для этого выбрали метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, поскольку является одним из наиболее точных в теории зонной структуры многоатомных систем с цилиндрической геометрией [2, 3].

Программный комплекс был написан в среде программирования Qt Creator на языке C++. А результат расчета спин-зависимой зонной структуры и плотностей электронных состояний золотой нанотрубки (5,3) радиуса 3,23 Å представлен на рис. 1. Слева приведены дисперсионные кривые, а справа - плотности состояний. Пунктирные и сплошные линии соответствуют поляризации α и β спинов вдоль оси нанотрубки в направлениях Z и $-Z$.

Спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде расщепления дисперсионных кривых. Оно уменьшается при переходе к внутренним состояниям валентной зоны. С ростом радиуса нанотрубок увеличивается число каналов проводимости и уменьшается спин-орбитальное расщепление. Все золотые нанотрубки обладают только металлическим типом зонной структуры.

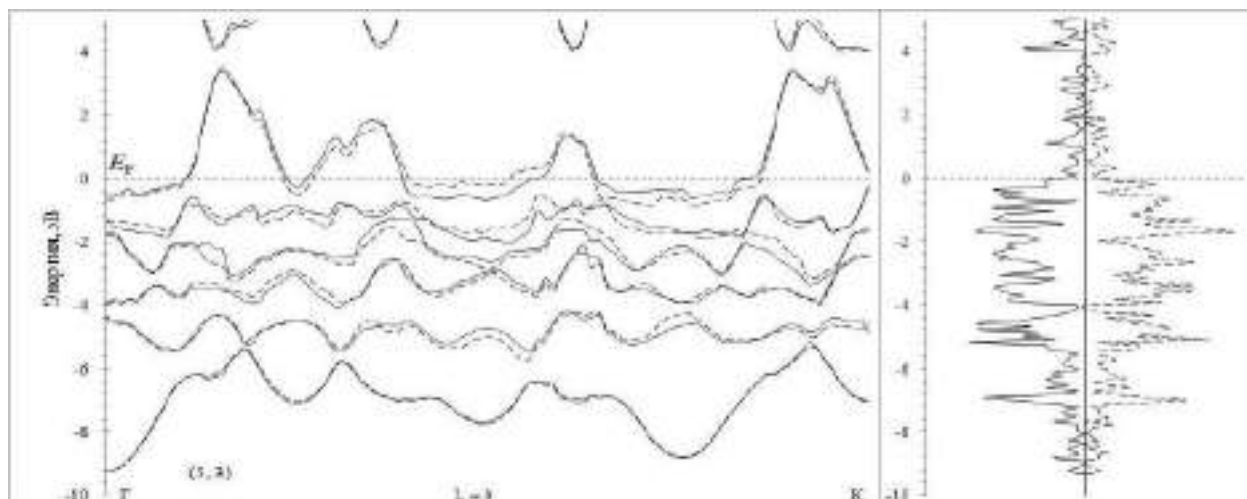


Рис. 1. Зонная структура и плотности электронных состояний

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-53-76012

- [1] *Oshima Y., Onga A., Takayanagi K.* Helical Gold Nanotube Synthesized at 150 K // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. 205503.
- [2] *D'yachkov P.* Linear augmented cylindrical wave method for nanotubes electronic structure // *Int. J. Quantum Chem.* 2015. V. 116. P. 174.
- [3] *D'yachkov P., Makaev D.* Ab initio spin-dependent band structures of carbon nanotubes // *Int. J. Quantum Chem.* 2016. V. 116. P. 316.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ПЭО-1500 – Na₂SO₄ – H₂O

Лукин Н.Ю.¹, Заходяева Ю.А.^{1,2}, Вошкин А.А.^{1,2,3}

¹ Московский политехнический университет

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

³ Московский технологический университет

kolayyy94@mail.ru

В настоящее время щавелевая кислота активно используется в качестве осадителя в процессах выделения редкоземельных металлов из руд [1]. Это связано с ее свойствами как селективного комплексообразователя. В то же время щавелевая кислота находит широкое применение в текстильной и кожевенной промышленности, как компонент анодных ванн для осаждения металлических покрытий (алюминия, титана и олова), как реагент в аналитической и органической химии. Вследствие этого в сточных водах находится высокое содержание щавелевой кислоты, что, безусловно, отражается на экологическом и экономическом аспекте. Среди разрабатываемых методов выделения щавелевой кислоты следует отметить широко доступные экстракционные методы [2, 3]. Поиск новых, перспективных экстракционных систем для извлечения щавелевой кислоты представляется актуальной задачей [4].

В настоящей работе проведены исследования по распределению щавелевой кислоты в экстракционной системе на основе полиэтиленоксида 1500 (ПЭО-1500) и сульфата натрия. Установлены значения коэффициента распределения и степени извлечения щавелевой кислоты в системе ПЭО-1500 (15% (мас.)) – Na₂SO₄ (9% (мас.)) – H₂O. Получены зависимости коэффициента распределения щавелевой кислоты от времени контакта фаз, температуры, содержания полимера и соли, построена изотерма экстракции.

Результаты исследований показали перспективность использования двухфазных водных систем для извлечения щавелевой кислоты из водных растворов, что открывает новые возможности в применении ее как комплексообразующего агента для выделения металлов из технологических растворов [3].

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] *Qiu T., Liu Q., Fang X., Peng Sh.* Characterization of synergetic extraction of oxalic acid by means of a system of rare-earth metallurgical wastewater // *Journal of Rare Earths*. 2010. V. 28. №6. P.858–861.
- [2] *Лебедев В.Н.* Экстракция щавелевой кислоты из растворов смесей электролитов // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т.81. Вып.9. С.1409–1412.
- [3] *Qin W., Cao Y., Luo X., Liu G., Dai Y.* Extraction mechanism and behavior of oxalic acid by trioctylamine // *Separation and Purification Technology*. 2001. No.24. Is.3. P.419–426.
- [4] *Wu X., Li G., Yang H., Zhou H.* Study on extraction and separation of butyric acid from *clostridium tyrobutyricum* fermentation broth in PEG/Na₂SO₄ aqueous two-phase system // *Fluid Phase Equilibria*. 2015. V.403. P.36–42.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Cd^{II}-Ln^{III}) КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С РАЗЛИЧНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

*Макаров Д.А.¹, Шмелев М.А.¹, Сидоров А.А.¹, Кискин М.А.¹, Нелюбина Ю.В.¹,
Вараксина Е.А.², Тайдаков И.В.², Ерёмченко И.Л.^{1,2}.*

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

dmitmakarov_97@mail.ru

Гетерометаллические комплексы РЗЭ с атомами Cd^{II} и Zn^{II} привлекают внимание исследователей благодаря проявляемым фотолюминесцентным свойствам. Тогда как варьирование структуры d-блока и природы атома лантанида позволяет направлено изменять фотохимические свойства образующихся соединений и проводить корреляцию структура-свойство.

При взаимодействии калиевой соли 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты (Kdtbbenz) с Cd(NO₃)₂ и Ln(NO₃)₃ (Ln(III)= Eu, Sm) в присутствии N-донорного лиганда (2,4-лутидина(lut), 2-амино-5-метилпиридина(ампу)) удалось выделить комплексы состава [Cd₂Sm(dtbbenz)₆(NO₃)(lut)₂(H₂O)₂](**1**) и [Cd₂Eu(dtbbenz)₇(ампу)₂(EtOH)(H₂O)](**2**), (рис. 1.а.) в структуре которых центральный атом РЗЭ связан с концевыми атомами Cd мостиковыми или хелатно-мостиковыми dtbbenz анионами и каждый атом Cd достраивает окружение двумя O или N- донорными лигандами.

Аналогичная реакция была проведена с 2,3-циклододецениопиридином (сру). Предполагалось, что использование лиганда с объемным заместителем приведет к формированию комплекса, в котором вследствие стерических затруднений к атому кадмия не будет координировано молекул растворителя. Однако удалось выделить только координационное соединение [Cd₂Eu(dtbbenz)₇(сру)(EtOH)₃](**3**), в структуре которого сохраняется трехъядерный металлоостов, но полного замещения молекул растворителя не происходит.

Введение (1,2-бис(2-пиридил)этилена (bpe)) приводит к формированию полимерного комплекса [Cd₂Eu(dtbbenz)₇(bpe)(H₂O)₂]_n(**4**) Его цепочка образована трехъядерными металлофрагментами {Cd₂Ln}, связанными между собой мостиковым лигандом.

При использовании пентафторбензойной кислоты (Hpfbenz) и 2,2'-бипиридила (bpy), в аналогичных с **1-4** условиях, происходит формирование только гомометаллического полимерного комплекса Cd(II) состава $[Cd(pfbenz)_2(bpy)(H_2O)]_n$ (**5**) [1]. Однако, введение избытка соли РЗЭ приводит к формированию гетерометаллического комплекса $[Cd_2Eu(pfbenz)_6(NO_3)bpy_2]$ (**6**) (Рис.1.б).

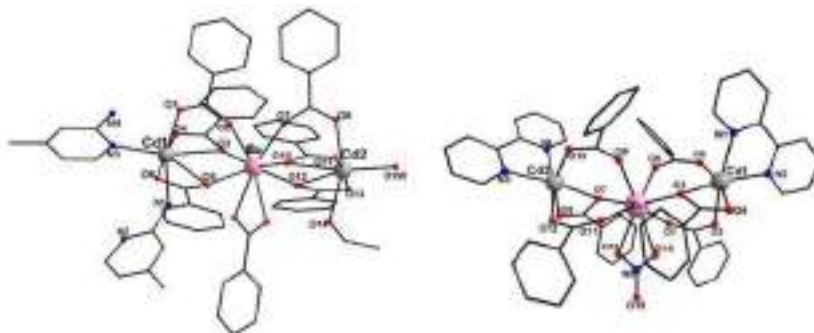


Рис.1. (а) Строение комплекса (2); (б) Строение комплекса (6). Атомы водорода и фтора не показаны.

При изучении фотолуминесцентных свойств полученных комплексов было показано, что на спектрах эмиссии **1-3, 6** присутствуют полосы характерные для переходов Eu(III) и Sm(III). Квантовый выход люминесценции **6** составляет 25%, а время жизни – 2145 мкс.

Таблица 1. Длины волн поглощения и излучения и соответствующие переходы для комплексов **1-3, 6**.

№ комплекса	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм
1	325	${}^4G_{5/2}-{}^6H_{5/2}$ ($\lambda_{em5/2}=560,6$), ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{7/2}$ ($\lambda_{em7/2}=596,8$), ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{9/2}$ ($\lambda_{em9/2}=643,2$), ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{11/2}$ ($\lambda_{em11/2}=700,6$)
2	325	${}^5D_0-{}^7F_0$ ($\lambda_{em0}=570,1$), ${}^5D_0-{}^7F_1$ ($\lambda_{em1}=594,1$), ${}^5D_0-{}^7F_2$ ($\lambda_{em2}=618,7$), ${}^5D_0-{}^7F_3$ ($\lambda_{em3}=646,7$), ${}^5D_0-{}^7F_4$ ($\lambda_{em3}=697,8$)
3	325	${}^5D_0-{}^7F_0$ ($\lambda_{em0}=570,2$), ${}^5D_0-{}^7F_1$ ($\lambda_{em1}=593,8$), ${}^5D_0-{}^7F_2$ ($\lambda_{em2}=618,8$), ${}^5D_0-{}^7F_3$ ($\lambda_{em3}=646,8$), ${}^5D_0-{}^7F_4$ ($\lambda_{em3}=697,5$)
6	325	${}^5D_0-{}^7F_0$ ($\lambda_{em0}=570,2$), ${}^5D_0-{}^7F_1$ ($\lambda_{em1}=593,8$), ${}^5D_0-{}^7F_2$ ($\lambda_{em2}=614,8$), ${}^5D_0-{}^7F_3$ ($\lambda_{em3}=646,7$), ${}^5D_0-{}^7F_4$ ($\lambda_{em3}=697,8$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10537).

[1] Y.J.Kong, *Acta Cryst.*, 2017, C73,424

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДА, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

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

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

² Лаборатория ионки функциональных материалов ИОНХ РАН

³ Лаборатория синтеза гетероциклических соединений ИНЭОС РАН

akula149@rambler.ru

Одним из перспективнейших направлений современной науки является разработка альтернативных источников энергии, таких как водородный топливный элемент. Для эффективной работы такого аппарата необходима высокая температура, т. к. при низких температурах происходит быстрое отравление катализатора. В то же время высокие температуры и пониженная влажность приводят к значительному ухудшению ионпроводящих свойств существующих мембран. Поэтому актуальной задачей является создание и изучение мембранных материалов, устойчивых в таких условиях.

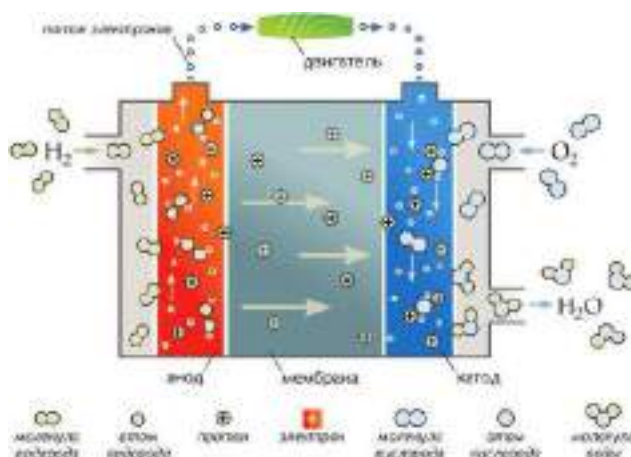


Рис.1. Схема строения водородного топливного элемента

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

В ходе работы образцы сополимера были модифицированы оксидом циркония путём выдерживания исходной мембраны в водном растворе оксихлорида циркония различной концентрации с последующим гидролизом в растворе щелочи и выдерживанием в растворе ортофосфорной кислоты. Полученные образцы были исследованы с помощью импедансной спектроскопии, кондуктометрических измерений. Были определены диффузионные параметры, влагосодержание, содержание допанта и ионная проводимость в различных условиях.

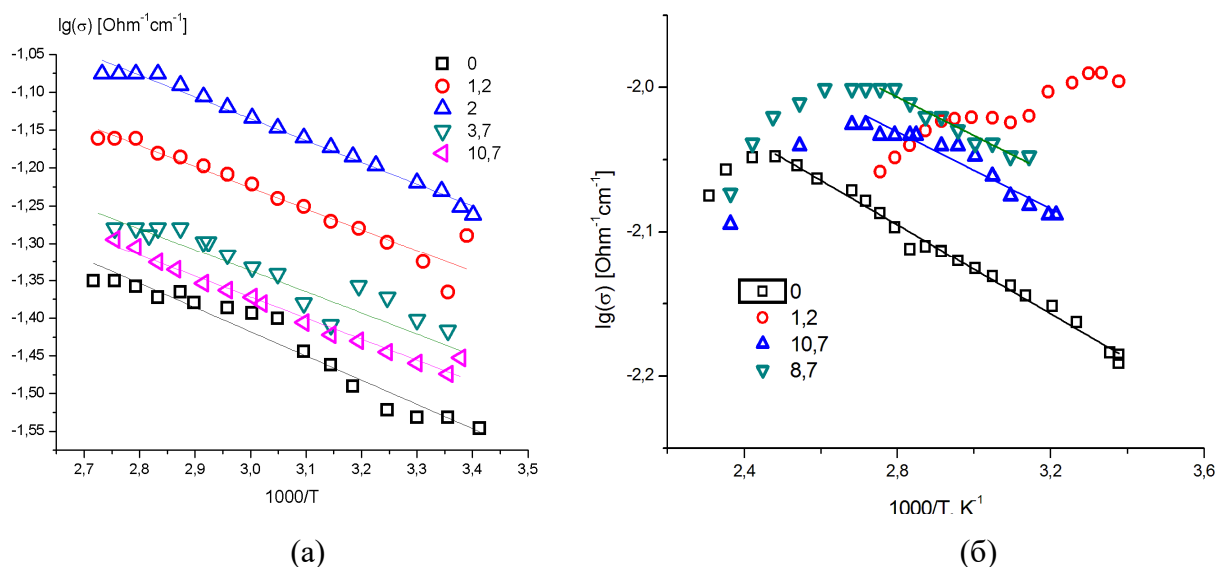


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости от температуры модифицированного мембранного материала (а) в водной среде, (б) для воздушно-сухой мембраны, образцы обозначены по массовому содержанию прекурсора

Для всех модифицированных образцов наблюдается рост ионной проводимости при любых условиях. В водной среде максимальная ионная проводимость наблюдается при средних содержаниях допанта, при котором образующиеся частицы имеют малый размер. Это соотносится с теорией ограниченной эластичности пор, по которой крупные частицы могут блокировать узкие каналы между порами мембраны, что приводит к снижению ионной проводимости.

Результаты исследования свойств полученных композитных мембран на основе полинафтоиленимида показали перспективность модификации мембранных материалов внедрением неорганических наночастиц с модифицированной поверхностью для использования в водородном топливном элементе.

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

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОАНОДОВ НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК ZnO(Al) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Мартынова Н.А.

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

natalia.nn21@gmail.com

Прозрачные проводящие оксиды, такие как оксид индия-олова (ITO), ZnO, SnO₂, имеют высокий коэффициент пропускания в видимой области в сочетании с хорошей проводимостью, чем привлекают внимание ученых для их применения в качестве электродов в солнечных элементах. Материалы на основе допированного ZnO являются альтернативой ITO в связи с высокой стоимостью индия. Также актуальными задачами является совершенствование промышленных технологий и лабораторных методов получения таких допированных пленок, повышение эффективности имеющегося оборудования для нанесения пленок на подложки большой площади и детали со сложной развитой поверхностью с хорошей воспроизводимостью, с высокой степенью однородности.

Целью настоящей работы является электрохимическое получение легированных полупроводниковых плёнок ZnO(Al) и изучение их оптических свойств. Данный подход позволяет мониторить синтез методом хроноамперо/кулонометрии и варьировать морфологию и состав образца путем изменения параметров электроосаждения. При этом толщину формируемой структуры можно прецизионно контролировать путем варьирования заряда осаждения.

В работе были разработаны следующие составы электролитов и параметры для получения плёнок ZnO: 1) неводный электролит состава: Zn(CH₃COO)₂, LiTFSI, H₂O₂, в растворителе ДМСО, потенциал осаждения: -1,6 В; 2) водный: Zn(CH₃COO)₂, NaCH₃COO, ЭДТА; потенциал осаждения: -1,05 В. Следует отметить, что одними из критериев желаемых достигаемых результатов являются такие параметры пленок, как сплошность, а также оптимальные оптические характеристики, также время жизни и подвижность носителей заряда зависят от размера зерен. Наиболее сплошные пленки ZnO формировались из ацетатного неводного электролита, с размером зерна 150 ± 50 нм, рассчитанным из микрофотографий. По данным РСМА металл равномерно распределяется по всей площади образца. По данным РФА подтверждается наличие фаз Zn и ZnO в пленке несмотря на

использование в электролите H_2O_2 с целью формировать оксидные пленки без металлической фазы во время электроосаждения. Полученные образцы отжигали при 500°C в течении 3 часов с целью доокисления пленок. В работе использовали метод КР-спектроскопии как возможность подтверждения фазового состава пленки и идентификатор спекания ZnO с поверхностью подложки. По данным РФА размер ОКР составил около 250 нм.

Для получения легированных образцов был выбран неводный ацетатный электролит цинкования с добавлением $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В работе были получены несколько серий образцов с содержанием Al от 1,6 до 15 ат.%. Для определения влияния температуры синтеза на структурные и оптические свойства плёнок $\text{ZnO}(\text{Al})$, полученные плёнки отжигали при температуре 350°C , 450°C , 500°C . Увеличение температуры приводит к уплотнению плёнки за счёт уменьшения зерна до 100 нм, что приводит к улучшению оптических свойств плёнок.

Пленки $\text{ZnO}(\text{Al})$ были исследованы методом оптической спектроскопии. Полученные образцы характеризуются высокой величиной пропускания в видимом диапазоне: светопропускание пленок, при толщине около 300 нм, достигает 90% в случае 4 ат.% содержания Al. Оптические свойства пленок ухудшаются для образцов с содержанием Al более 8 ат.%: светопропускание составляет около 60%.

В данной работе также предложено новое направление для оптимизации конструкции солнечных элементов за счет уменьшения оптических потерь: создание рельефных проводящих фотоанодов и использование слоя $\text{ZnO}(\text{Al})$ и в качестве антиотражающего рельефного покрытия. Этого можно достичь, формируя фотоанод со структурой инвертированного опала, который формируется методом электрохимического осаждения требуемого материала ($\text{ZnO}:\text{Al}$) в пустоты матриц коллоидных кристаллов. Улавливание света с помощью «световых ловушек» уменьшает количество материалов, используемых в ячейках, что снижает стоимость ячейки в целом и, кроме того, облегчает массовое производство. Данный подход к формированию фотоанодов может улучшить эффективность фотовольтаических ячеек, поскольку более тонкие устройства обеспечивают лучшую сборку носителей заряда и более высокое напряжение разомкнутой цепи ячейки.

В настоящей работе методом электроосаждения из разработанного ацетатного электролита был получен инвертированный опал на основе $\text{ZnO}(\text{Al})$ с нормированной толщиной $k \sim 1,8$, его эффективность отражения при длине волны 550 нм составила 20 %.

СИНТЕЗ ЙОДИДОВ ОЛОВА В СТАТИЧЕСКОМ ВАКУУМЕ

Мастрюков М.В.¹, Корнев П.В.²

¹ Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

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

volkodav007@yandex.ru

В настоящее время возрастает интерес к галогенидам олова, так как галогениды олова являются основой для получения перовскитовых соединений состава $CsSnX_3$, в частности, йодиды. Исследование фотолюминесценции [1-3] этих соединений показало, что их использование в солнечных батареях, солнечных люминесцентных концентраторах, в лазерных излучателях и других оптоэлектронных приборах, чувствительных к инфракрасному излучению, является перспективным направлением и требует тщательного изучения. Известно, что для многих органических реакций галогениды олова используются в качестве катализаторов, например, в реакциях полимеризации стирола и метакрилатов. Также галогениды олова являются основным продуктом для получения оловоорганических соединений.

В свою очередь, данных о перспективных методах синтеза галогенидов олова практически нет, а по имеющимся в литературе технологиям получают минимальные количества материалов. Если речь идет о соединениях Sn(II), то количество полученного соединения не превышает 10 г.

Нами был предложен метод синтеза йодидов олова Sn(II) и Sn(IV), который позволяет не только синтезировать SnI_2 и SnI_4 *in situ*, но и разделить их. На рис.1 представлен трехсекционный кварцевый реактор для синтеза, запаянный под вакуумом и помещенный в нагревательный элемент.

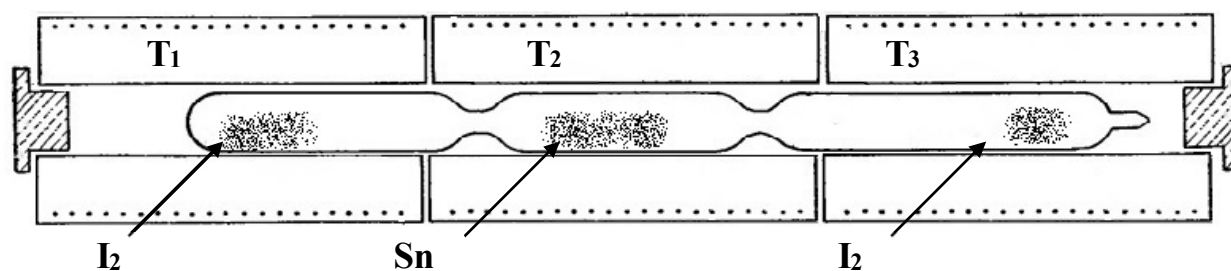


Рис.1 Синтез йодидов олова в запаянной ампуле.

После синтеза структура полученных кристаллов была исследована методами рентгеновской дифракции (РФА и Лауэ). Параметры кристаллической решетки с высокой точностью соответствуют литературным данным. Предложенный метод позволяет сократить количество стадий получения йодидов олова до минимума, по сравнению другими способами получения [4], и увеличить выход целевого продукта.

[1] S. D. Stranks, H. J. Snaith, *Nat. Nanotechnol.* 2015, 10, 391.

[2] Chung, J.-H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 8579 (2012).

[3] Lee, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* 338, 643–647 (2012).

[4] Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т.3. Пер. с нем./Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. с. 824

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

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

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

stas_melnikov_1@mail.ru

Карбоксилатные лиганды являются уникальными объектами исследования современной координационной химии, т.к. они позволяют направленно конструировать координационные соединения различных структурных типов (моно- и полиядерные, полимерные). Направленное регулирование особенностей структуры комплексных соединений, осуществляемое, в частности, за счёт вариации заместителя при карбоксильной группе, зачастую позволяет тонко настраивать физико-химические свойства целевых соединений. Так, использование ароматических карбоновых кислот позволяет получать координационные соединения лантаноидов, обладающие интенсивной люминесценцией с высокими квантовыми выходами. Например, недавно в нашей лаборатории было показано, что координационный полимер состава $[Tb(4-phbz)_3]_n$ ($phbz$ = анион 4-бифенилкарбоновой кислоты) люминесцирует с квантовым выходом 66% [1], что свидетельствует о высокой эффективности 4-бифенилкарбоксилат-аниона в качестве сенсibilизатора люминесценции иона Tb^{3+} . Дополнительного повышения степени сенсibilизации люминесценции 4f-ионов можно добиться за счёт использования металлсодержащих лигандов, так называемых d-блоков, обладающих высокими коэффициентами экстинкции. В данной работе мы сконцентрировались на синтезе и исследовании гетерометаллических $\{Zn_2Ln\}$ -комплексов с анионом 4-бифенилкарбоновой кислоты и дополнительными N-донорными гетероциклическими лигандами.

Нами была получена серия из шести комплексов $[Zn_2Ln(NO_3)(phbz)_6(Py)_2]$, $[Zn_2Ln(NO_3)(phbz)_6(2,2'-bpy)_2]$, $[Zn_2Ln(NO_3)(phbz)_6(2,3-lut)_2]$, где $Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$; Py = пиридин; $2,2'-bpy$ = 2,2'-бипиридин; $2,3-lut$ = 2,3-лутидин.

Все полученные соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Комплексы обладают нелинейным металлоостовом Zn-Ln-Zn. Соединения тербия полностью изоструктурны их аналогам с европием. На рис. 1. в качестве примера изображён комплекс $[Zn_2Ln(NO_3)(phbz)_6(Py)_2]$. Угол Zn-Ln-Zn составляет 132° . Ионы Ln^{3+} и Zn^{2+} связаны между

собой шестью мостиковыми карбоксилатными анионами. Хелатно координированный нитрат-анион дополняет окружение катиона Ln^{3+} до координационного числа восемь. Две терминальные молекулы пиридина, достраивают координационную сферу катионов Zn^{2+} до тетраэдра. В кристаллической ячейке находится четыре молекулы комплекса и четыре молекулы ацетонитрила.

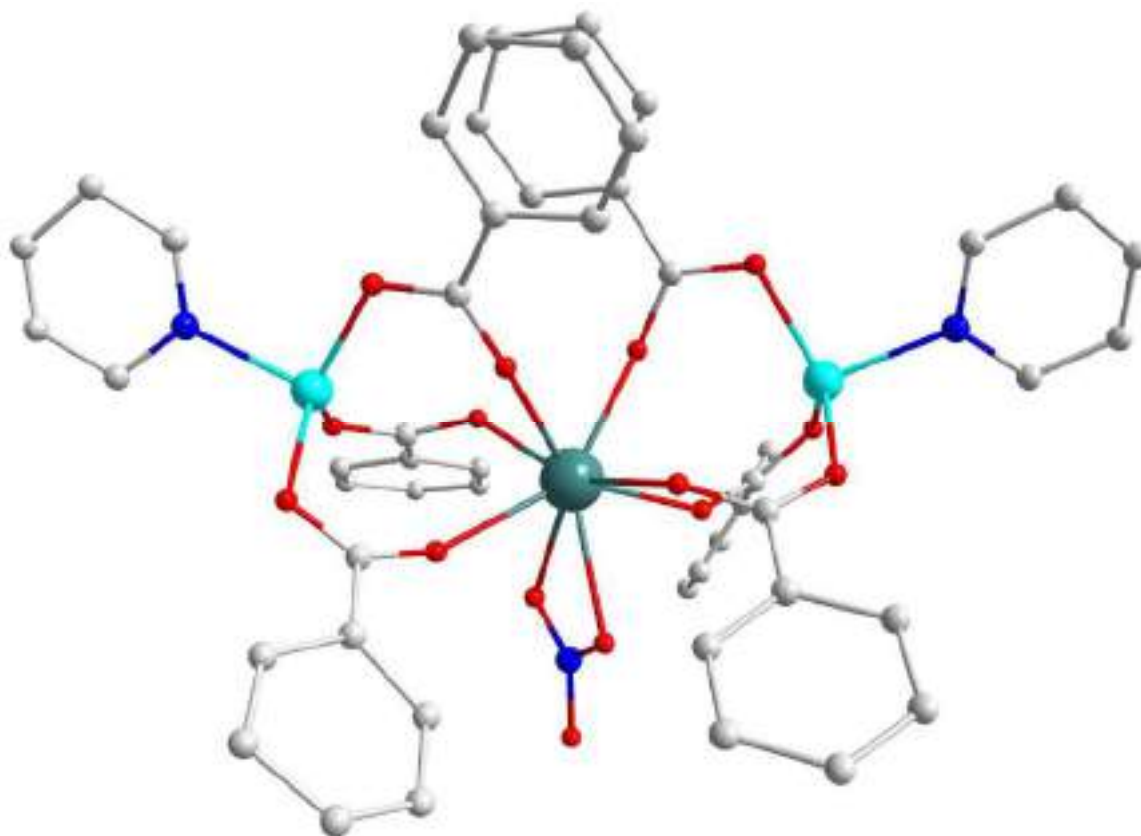


Рис. 1. Структура комплексов $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{phbz})_6(\text{Py})_2]$ (атомы водорода, фенильные заместители в анионах 4-бифенилбензойной кислоты, а также сольватная молекула растворителя на рисунке не показаны).

В докладе будут подробно обсуждены синтез и строение всех соединений, полученных в рамках выполнения данной работы.

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

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

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНОК
APbI₃ (A= CH₃NH₃⁺, (NH₂)₂CH⁺), ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РЕАКЦИИ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК Pb/Cu С ПАРАМИ AI**

Моськин А.В., Белич Н.А., Тарасов А.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

moskin.tema@yandex.ru

Перовскитные солнечные ячейки на основе гибридных органо-неорганических галогенидов являются одним из наиболее перспективных направлений фотовольтаики. Основные проблемы в данной области – малая стабильность ячеек и масштабирование технологий получения. С точки зрения масштабирования технологий получения интересны методы получения перовскитов из плёнок металлического свинца, поскольку напыление тонких плёнок металлов реализуется в промышленных условиях на подложках большой площади, и данный метод позволит избежать использования экологически небезопасных растворов солей свинца. При этом в настоящее время описано сравнительно небольшое количество способов прямой конверсии металлического свинца в перовскит, и в данной работе используется новый перспективный подход по быстрой конверсии плёнок металлического свинца в APbI₃ (A= CH₃NH₃⁺, (NH₂)₂CH⁺) при реакции с парами йодидов метиламмония и формамидиния в условиях пониженного давления.

Одним из подходов для улучшения функциональных характеристик и стабильности плёнок перовскитов является легирование металлами (например, Cu). [1,2]

В рамках данной работы в результате экспериментов по получению легированных медью плёнок APbI₃ было обнаружено проявление преимущественной кристаллографической ориентации в направлении (110) плёнок, полученных из бислоя Pb/Cu прямой конверсией в парах AI, чего не наблюдается в случае конверсии плёнок, не содержащих медь. Было установлено, что при содержании меди 0,2% - 5% в сравнении с нелегированными плёнками происходит более чем двукратное увеличение среднего размера кристаллитов. При этом согласно литературным данным, преимущественная ориентированность и увеличенный размер кристаллитов перовскита положительно сказывается на функциональных характеристиках перовскитных солнечных ячеек.

Были подобраны оптимальные условия синтеза и соотношения реагентов для получения пленок смешанного состава $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ с оптимальными функциональными свойствами, а также был осуществлён синтез тестовых солнечных ячеек на основе полученных легированных медью плёнок $MAPbI_3$.

- [1] Lu K. et al. Fermi level alignment by copper doping for efficient ITO/perovskite junction solar cells // J. Mater. Chem. A. 2017.
- [2] Shirahata Y., Oku T. Effects of copper addition on photovoltaic properties of perovskite $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$ solar cells // Phys. Status Solidi. 2017. Vol. 214, № 10. P. 1700268.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ОТ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИНКА В БУТАНОЛЕ

Нагорнов И.А.^{1,2}, *Симоненко Е.П.*^{1,3}, *Симоненко Н.П.*^{1,3}, *Власов И.С.*³, *Волков И.А.*³,
Maeder T.^{3,4}, *Севастьянов В.Г.*¹, *Кузнецов Н.Т.*¹

¹ Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров, ИОНХ РАН

² Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный

⁴ École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL STI IMT LMIS1, Lausanne, Switzerland

il.nagornov.chem@gmail.com

Получение нанокompозитов в настоящее время является предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и исключительными эксплуатационными свойствами материалов на их основе. В последнее время одним из самых востребованных материалов современной оптоэлектроники является оксид цинка благодаря сочетанию таких технически полезных свойств, как термостабильность, высокий показатель преломления, высокий коэффициент прозрачности, дешевизна и др. [1]. Поэтому ZnO является коммерчески эксплуатируемым материалом с широким спектром применений, таким как светодиоды, газовые сенсоры, варисторы, солнечные элементы, детекторы и т.д. [2]. Современные методы аддитивных технологий для изготовления 2D-наноматериалов ставят задачу получения необходимых функциональных чернил на основе оксида цинка в ink-jet печати. Это требует от их керамической дисперсной фазы высокой седиментационной стабильности и узкого распределения частиц по размерам. Данные лимитирующие условия обосновывают необходимость изучения процесса получения наноразмерного оксида цинка. В качестве прекурсоров для получения неагрегированных наночастиц оксидов в [3] рекомендуют использовать ацетилацетонаты металлов.

Таким образом, целью данного исследования является изучение зависимости морфологии и дисперсности частиц наноразмерного оксида цинка от условий термической обработки прекурсора - ацетилацетоната цинка в н-бутаноле.

В ходе реализации работы синтезирован и аттестован прекурсор - ацетилацетонат цинка для его последующей термической обработки в бутаноле при различных температуре и времени с целью получения нанокристаллического оксида цинка. Выявлена зависимость

выхода продукта от условий термической обработки раствора прекурсора. Методом рентгенофазового анализа показано, что все образцы имеют кристаллическую фазу вюрцита (рис.1), по формуле Шерера оценён размер кристаллитов $L_{101}=16,3-23,3$ нм. С применением ИК-спектроскопии исследован механизм отщепления ацетилацетонатного лиганда. По данным совместного ТГА-ДСК анализатора (рис.2) установлено, что ориентировочно до температуры 300°C потеря массы происходит в сопровождении широкого, без выраженного минимума эндотермического эффекта, что говорит о протекании процессов десорбции летучих компонентов материала. При более высоких температурах наблюдается быстрая потеря массы с небольшим экзотермическим эффектом, что, вероятно, связано с выгоранием органических компонентов, встроенных в структуру высокодисперсного оксида цинка.

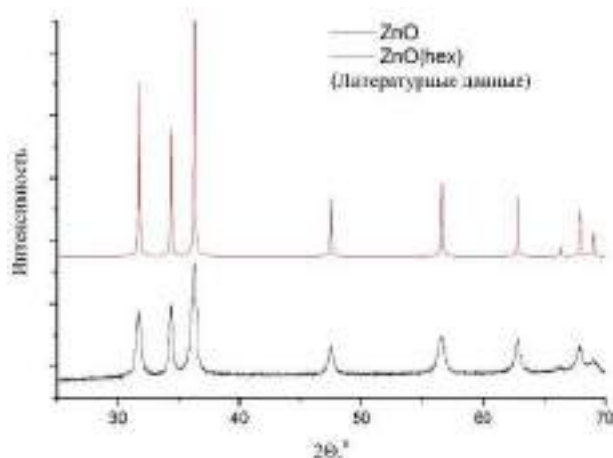


Рис.1 Типичная рентгенограмма полученных образцов порошков ZnO

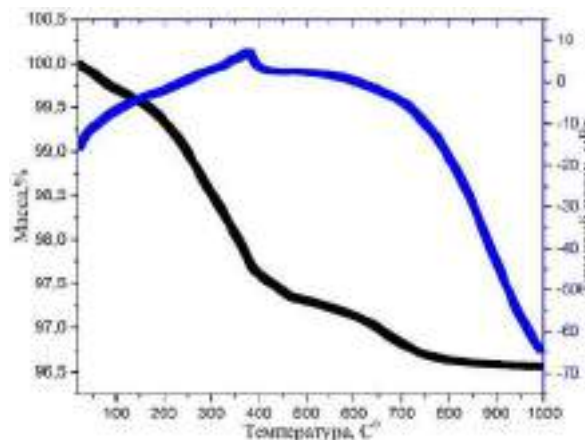


Рис.2 Кривые ТГА (чёрная) и ДСК (синяя) наноразмерного оксида цинка, синтезированного на основе коллоидной системы ацетилацетонат цинка - н-бутанол

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

[1] Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A., et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO by the thermal decomposition of $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ in isoamyl alcohol // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. №. 11. P. 1413–1423. DOI: 10.1134/S0036023617110195.

[2] Saric A., Stefanic G., Drazic G., Gotic M. Solvothermal synthesis of zinc oxide microspheres // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 625. P. 91-99.

[3] Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. 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. 667-673. DOI: 10.1134/S003602361606019X.

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ SnO_2 и In_2O_3 и ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Насриддинов А.Ф.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

naf_1994@mail.ru

Мониторинг воздуха окружающей среды является одной из первостепенных задач по охране жизни людей, особенно для больших городов, где угроза выброса промышленных химических загрязнений больше, а уровень токсичных и взрывоопасных веществ превышает предельно допустимые концентрации. В связи с этим, в настоящее время ведутся исследования, конечной целью которых является создание миниатюрных сенсоров и «электронных носов» с низким энергопотреблением и высоким быстродействием, способных определять концентрацию токсичных и взрывоопасных газов. Перспективными газочувствительными элементами такого типа являются резистивные сенсоры на основе поликристаллических металлооксидных полупроводников. Принцип действия таких сенсоров основан на том, что обратимая хемосорбция восстановительных (H_2 , CH_4 , NH_3 , CO) или окислительных газов (O_2 , NO , NO_2) на их поверхность сопровождается обратимым изменением проводимости полупроводникового слоя.

Повышение селективности полупроводниковых оксидов и увеличение их сенсорного отклика может быть достигнуто за счет варьирования рабочей температуры сенсоров, а также модификацией поверхности каталитическими добавками.

В работе нанокристаллические полупроводники SnO_2 и In_2O_3 получены методом осаждения из раствора. Согласно данным рентгенофазового анализа, все исследованные порошки являются однофазными. Дифрактограмма SnO_2 отвечает фазе с тетрагональной структурой касситерита, In_2O_3 – фазе с кубической структурой биксбиита.

В качестве модификаторов использованы гетероциклические комплексы рутения (II). Использование Ru(II) позволяет повысить селективность определения различных газов-восстановителей благодаря тому, что рутений может выступать в качестве катализатора протекающих на поверхности реакций.

Результаты термогравиметрического анализа нанокompозитов показали, что гетероциклические комплексы рутения (II) начинают разлагаться выше 200°C. Поэтому сенсорные измерения были проведены при нагреве в интервале температур 50-200°C по отношению к NH₃ и CO с концентрациями 20 ppm.

Было установлено, что сенсорный сигнал для модифицированных образцов на основе SnO₂ примерно в 2 раза больше по сравнению с модифицированными образцами на основе In₂O₃. Для всех образцов максимальная величина сенсорного сигнала наблюдается при T=175 и 200°C, причем сенсорный отклик по отношению к аммиаку больше чем к угарному газу. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен способностью Ru⁺³ и Ru⁺⁴ образовать координационные соединения с аммиаком. Эти наиболее стабильные степени окисления рутения получаются при окислении Ru⁺² до Ru⁺³ и Ru⁺⁴ вследствие термического нагрева.

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДАХ ОКСОЭТИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Нечаев Е.Г.¹, Бойцова О.В.^{1,2}

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Фотокатализаторы и сами фотокаталитические процессы в последнее время вызывают активный интерес. Это объясняется расширяющимся спектром их применения, в том числе в промышленности, например, при разложении вредных органических соединений, в органическом синтезе, в преобразовании солнечной энергии в электрическую или химическую, а также при создании сенсоров и устройств нанофотоники. Многие фотокаталитические реакции протекают в условиях видимого излучения при довольно низких или приближенных к комнатной температурах, что способствует росту заинтересованности к изучению новых материалов-фотокатализаторов, позволяющих использовать солнечную энергию для полезных процессов. В рамках данной работы впервые было изучено влияние условий синтеза, в частности, присутствия полимерной ориентирующей матрицы, на фотокаталитическую активность диоксида титана.

Были получены серии образцов NH_4TiOF_3 из геля, образованного $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и H_3BO_3 с участием в качестве темплатирующей матрицы линейных полимеров [1] и оксоэтилированных спиртов (PEG-400, PPG-400, Brij@58, Brij@C10) и различным их содержанием в исходной смеси прекурсоров (от 10 до 40 мол.%). По результатам совокупного анализа данных рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии порошков NH_4TiOF_3 были выбраны оптимальные соотношения прекурсоров и полимера, при которых полученные образцы гомогенны по фазовому составу и морфологии.

Порошки, полученные в матрицах оксоэтилированных спиртов Brij@58 и Brij@C10, преобразованы в мезокристаллы TiO_2 путём отжига при температуре 450°C . Фазовый состав полученных мезокристаллов однороден и представляет собой диоксид титана в виде анатаза без примеси других полиморфных модификаций. Исследование архитектуры мезокристаллов диоксида титана, полученных при участии различных полимеров данного класса, показало, что размер нанокристаллита не меняется. В тоже время введение полимера значительно влияет на геометрический размер целостного мезокристалла, существенно изменяется высота и диаметр самоорганизованного ориентированного ансамбля при увеличении длины цепи

полимера или при увеличении длины гидрофобного фрагмента полимера. Показаны потенциальные возможности использования мезокристаллов диоксида титана, полученных с участием оксоэтилированных спиртов и полиэтиленгликолей в качестве фотокатализаторов.

Работа выполнена при поддержке МК-336.2017.3

[1] Olga V. Boytsova, Alexey A. Sadovnikov, Khursand E. Yorov, Artemii N. Beltiukov, Alexander E. Baranchikov, Vladimir K. Ivanov, Xiangli Zhong, David J. Lewis, Paul O'Brien, and Andrew J. Sutherland. New insights into polymer mediated formation of anatase Mesocrystal // CrystEngComm. 2017. P. S2

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au-Ag}$ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Осипова А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

alesya_o@bk.ru

Нарастающие потребности в детектировании опасных примесей в воздухе, а также выявлении экологических угроз, связанных с утечкой токсичных химических веществ, сделали отрасль газовых сенсоров одной из интенсивно развивающихся в последние годы. Жёсткие требования, предъявляемые к газовым сенсорам – высокая чувствительность, малые размеры, относительная дешевизна и простота конструкции, а также возможность передачи информации в виде электрического сигнала обуславливают высокий интерес к полупроводниковым газовым сенсорам резистивного типа.

Большое распространение в качестве материала чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа получили нанокристаллические широкозонные полупроводниковые оксиды металлов: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др. Электропроводность полупроводниковых оксидов чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который изменяется в результате реакций хемосорбированного кислорода и компонентов газовой смеси. Для активации химических реакций, происходящих на поверхности полупроводникового оксида и отвечающих за формирование сенсорного сигнала, необходим термический нагрев или облучением светом УФ или видимого диапазона спектра.

Введение в полупроводниковую матрицу наночастиц золота и серебра является эффективным способом увеличения сенсорной активности полупроводниковых оксидов при использовании обоих способов активации. В условиях фотоактивации наличие эффекта плазмонного резонанса наночастиц металлов позволяет сместить диапазон оптической чувствительности полупроводниковых оксидов в видимую область. В условиях термической активации введение каталитически активных добавок позволяет увеличить сенсорный сигнал, а также понизить рабочую температуру сенсора.

В связи с этим целью данной работы стало исследование влияния биметаллических наночастиц Au-Ag на реакционную способность нанокристаллического In_2O_3 во взаимодействии с аммиаком в диапазоне температур от 300°C до 60°C и относительной влажности воздуха $\text{RH} = 0 - 60\%$.

Для выполнения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. синтез нанокристаллического In_2O_3 методом химического осаждения;
2. получение нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au-Ag}$;
3. исследование физико-химических свойств полученных наноматериалов;
4. исследование сенсорных свойств наноматериалов по отношению к газу-восстановителю NH_3 с различной влажностью при различных температурах.

В ходе исследования было показано, что изменение пространственного распределения Ag-Au приводит к изменению вида температурной зависимости сенсорного сигнала при взаимодействии нанокompозитов с NH_3 , и при увеличении влажности воздуха сенсорный сигнал для всех образцов значительно уменьшается.

**СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)
С N-БЕНЗИЛ-2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ,
ДИХЛОРЗАМЕЩЕННЫМИ В БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ.**

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

¹ Лаборатория химии координационных соединений МГУ, Химический факультет,

² Лаборатория 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 в нашей лаборатории была отработана методика получения N-бензилированных бензимидазолов [1]. В данной работе мы модифицировали синтетическую её часть и получили ряд комплексных соединений с N-бензил-2-арил-5,6-дихлорбензимидазолами.

Синтез лигандов производили по единой методике (Схема 1).

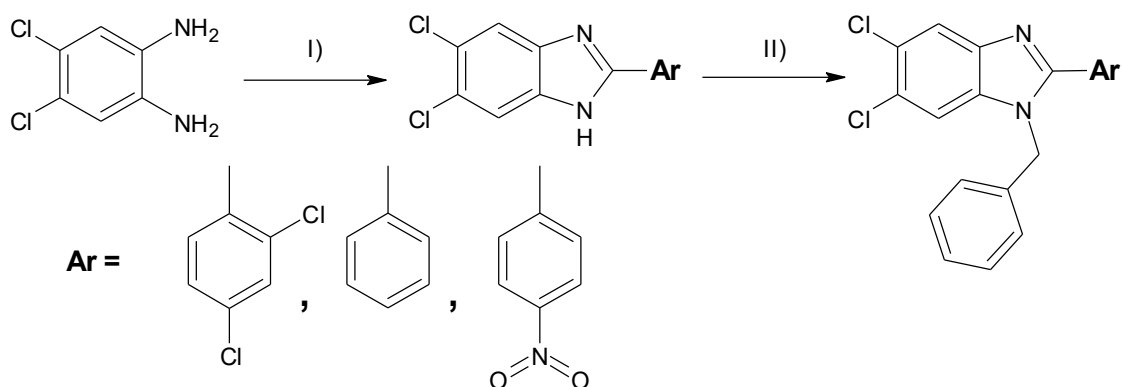


Схема 1. Условия реакций: I) бисульфитный аддукт соответствующего альдегида, EtOH, 78°C, 3 часа; II) Бензилбромид, KOH, DMSO, r.t., 1,5 часа.

В работе получилось значительно повысить выходы конечных лигандов (около 70-80% от теоретического по бензимидазолу), за счет изменения методики бензилирования. Выделение производили следующим образом: полученную смесь выливали в воду, затем полученный осадок экстрагировали дихлорметаном, экстракт промывали водой и сушили над безводным хлоридом кальция.

Синтез конечных ЦМК иридия (III) производили в соответствии с методикой [2] (Схема 2):

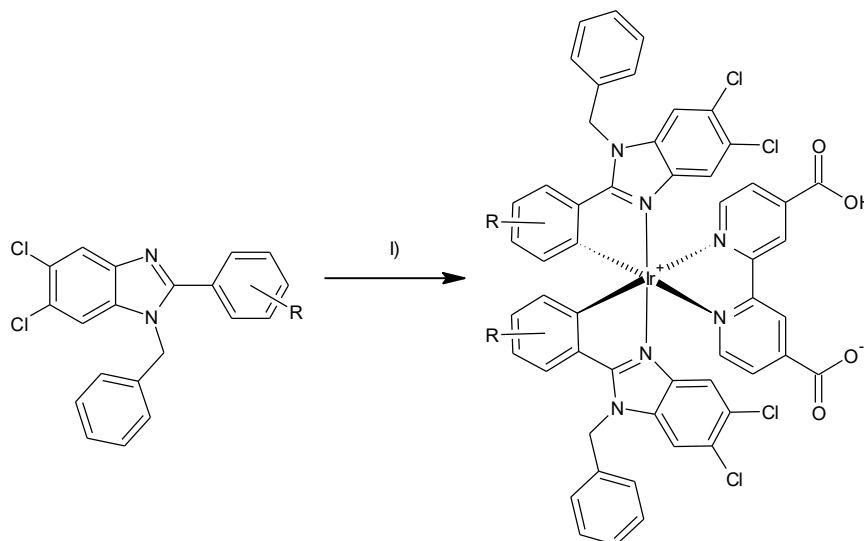


Схема 2. Условия реакций: 1) первая стадия – $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2-этоксиэтанол/вода (3/1 об.), вторая стадия – 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (2/1 об.), затем изб. насыщ. р-ра NH_4PF_6 в CH_3OH .

Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: хроматографический анализ, ЯМР спектроскопия, спектрофотометрия.

[1] Беззубов С.И., Билялова А.А., Кузнецова И.В., Павлов К.Г., Киселев Ю.М., Долженко В.Д. Синтез, строение и оптические свойства комплекса иридия(III) с 1-бензил-2-фенилбензимидазолом и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином // Журнал неорганической химии. — 2017. — Т. 62, № 8. — С. 1087–1091.

[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.

СИНТЕЗ И ИММОБИЛИЗАЦИЯ «ГИГАНТСКИХ» ЧАСТИЦ CdSe НА СТЕКЛЕ

Перанидзе К.Х.

Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов МГУ,
Химический факультет

perika5@mail.ru

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является создание коллоидных полупроводниковых наночастиц, которые обладают уникальными оптоэлектронными свойствами. Функциональные свойства таких частиц, обусловленные эффектом размерного квантования, а также возможность существования в виде золь делают их привлекательными для технологий.

В настоящее время ключевые задачи исследований состоят в создании люминесцентных материалов на основе полупроводниковых наночастиц определенной формы (пластинки, сферы, тетраподы и т.д.), для которых реализуется возможность варьирования эффективной ширины запрещенной зоны. Немаловажной задачей является совершенствование технологии иммобилизации наночастиц на подложках различного типа, таких как стекло и ИТО. Поэтому целью данной работы являлось получение двумерных «гигантских» (с латеральными размерами ~200 нм и более) частиц CdSe, а также исследование метода их нанесения на стекло с помощью меркаптосилана.

Синтез исходных наночастиц CdSe проводили в высококипящем некоординирующем растворителе 1-октадецене, исходя из $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, олеиновой кислоты и TOPSe (0,1M раствор). Инъектирование анионного прекурсора в раствор осуществляли при температуре 235°C. В рамках проводимых исследований была использована методика увеличения латеральных размеров квазидвумерных наночастиц, основанная на медленном добавлении анионного прекурсора (~1 мл/ч течение 2 ч) к раствору, содержащему стабилизатор, прекурсор кадмия и 2 мл затравок исходных наночастиц CdSe, при 235°C. Данный процесс имеет итерационный характер. Каждая последующая итерация полностью повторяет предыдущую по количествам используемых прекурсоров и по параметрам синтеза.

В ходе разрачивания частиц было получено три серии образцов CdSe (структура сфалерит) 463-й и высокотемпературной 515-й популяций. Для конечного образца одной

из серий характерно преобладание маленьких частиц квадратной геометрии с размерами 1,41 - 2,73 нм и ярко выраженными люминесцентными свойствами ($\lambda_{lum}=515$ нм). Один из образцов CdSe был иммобилизован на стекле с помощью органического реагента. Эффективность «сшивания» частиц со стеклом подтверждена спектрами поглощения и люминесценции.

Таким образом, был реализован подход к получению «гигантских» частиц CdSe для их дальнейшей иммобилизации на подложке, изготовленной из стекла.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИИОДИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

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

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики МГУ, ФНМ

basolon@gmail.com

Ионные жидкости на основе полииодидов, благодаря высокой одновременно ионной и электронной проводимости, имеют значительные перспективы применения в качестве электролитов для солнечных ячеек Гретцеля и эффективных химических источников тока. Согласно традиционным представлениям понижение температуры плавления полииодидов характерно для объёмных органических катионов, экранированных нейтральными алкильными заместителями. [1]

Удивительно, но полииодиды на основе метиламмония (MA^+) являются гомогенными жидкостями уже при 10-20°C, что значительно меньше, чем для более крупных замещённых аммонийных катионов. Сравнительно низкие температуры плавления определены также для полииодидов формамидиния (FA^+). Выявлено наличие глубоких эвтектик для смесей состава MAI-FAI-xI_2 , MAI-FABr-xI_2 .

По результатам исследований, проведённых в диапазоне -60 – 70°C методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также визуального термического анализа построена фазовая диаграмма MAI-I_2 . Идентифицированы формирующиеся при охлаждении твёрдые фазы, расшифрована структура нетипичного полииодида состава $(\text{MA})_2\text{I}_4$, содержащего нестабильный анион $[\text{I}_4]^{2-}$. Выявлены такие аномалии фазового поведения, как склонность к высоким значениям переохлаждения (более 25°C) и образование вязко-эластичных (стеклообразных) фаз при понижении температуры.

Для жидких полииодидов MAI_x измерены температурная и концентрационная зависимости проводимости от содержания I_2 на постоянном токе. Обнаружено, что при 25°C полииодиды метиламмония имеют необычно высокое значение проводимости (>60 мСм/см), превосходящее значения проводимости при комнатной температуре для всех известных жидких полииодидов. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показана

значительная асимметричность иона I_3^- в жидкой фазе, возникающая вследствие образования сильных водородных связей с органическим катионом.

Кроме того, изучены химические свойства полийодидов AI_x ($A = MA, FA$). Так, недавно был предложен новый метод получения гибридных галогенидных перовскитов состава $APbI_3$ с использованием расплавов AI_x в качестве реагента и одновременно реакционной среды. [2] Реализованы различные вариации данного метода, как с получением плёнок непосредственно взаимодействием расплава с металлическим свинцом, так и через промежуточное образование полийодида после обработки двуслойной структуры Pb/MAI парами йода. Изготовленные данным методом светопоглощающие слои перовскита позволили создать на их основе солнечные ячейки с эффективностью более 12%.

[1] *Kloo L. Catenated Compounds - Group 17 - Polyhalides // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. Elsevier Ltd., 2013. Vol. 1. pp 233-249.*

[2] *Petrov A.A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // Mater. Horiz. 2017. Vol. 4, № 4. pp. 625–632.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПЕРХЛОРАТОВ И ЩЕЛОЧЕЙ НА СВОЙСТВА МИКРОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРОЛИЗА $Ti(OBu)_4$

Полубояринов А.С.^{1,2}, Челпанов В.И.³, Хазова К.М.¹, Гаршев А.В.^{1,3}, Колесник И.В.^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

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

anpolvk@gmail.com

На данный момент одним из наиболее используемых сорбентов в хроматографии является оксид кремния. Однако область применения SiO_2 ограничена его устойчивостью: при $pH > 8$ происходит его растворение. Более того, возможно протекание необратимой адсорбции щелочных соединений, например, при анализе биологических образцов. По этим причинам в настоящее время происходит поиск способов получения сферических частиц с контролируемым размером и морфологией из других, более устойчивых соединений.

Благодаря своей химической стабильности в интервале значений pH от 1 до 14, а также развитой поверхности, TiO_2 считается перспективным кандидатом на замену оксида кремния в качестве сорбента для высокоэффективной жидкостной хроматографии. В этой области применения частицы оксида титана должны обладать сферической морфологией при среднем диаметре микросфер 1-5 мкм и среднеквадратичном отклонении не более 30%, порами, средний размер которых должен превышать 6 нм, механической стабильностью достаточной для использования при давлениях до 1000 атм.

Одним из способов получения сферических частиц оксида титана является гидролиз его алкоксидов. Однако полученный таким образом материал не удовлетворяет требованиям к монодисперсности. Предлагаемым подходом к сужению распределения частиц по размерам является добавление на стадии синтеза спирторастворимых солей и щелочей, а именно $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $NaClO_4$, $Ba(ClO_4)_2$. Предполагаемый механизм влияния добавок заключается в изменении дзета-потенциала растущих частиц и соответствующим изменением кинетики их агрегации. Синтез образцов проводился путем гидролиза бутилата титана $Ti(OBu)_4$ в этиловом спирте при охлаждении до $0^\circ C$. Этанол абсолютировали путем его кипячения с оксидом кальция CaO с последующей перегонкой и фильтрованием. Морфология и степень агрегации

частиц исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Распределение частиц по размерам было исследовано методами РЭМ и динамического светорассеяния (ДСР). Удельную площадь поверхности и размер пор измеряли методом низкотемпературной сорбции азота, анализ изотерм сорбции-десорбции проводился по моделям БЭТ и БДХ.

Показано, что использование добавок кроме гидроксида бария позволяет получать не агрегированные частицы сферической морфологии с узким распределением по размерам. Исследована зависимость размера получаемых частиц от концентрации воды в присутствии каждой из добавок. Показано, что при увеличении концентрации добавок или воды происходит уменьшение размера частиц. Получены сферические неагрегированные частицы с диаметром от 300 нм до 1,5 мкм подбором концентраций добавок и воды.

МОДИФИКАЦИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ БОКОВОЙ ЦЕПИ КИСЛЫМИ СОЛЯМИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Прихно И.А., Ярославцев А.Б.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

ivan_prikhno@mail.ru

Топливные элементы как один из экологически чистых источников энергии предлагается использовать для борьбы с изменением климата. В низкотемпературных топливных элементах одним из ключевых элементов является протонный проводник – полимерная мембрана. Как правило, используются перфторированные мембраны типа Nafion. Самыми распространенными из таких мембран являются Nafion (Du Pont, США) и Aquivion (Solway, Бельгия), отличающиеся длиной боковой цепи полимера. Для борьбы с недостатками различных мембран такого типа, такими, как низкой проводимостью при невысокой относительной влажности, применяется такой подход, как модификация различными допантами. Одними из самых эффективных допантов представляются кислые соли гетерополикислот – лучших известных на данный момент протонных проводников, нерастворимые в воде, в отличие от самих кислот. Таким образом, данная работа посвящена модификации протонпроводящих мембран Nafion 212, Aquivion 87 и InEnergy (российский аналог Aquivion производства компании InEnergy) кислыми цезиевыми солями фосфорновольфрамовой и кремнийвольфрамовой кислот.

Модификация проводилась методом *in situ* – путем обработки мембран сначала смесью изопропанола и воды для набухания, потом раствором соответствующей кислоты, далее раствором карбоната цезия. До и после модификации мембраны подвергались кондиционированию для стандартизации их состояния: промывке растворами соляной кислоты, перекиси водорода и деионизованной водой дважды при нагревании. Полученные мембраны были названы соответственно Nafion-, Aquivion- и InEnergy-CsHPWA или – CsHSiWA (модифицированные фосфорновольфрамовой и кремнийвольфрамовой солью, соответственно)

На рисунке 1 представлены результаты измерения зависимости протонной проводимости полученных мембран от температуры в контакте с водой. Наибольшей проводимостью из немодифицированных мембран обладает мембрана InEnergy, ее модификация кислым фосфоровольфрамом цезия ведет к получению образца с наивысшей протонной проводимостью.

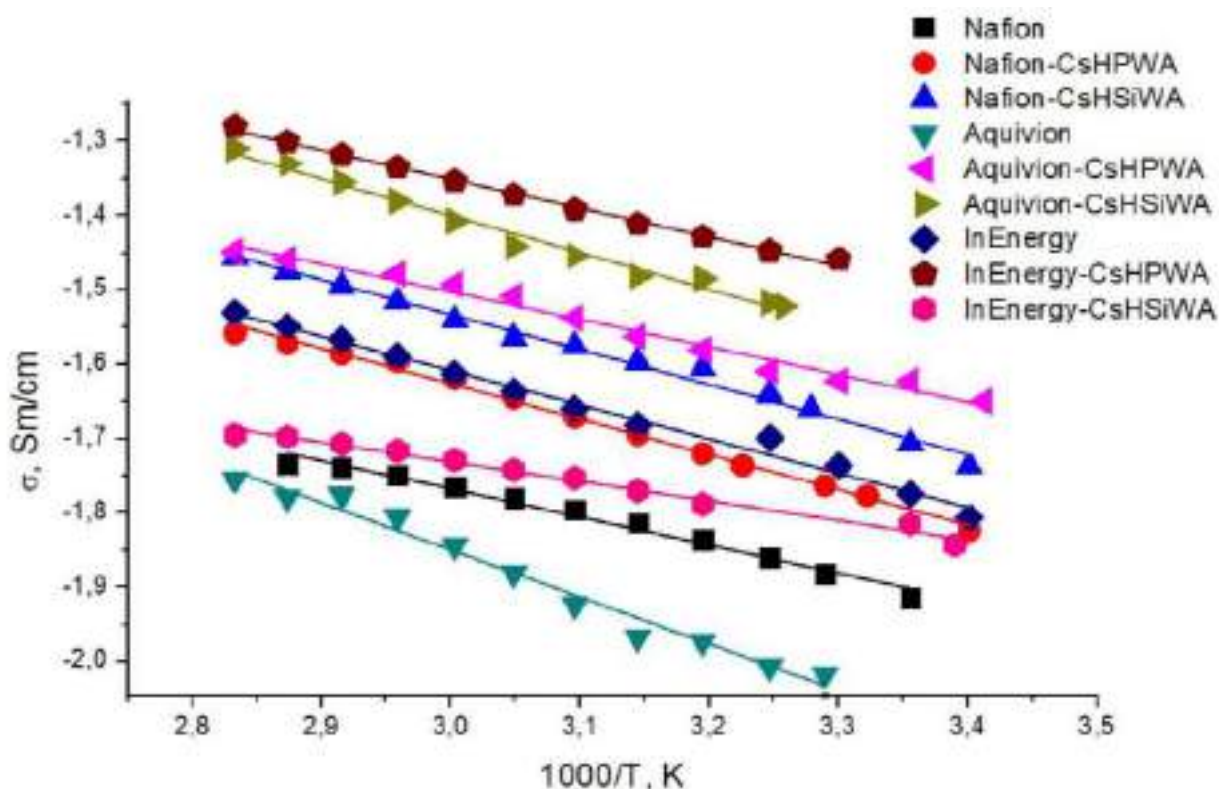


Рисунок 1. Зависимость протонной проводимости от температуры для полученных мембран.

Были изучены влагосодержание полученных образцов при различных относительных влажностях, а также их степень набухания. Показано, что модификация ведет к повышению как степени набухания, так и влагосодержания для всех модифицированных образцов. Наибольшей степенью набухания обладает мембрана InEnergy - $86 \pm 2\%$. Наивысшим влагосодержанием при выдерживании в атмосфере с относительной влажностью 95% обладает образец Aquivion-CsHPWA – для него влагосодержание составило $26 \pm 1\%$.

Для исследования транспорта анионов через мембраны было проведено измерение скорости диффузии 0.1 М раствора HCl. Наименьшей скоростью транспорта анионов обладает образец Aquivion ($0.41 \cdot 10^{-7}$ см²/с против $1.32 \cdot 10^{-7}$ см²/с для Nafion 212 и $3.44 \cdot 10^{-7}$ см²/с для InEnergy).

Таким образом, была получена серия образцов на основе перфторированных мембран с различной длиной боковой цепи и кислых цезиевых солей гетерополикислот. Модификация увеличивает протонную проводимость полученных мембран, что ведет к большей их эффективности в топливном элементе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №17-79-30054).

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ 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. Вслед за открытием Новоселовым и Геймом графена, появился целый ряд работ, описывающих эксфолиацию различных слоистых соединений 2D-кристаллов. В том числе впервые удалось эксфолиировать слоистые двойные гидроксиды (СДГ) и слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ), представляющие класс слоистых анионообменных неорганических соединений. Интерес к последним связан с возможностью сочетания различных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания многофункциональных материалов. В свою очередь, внимание к коллоидным растворам двумерных кристаллов СГ РЗЭ связано с возможностью их использования для получения люминесцентных и сенсорных покрытий, а также средств доставки лекарств. Перед получением коллоидных растворов 2D-кристаллов СГ РЗЭ необходимо предварительно модифицировать структуру слоистых соединений с целью увеличения расстояния между металл-гидроксидными слоями.

Целью данной работы стало получение слоистого гидроксида иттрия с увеличенным межслоевым расстоянием.

На первом этапе работы в структуру СГ РЗЭ были успешно интеркалированы анионы $C_{12}H_{25}SO_4^-$, $C_{17}H_{33}COO^-$, $C_{17}H_{35}COO^-$. В результате протекания анионообменных реакций с додецилсульфатом, олеатом и стеаратом натрия наблюдалось увеличение межплоскостного расстояния d_{basal} от 9 Å (для исходного соединения) до 25 Å, 43.8 Å, 47.7 Å, соответственно. Впервые с помощью одностадийного метода гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА были получены СГ иттрия, содержащие анионы 11-аминододекановой кислоты и таурина с базальным расстоянием 31 Å и 12,7 Å, соответственно. Сверхкритическая обработка продуктов анионного обмена СГ иттрия с додецилсульфатом натрия приводит к

дополнительному увеличению его базального межплоскостного расстояния (с 25 до 31 Å). Увеличения межплоскостного расстояния при сверхкритической обработке исходного образца слоистого гидроксонитрата иттрия и продуктов его анионного обмена со стеаратом и олеатом натрия не наблюдалось. Впервые изучено поведение додецилсульфат-содержащего слоистого гидроксида иттрия до и после обработки в сверхкритическом CO_2 при диспергировании в толуоле. Показано, что обработка в сверхкритическом CO_2 позволяет получить материал, образующий коллоидные растворы в неполярных растворителях. По данным ДСР, суспензия продукта анионного обмена СГ иттрия с додецилсульфатом натрия в формамиде не является стабильной и превращается в истинный раствор за время порядка 1 месяца, что ранее не было зафиксировано для подобных систем. Из таких растворов могут быть выделены кристаллы соединения $[\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$, ранее не описанного в литературе. Аналогичное поведение наблюдается для СГ европия и гадолия.

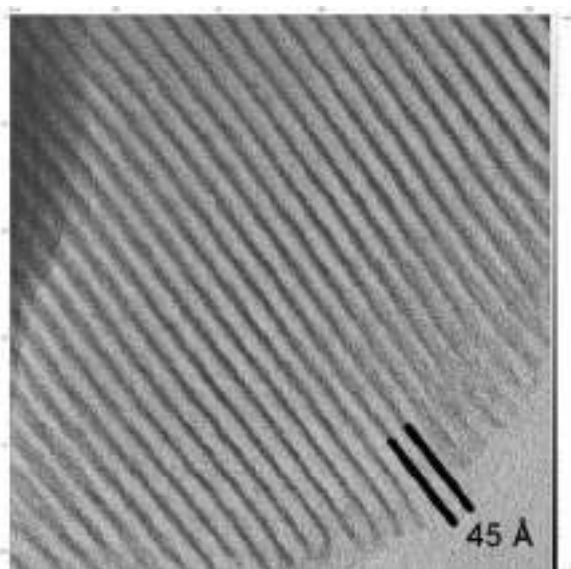


Рис. 1. ПЭМ образца СГИ-ДС, подвергнутого обработке сверхкритическим CO_2 при давлении 100 бар и затем диспергированного в толуоле.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ LiFePO_4 СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА И ЭЛЕКТРОН-ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ

Сафиканов Д.А., Новикова С.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

sdanis99@mail.ru

Соединение LiFePO_4 со структурой оливина является одним из перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, благодаря высокой стабильности, низкой токсичности и дешевизне, а также возможности достижения относительно высокой удельной ёмкости. Однако, применение LiFePO_4 на данный момент сильно ограничено по причине низкой ионной и электронной проводимостей соединения. Основные методы модификаций материала включают в себя увеличение дисперсности материала, нанесение тонкого проводящего слоя (чаще – углеродного) и допирование.

Целью данной работы было получение композиционных материалов на основе LiFePO_4 и электронпроводящих покрытий. Нанесение электропроводящего покрытия осуществляли за счет полимеризации анилина в присутствии предварительно синтезированного LiFePO_4 или его прекурсора, а также путем проведения высокотемпературного отжига полученных материалов в инертной атмосфере.

LiFePO_4 получен сольвотермальным [1] и золь-гель методами синтеза [2]. Полимеризация анилина проводилась в присутствии LiFePO_4 (или его прекурсора), анилина, персульфата аммония и соляной кислоты. Порядок смешения реагентов, который далее обозначен {I}: LiFePO_4 (или его прекурсор)+ANI-HCl+(NH_4)₂S₂O₈. Порядок смешения, который далее обозначен {II}: LiFePO_4 (или его прекурсор) +ANI +(NH₄)₂S₂O₈ + HCl. Полученные материалы аттестованы с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, атомно-эмиссионного анализа, импедансной спектроскопии, ИК- и КР-спектроскопии.

В ИК-спектрах продуктов полимеризации наблюдали полосы, характерные для полианилина: при 1305 см⁻¹ (C–N валентные колебания), 1496 см⁻¹ (валентные колебания C–C связи бензойной формы) и 1581 см⁻¹ (валентные колебания C=C связи хиноидной формы). Полоса в области 3400 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям N–H и O–H связей в результате протонирования атомов азота при синтезе и сорбции воды из воздуха. В области 500–1200 см⁻¹ присутствуют интенсивные полосы, соответствующие колебаниям LFP или его

прекурсора. Соотношение интенсивностей пиков С=C хиноидной формы и С-С бензойной свидетельствует об образовании высокопроводящей эмеральдиновой формы полианилина. Это подтверждается и окрашиванием продуктов в изумрудно-зеленый цвет.

Полученные материалы без покрытия полианилином представлены рефлексами орторомбической модификации LiFePO_4 (Card № 81-1173 PDF-2). При нанесении полианилина при порядке смешения реагентов {I} и использовании прекурсора LiFePO_4 , синтезированного золь-гель методом, полученные после термической обработки в инертной атмосфере материалы представляли собой смесь двух кристаллических фаз: LiFePO_4 и $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Card №72-1516) (Рис. № (1,2)). При порядке смешения {II} наблюдалось образование однофазного кристаллического LiFePO_4 (Рис. 1). При порядке смешения реагентов {II} и использовании нанокристаллического LiFePO_4 , синтезированного сольвотермальным методом наблюдалось образование орторомбической модификации FePO_4 (Card №70-6685 PDF-2) в результате окисления нанокристаллического LiFePO_4 персульфатом аммония (Рис. 1). Планируется провести электрохимическое литирование полученного FePO_4 .

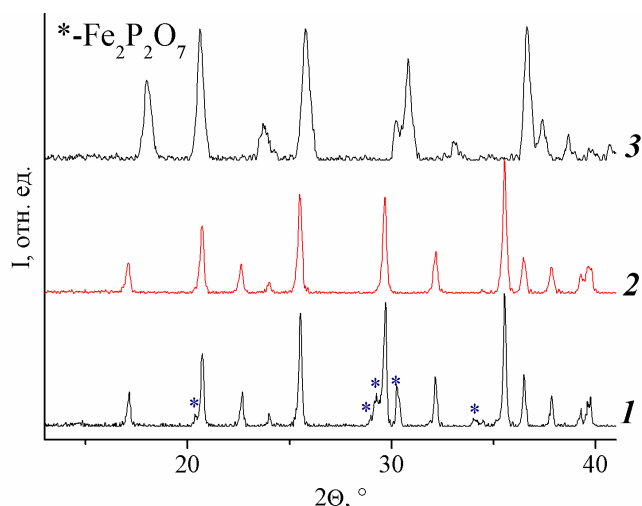


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\{\text{I}\}$ (1) и $\text{LiFePO}_4/\text{C}-\{\text{II}\}$ (2) и $\text{FePO}_4/\text{C}-\{\text{II}\}$ (3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241)

[1] Капаев Р.Р., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Синтез наноразмерных пластинок LiFePO_4 для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Росс. нанотех. 2016, 11-12, С. 55-57

[2] Сафронов Д.В., Профатилова И.А., Тарнопольский В.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Наноразмерный композиционный материал, содержащий модифицированный наноразмерный фосфат лития - железа и углерод // Патент РФ RU 2 402 114 С1. Опубликовано: 20.10.2010, Бюл. № 29, С. 1-8.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ АММОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Семенов А.В.¹, Клюкин И.Н.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,

Московский технологический университет

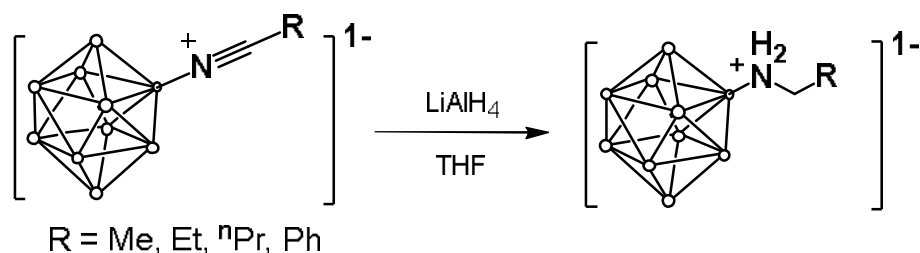
² Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

artzemmen@gmail.com

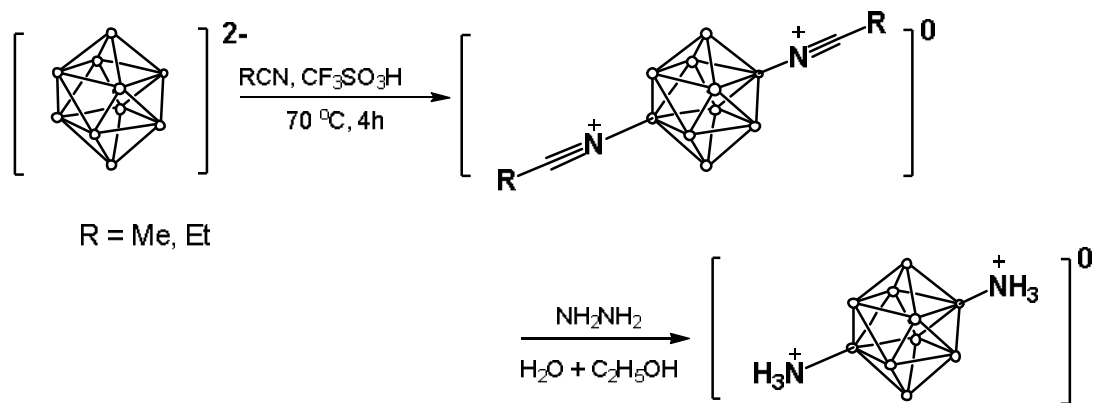
Производные клозо-декаборатного аниона со связью В-N представляют большой интерес, что обусловлено высокой реакционной способностью атома азота, химической стабильностью, хорошей водорастворимостью и низкой потенциальной токсичностью азотсодержащих соединений.

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза аммониевых производных клозо-декаборатного аниона.

Для получения N-алкилированных аммонийно-клозо-декаборатов нами был предложен подход, основанный на взаимодействии соответствующих нитрильных производных клозо-декаборатного аниона с LiAlH_4 .

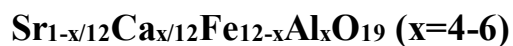


Также нами был предложен подход к получению $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NH}_3)_2]$. Данный подход включает в себя две стадии. На первой стадии клозо-декаборатный анион вводится во взаимодействие с CH_3CN в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ с образованием $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NCCCH}_3)_2]$. Разделение двух региоизомеров является сложной задачей, поскольку полученные нитрильные производные имеют склонность к гидролизу с образованием имидатов сложного состава. Поэтому для получения диаммонийно-клозо-декаборатов использовали неочищенную смесь $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NCR})_2]$. Также как и в случае монозамещенных нитрильных производных клозо-декаборатного аниона $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NCR})_2]$ подвергался кипячению в водно-спиртовом растворе гидразина. В результате образовалась смесь диаммонийно-клозо-декаборатов $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NH}_3)_2]$, которая затем разделялась хроматографически.



Таким образом, в ходе выполнения данной работы был разработаны новые подходы к получению аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Разработанные методы отличается высокими выходами и простотой выделения целевых продуктов

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТОВ



Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачёв Е.А., Козлякова Е.С., Лебедев В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

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.

В данной работе на основе цитратно-нитратного процесса был разработан простой метод [1] получения высококоэрцитивных гексаферритов стронция составов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $x = 0 - 6$.

При сжигании цитратного расплава происходит образование пористого полупродукта. Наличие пустот в прекурсорке существенно ограничивает диффузию вещества, что позволяет получать субмикронные частицы гексаферрита даже при относительно высоких для данного материала температурах (вплоть до 1400°C). Следствием высокотемпературного отжига является формирование низкодефектных частиц однородных по химическому составу, что предвосхищает высокие магнитные характеристики материала.

Согласно магнитным измерениям увеличение содержания алюминия x с 0 до 5.5 приводит к падению M_S с 67 до 2.5 эме/г, при этом H_C возрастает с 5 до 36 кЭ соответственно. Для образца с $x = 6$ дальнейшего роста H_C не наблюдается. Ориентирование образца $x = 5.5$

в поле 6.5 Тл приводит к дальнейшему росту H_C до 41 кЭ. Наряду с высокими коэрцитивными силами образцы с $x = 4, 4.5, 5, 5.5$ демонстрируют поглощение электромагнитного излучения в субтерагерцовом диапазоне частот (160 – 250 ГГц) за счет явления природного ферромагнитного резонанса.

Анализ кристаллической структуры и магнитных гистерезисов показал, что внедрение кальция приводит к дополнительному росту коэрцитивной силы за счет усиления спин-орбитального взаимодействия для Fe^{3+} в тригонально-бипирамидальном окружении.

[1]. *L.A. Trusov, A.E. Sleptsova, et al., Chem. Commun., 2018, 54, 479-482.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО ТИТАНАТА ЛИТИЯ И УГЛЕРОДА

Соболев А.Н.^{1,2}, Стенина И.А.¹

¹ Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

² Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

sashas1997@yandex.ru

Графит, используемый в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах, обладает целым рядом недостатков – быстрая потеря мощности при циклировании, возможность самовозгорания. Альтернативой его использованию является титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, в первую очередь, ввиду безопасности и низкой деградации при циклировании. Однако $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ характеризуется низкой электронной и ионной проводимостью, что заметно ограничивает возможность широкого применения источников тока с таким анодом. Для улучшения электрохимических характеристик электродных материалов используется ряд подходов, среди которых следует отметить гетеровалентное допирование и создание композитов с углеродом.

Целью данной работы являлся синтез и исследование электрохимических характеристик композиционных материалов на основе титанатов лития, допированных галлием и железом, и углерода.

Титанаты $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$; $x = 0-0.2$) синтезировали с помощью золь-гель метода при 800°C в инертной атмосфере, используя сахарозу в качестве источника углерода. Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей микроскопии, термогравиметрического анализа, импедансной и КР-спектроскопии; проведено их электрохимическое тестирование.

Для материалов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}/\text{C}$ параметры решетки уменьшаются с ростом степени допирования и практически не изменяются для железосодержащих образцов. Размер частиц (область когерентного рассеяния) титаната лития в полученных композитах составляет 50-70 нм, что значительно меньше, такового в образцах без углеродного покрытия. Показано, что ионная проводимость $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ несколько выше таковой для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ во всем интервале исследованных степеней допирования. При этом максимальные значения

наблюдаются для образца состава $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{12}$. В то же время ионная проводимость титанатов, допированных галлием, уменьшается с ростом степени допирования.

По данным электрохимического тестирования в диапазоне потенциалов 1-3 В разрядные емкости композитов $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$; $x = 0-0.1$) выше таковых аналогичных материалов без углерода. Причем при малых плотностях тока ($\leq 100 \text{ mA/g}$) величины емкости для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и $\text{Li}_{4.1}\text{Ti}_{4.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{12}/\text{C}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) совпадают. При увеличении плотности тока для композитов на основе допированных титанатов наблюдается большее уменьшение емкости по сравнению с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$. Последнее более выражено для галлийсодержащих образцов. Материалы $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ характеризуются более низкой деградацией при циклировании по сравнению с композитами с углерод на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ИОДИДА МЕДИ (I) С ПОМОЩЬЮ РАСПЛАВА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДЫРОЧНО-ПРОВОДЯЩЕГО МАТЕРИАЛА ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Соколова Ю.П.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики МГУ, ФНМ

jpsokol@mail.ru

Наиболее перспективным направлением альтернативной энергетики считается преобразование электромагнитного излучения солнца в электричество с помощью солнечных батарей. Благодаря дешевой технологии производства и высокой эффективности на лидирующие позиции в этой области выходят перовскитные солнечные элементы. Принцип работы таких элементов основан на пространственном разделении электронов и дырок, образующихся в светопоглощающем слое, с помощью электрон- и дырочно-проводящих материалов. Используемые в настоящее время органические дырочные проводники обладают низкой стабильностью и высокой стоимостью, тогда как неорганические стабильны, дешевы и характеризуются на несколько порядков более высокой подвижностью носителей заряда. [1,2]

Иодид меди (I) – один из самых перспективных для использования в перовскитных солнечных ячейках неорганических дырочно-проводящих материалов. Согласно данным литературы наиболее распространенными методами получения поликристаллических пленок CuI являются нанесение из раствора ацетонитрила и дипропилсульфида или газофазная конверсия.

В 2016 году был обнаружен новый реагент – жидкий при комнатной температуре полииодидный расплав (РПР) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2$. [3] Изначально большой интерес к нему был обусловлен возможностью получения с его помощью соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (МАРІ) с перовскитоподобной структурой из свинец-содержащих прекурсоров. Однако, поскольку данный расплав содержит элементарный йод, то взаимодействие с ним металлической меди может также открыть исследователям совершенно новые способы получения дырочно-проводящего слоя иодида меди для перовскитных солнечных ячеек, установление перспективности которых требует тщательного исследования.

Целью данной работы являлась разработка методики получения пленок иодида меди путем взаимодействия РПР состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2$ с металлической медью.

В результате проведенных исследований были найдены эффективные способы получения как толстых (~1-2 мкм), так и тонких (~200 нм) однофазных пленок иодида меди в реакции конверсии меди РПР состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2$. Определены фазовые поля в системе $\text{Cu}-\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2$, установлен состав побочных фаз, образующихся при взаимодействии РПР с медью в определенных условиях, и их свойства. Доказано, что морфология изготовленных с помощью РПР пленок иодида меди представлена крупными зернами, монокристаллическими в направлении нормали к поверхности, что является залогом эффективного транспорта дырок через такой слой. Измерены электрические свойства полученных пленок иодида меди и изготовлены перовскитные солнечные ячейки на их основе.

- [1] Juarez-Perez E.J. et al. Role of the Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 16. P. 5702–5709.
- [2] Yamada N., Ino R., Ninomiya Y. Truly Transparent p-Type γ -CuI Thin Films with High Hole Mobility // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 14. P. 4971–4981.
- [3] Petrov A.A. et al. A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // *Mater. Horiz.* 2017. Vol. 4, № 4. P. 625–632.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ПРИ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА С РАСТВОРАМИ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} - \text{I}_2 - i\text{-PrOH}$

Степанов Н.М., Петров А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

stepnikmih@yandex.ru

Перовскитные солнечные батареи на основе гибридного органо-неорганического перовскита являются самыми быстроразвивающимися фотовольтаическими устройствами, их эффективность с момента создания в 2009 году возросла с 4% до 22,7%.

К настоящему времени единственным подходом, позволяющим получать ячейки с большой площадью являются методы, использующие реакционные полииодидные расплавы. Одним из таких методов является последовательное нанесение на подложку плёнок свинца и MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) и последующего внесения в пары йода. Однако недостатком этого метода является невозможность контролирования последней стадии. Альтернативным методом является нанесение на пленку свинца одновременно MAI и йода в виде раствора в изопропанол. Несмотря на то, что принципиальная возможность получения перовскита данным методом продемонстрирована, для его оптимизации необходимо исследование процессов, лежащих в его основе. В данной работе проведено исследование реакционной способности тройной системы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2-i\text{-PrOH}$ с металлическим свинцом в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Методом УФ-видимой спектроскопии была определена форма существования реагентов в растворе изопропанола. Анализ полученных данных показал, что в растворе изопропанола присутствуют I^- , I_2 , I_3^- , при этом увеличение соотношения MAI к I_2 приводит к закономерному увеличению содержания I^- , и уменьшению содержания I_2 .

Методом рамановской спектроскопии был исследован раствор $\text{MAI}:\text{I}_2 = 1:1$ в изопропанол при разных разбавлениях. Уменьшение разбавления изопропанолом приводит к изменению формы существования йода в растворе, что приводит к увеличению константы диссоциации I_3^- на I_2 и I^- (возрастает интенсивность сигнала, соответствующего колебанию $\nu(\text{I}_{2(\text{solv})}) = 170 \text{ cm}^{-1}$).

Для определения равновесного фазового состава в реакции $\text{MAI}_3 + \text{PbI}_2 = \text{MAPbI}_3 + \text{I}_2$ методом рентгенофазового анализа были исследованы порошки PbI_2 и MAPbI_3 после

выдерживания в растворах изопропанола MAI и I₂ с различными концентрациями и соотношением. Обнаружено, что перовскит стабилен в растворах с соотношением MAI:I₂ = 1:1 и разбавлением изопропанолом по молям от 12,5 до 100 и переходит в PbI₂ в растворах с соотношением 1:2 в диапазоне аналогичных разбавлений.

На снимках с оптического и растрового электронного микроскопа было обнаружено, что при высыхании капли наблюдается образование так называемого «coffee ring», что свидетельствует о том, что конверсия свинца в перовскит происходит только по периметру капли.

Полученные данные вносят важный вклад в понимание процессов, лежащих в основе метода, и позволяют направленно оптимизировать технологию для его промышленного применения.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРИС(8-ОКСИХИНОЛИНАТ)ОМ АЛЮМИНИЯ

Степанова Д.А.¹, Ёров Х.Э.¹, Иванов В.К.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

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

StepanovaDarya55@yandex.ru

Криогели – это уникальные материалы, характеризующиеся низкой плотностью, высокой пористостью и высокой удельной поверхностью [1]. Благодаря своим структурным особенностям криогели применяются в медицине и тканевой инженерии и являются перспективными материалами для создания катализаторов и носителей катализаторов, топливных элементов и суперконденсаторов, фильтров вредных отходов и дезинфекторов [2].

Перспективным направлением представляется получение криогелей на основе оксидов металлов, химически модифицированных комплексными соединениями. Пористые материалы, сочетающие высокую удельную площадь поверхности, характерную для оксидных матриц, и функциональные свойства комплексных соединений (например, люминесценцию), могут являться компонентами оптических устройств и газовых датчиков.

Целью настоящей работы явилось разработка методов получения криогелей на основе Al_2O_3 , модифицированного трис(8-оксихинолинат)ом алюминия (Alq_3), который является устойчивым, хорошо изученным соединением, а также обладает интенсивной люминесценцией при облучении в УФ-диапазоне [3].

В ходе работы была разработана методика получения прозрачных лиогелей на основе Al_2O_3 в водной и водно-спиртовой среде с использованием оксида пропилена в качестве гелирующего агента. Методом сублимационной сушки были получены криогели на основе Al_2O_3 , в том числе криогели, модифицированные люминесцентным комплексом Alq_3 . Криогели Al_2O_3 , в том числе модифицированные Alq_3 , были проанализированы методом низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, гелиевой пикнометрии, ИК- и люминесцентной спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа.

Установлено, что полученные криогели характеризуются высокой удельной площадью поверхности ($430 \text{ м}^2/\text{г}$), высокой пористостью, гидрофильностью и выраженной люминесценцией при облучении в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda_{\text{возб}} \sim 370 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{макс}} \sim 530 \text{ нм}$).

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

- [1] Каталевич А. М. Влияние структурных характеристик на теплопроводность пористых материалов на основе диоксида кремния //Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. №. 1 (141).
- [2] Fan M. Facile preparation of silver nanoparticle decorated chitosan cryogels for point-of-use water disinfection //Science of The Total Environment. 2018. Т. 613. С. 1317-1323.
- [3] Cölle M. Preparation and characterization of blue-luminescent tris (8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq3) //Advanced Functional Materials. 2003. Т. 13. №. 2. С. 108-112.

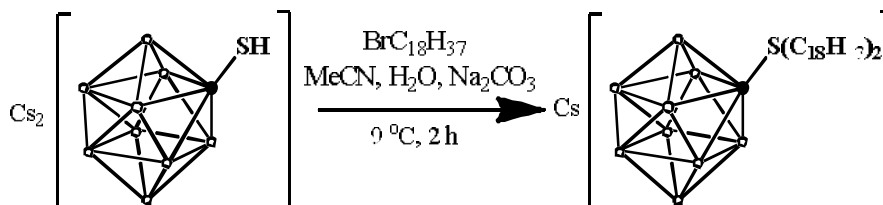
СИНТЕЗ $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МЕМБРАНАХ С ИОННЫМ ТРАНСПОРТОМ

Турьшев Е.С., Кубасов А.С., Копытин А.В.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова
Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

tyrishev@gmail.com

Синтезированные нами соединения состава $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ [1] нашли практическое применение при разработке новых мембранных систем для ионоселективных сенсоров (ионоселективных электродов):



Наличие в составе таких молекул полярного фрагмента (кластер бора) и длинноцепного алкильного заместителя при атоме серы, обеспечивающего хорошую смешиваемость таких производных с полимерной основой с одновременным введением групп, отвечающих за ионную проводимость, позволило нам создать новые супрамолекулярные системы с ионной избирательностью по отношению к уранил-иону и иону лития. Было сделано предположение, что по аналогии с катионообменными мембранами на основе солей тетрафенилбората и их аналогов синтезированные соединения будут обладать катионообменными свойствами за счет диссоциации солей $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ в органических растворителях, которые не смешиваются с водой. На основе полученных таким образом жидких ионитов были изготовлены полимерные мембраны. В качестве растворителя пластификатора использовали трис(2-этилгексил)фосфат. Изготовленные ионоселективные электроды были исследованы с точки зрения их основных электроаналитических характеристик.

[1] *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.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Dy^{III} И Tb^{III} С N-((ПИРИДИН-2-ИЛ)МЕТИЛЕН)ПИРИДИН-4-КАРБОГИДРАЗИДОМ

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

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

tyukachevae@mail.ru

В настоящее время значительное внимание уделяется синтезу молекул, содержащих атомы лантанидов [1-3]. Соединения, полученные на основе Dy^{III} или Tb^{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]. В свою очередь N-((пиридин-2-ил)метил)пиридин-4-карбогидразид представляет собой N,N,O-тридентатный хелатирующий лиганд. Такого типа лиганды нашли широкое применение в координационной химии в качестве хелатирующих лигандов при получении соединений с переходными металлами [4-6].

Были проведены систематические исследования возможности получения комплексов диспрозия(III) и тербия (III) с основанием Шиффа на основе гидразида 4-пиридинкарбоновой кислоты и 2-пиридинкарбальдегида (N-((пиридин-2-ил)метил)пиридин-4-карбогидразид, НРСiН), изучено строение и магнитные свойства полученных соединений.

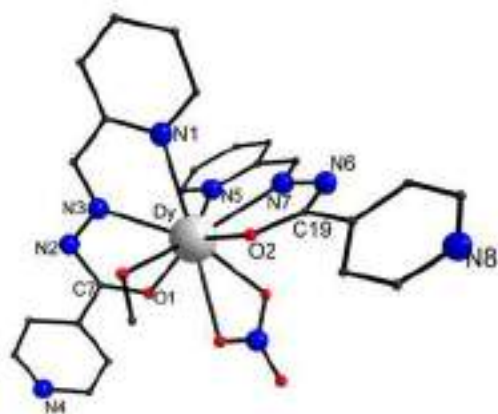


Рис. 1. Соединение **3** (атомы водорода не показаны)

В результате реакции нитрата соответствующего лантанида (Ln) с НРСiН в метаноле при соотношении реагентов 1:1 образуется комплекс состава $[Ln^{III}(H_2O)(CH_3OH)(NO_3)_2(PCiH)]$ (где $Ln^{III} = Dy$ (**1**) или Tb (**2**)). Изменение соотношения исходных реагентов нитрата металла(III) и НРСiН на 1:2 при одновременном введении в систему Et₃N в смеси метанол-ацетонитрил ведёт к формированию комплекса с двумя анионами PCiH⁻ в составе $[Ln(CH_3OH)(NO_3)(PCiH)_2] \cdot CH_3CN$ (где $Ln^{III} = Dy$ (**3**)

или Tb (**4**)) (рис. 1). Кристаллизация соединений **3** и **4** из метанола приводит к формированию комплексов состава $[Ln(CH_3OH)(NO_3)(PCiH)_2] \cdot CH_3OH$ (где $Ln^{III} = Dy$ (**5**) или Tb (**6**)). Замена

нитрата лантанида(III) на ацетат при сохранении соотношения $\text{Ln}^{\text{III}}:\text{HPClH} = 1:2$ позволила выделить соединения $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PClH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}$ (7) или Tb (8)).

Для полученных соединений были изучены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости. По данным магнитных измерений все три соединения диспрозия(III) представляют собой мономолекулярные магниты (SMMs). Для соединения **3** наблюдается относительно высокое значение энергетического барьера $\Delta E_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$ равное 313 К в поле 1000 Э и 303 К в нулевом поле.

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

- [1] *Feltham H.L.C., Brooker S.*// *Coord. Chem. Rev.*, 2014. Т. 276. С. 1.
- [2] *Pointillart F., Bernot K., Golhe S. et al*// *Angew Chem. Int. Ed.*, 2015. Т. 54. С. 1504.
- [3] *S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou et al*// *Science*, 2014. Т. 344. С. 1135.
- [4] *Armstrong C.M., Bernhardt P.V., Chin P., Richardson D.R.*// *Eur.J.Inorg.Chem.* 2003. С.1145.
- [5] *Xu C., Mao H., Shen X., Zhang H.et al*// *J.Coord.Chem.* 2007. Т. 60. С. 193.
- [6] *Polunin R.A., Kolotilov S.V., Kiskin M.A. et al*// *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010. С.5055.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Ушаков И.Е.^{1,2}, Головешкин А.С.¹, Голубь А.С.¹, Лененко Н.Д.¹

¹ Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

² Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

f0rbmen@gmail.com

Дисульфид молибдена является слоистым материалом, который существует в природе и выпускается промышленно. Новейшие исследования выявили уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства, характерные для наноразмерных монослойных и малослойных частиц дисульфида молибдена, что делает данный материал перспективным для создания фото- и электрокатализаторов для процесса получения водорода из воды [1], а также высокоэффективных сверхъемких электродных устройств [2]. Наноструктурированные гетерослоистые соединения на основе дисульфида молибдена образуются в результате совместной упаковки из жидкой среды отрицательно заряженных монослоев MoS₂ и гостевых слоев из органических катионов.

В данной работе были получены новые соединения MoS₂ с протонированными формами этилендиамина (EDA), триметилэтилендиамина (TMEDA) и гексаметилендиамина (HMDA). С использованием оригинального подхода к описанию порошковых дифрактограмм соединений такого типа [3,4] была определена атомная структура полученных нанокристаллов (Рисунок 1). Атомы молибдена образуют в плоскости слоя зигзаги вдоль оси *b* и имеют искаженно-октаэдрическое окружение из атомов серы, причем эти атомы серы формируют гофрированную поверхность слоя S-Mo-S (Рисунок 2)

Далее по результатам расчетов DFT было выявлено, что водородные связи между катионами и сульфидными слоями являются важным структурно-формирующим фактором в изученных гетерослоистых системах. Сильные NH...S взаимодействия способствуют стабилизации соединения, сопровождаясь вкладом более слабых, но более многочисленных взаимодействий СН...S. Таким образом, результаты, представленные в данной работе, представляют интерес для изучения новых органо-неорганических наноматериалов на основе MoS₂.

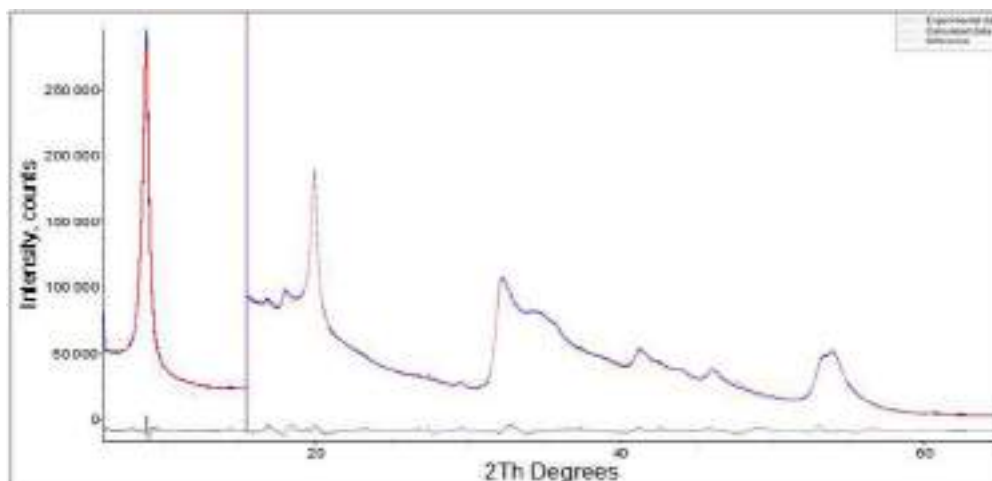


Рис. 1. Дифрактограмма $(\text{TMEDA})_{0.16}\text{MoS}_2$, уточненная в модели искаженного октаэдра.

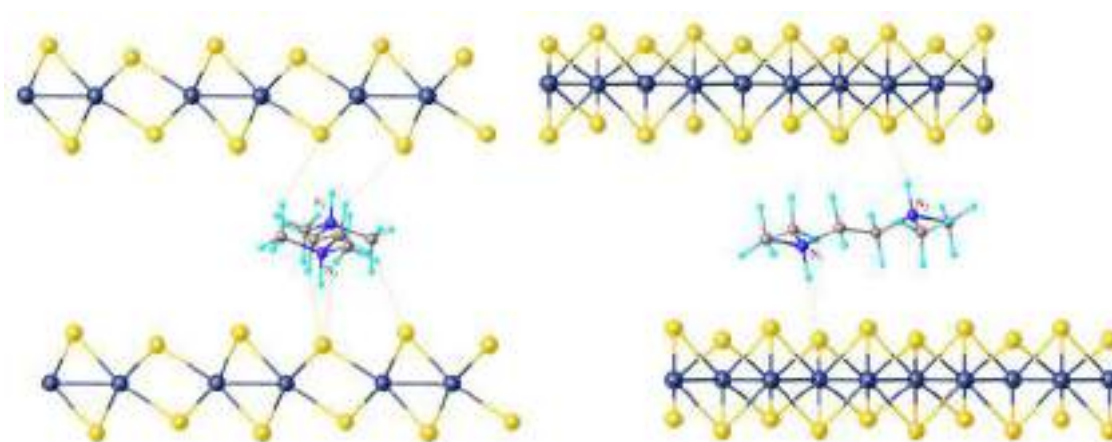


Рис. 2. Строение $(\text{TMEDA})_{0.16}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси b и a .

- [1] D. Voiry et al., Nano Letters, 2013, 13, 6222-6227, T.F. Jaramillo et al., Science, 2007, 317, 100-102.
- [2] M. Acerce et al., Nature Nanotechnology, 2015, 10, 313–318.
- [3] K. Ufer, G. Roth, R. Kleeberg, H. Stanjek, R. Dohrmann, J. Bergmann. Description of X-Ray Powder Pattern of Turbostratically Disordered Layer Structures with a Rietveld Compatible Approach. Z. Für Krist. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater. 2004, 219, 519–527.
- [4] Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I., Golub A.S., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S. // RSC Adv, 2015, 5, 19206–19212.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ ИЗ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ: РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

Фатеев С.А., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики МГУ, ФНМ

saf1al@yandex.ru

Гибридные органо-неорганические перовскиты ABX_3 ($A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$; $B = Pb, Sn$; $X = I, Br, Cl$) положили начало развитию нового класса фотовольтаических устройств – перовскитных солнечных элементов, эффективность которых с момента создания первых прототипов в 2009 году возросла с 3,8% до 22,7% в 2017 году.

Несмотря на то, что плёнки перовскита, как правило, получают из апротонных растворителей: диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА) и гамма-бутиролактона (ГБЛ), в литературе до сих пор не проведено систематическое исследование процессов кристаллизации гибридных перовскитов из данных растворителей.

В данной работе нами был исследован процесс кристаллизации перовскита наиболее технологически релевантных растворителей: ДМСО, ДМФА и ГБЛ. Так, для растворов в ДМФА, содержащих прекурсоры перовскита PbI_2 и MAI (MA – катион метиламмония), было обнаружено, что при удалении растворителя, кристаллизуется три типа кристаллосольватов: $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$, $(MA)_2(DMF)_2Pb_2I_6$ и $(MA)_3(DMF)PbI_5$ в зависимости от соотношения прекурсоров, а образующийся при их разложении перовскит наследует морфологию предшествующей фазы [1].

Впервые подтверждено существование образование кристаллосольватов при кристаллизации перовскита из ГБЛ, расшифрована структура трёх таких соединений (рис. 1). Одно из которых имеет состав $(MA)_2(DMF)_2Pb_3I_8$, и структуру идентичную аналогичному аддукту с ДМФА, а структура двух других интермедиатов построена из кластерных анионов $[Pb_{18}I_{44}]^{8-}$. Установлено влияние соотношения MAI/PbI_2 в растворе ГБЛ на тип образующихся кристаллических фаз.

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы равновесия комплексных анионов йодоплюмбатов в растворах ДМСО, ДМФА, ГБЛ. Выявлены тенденции изменения превалирующей формы комплекса в зависимости от координирующей способности растворителя и соотношения прекурсоров. Установлено, что повышение донорного числа

растворителя, и, следовательно, координирующей способности, приводит к преобладанию смешаннолигандных иодоломбчатных комплексов с молекулами растворителя (например, $\text{PbI}_2(\text{DMSO})_n$), а в случае слабодонорных растворителей в растворе присутствуют иодопломбаты $[\text{PbI}_3]^-$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$ и, предположительно, кластерные анионы.

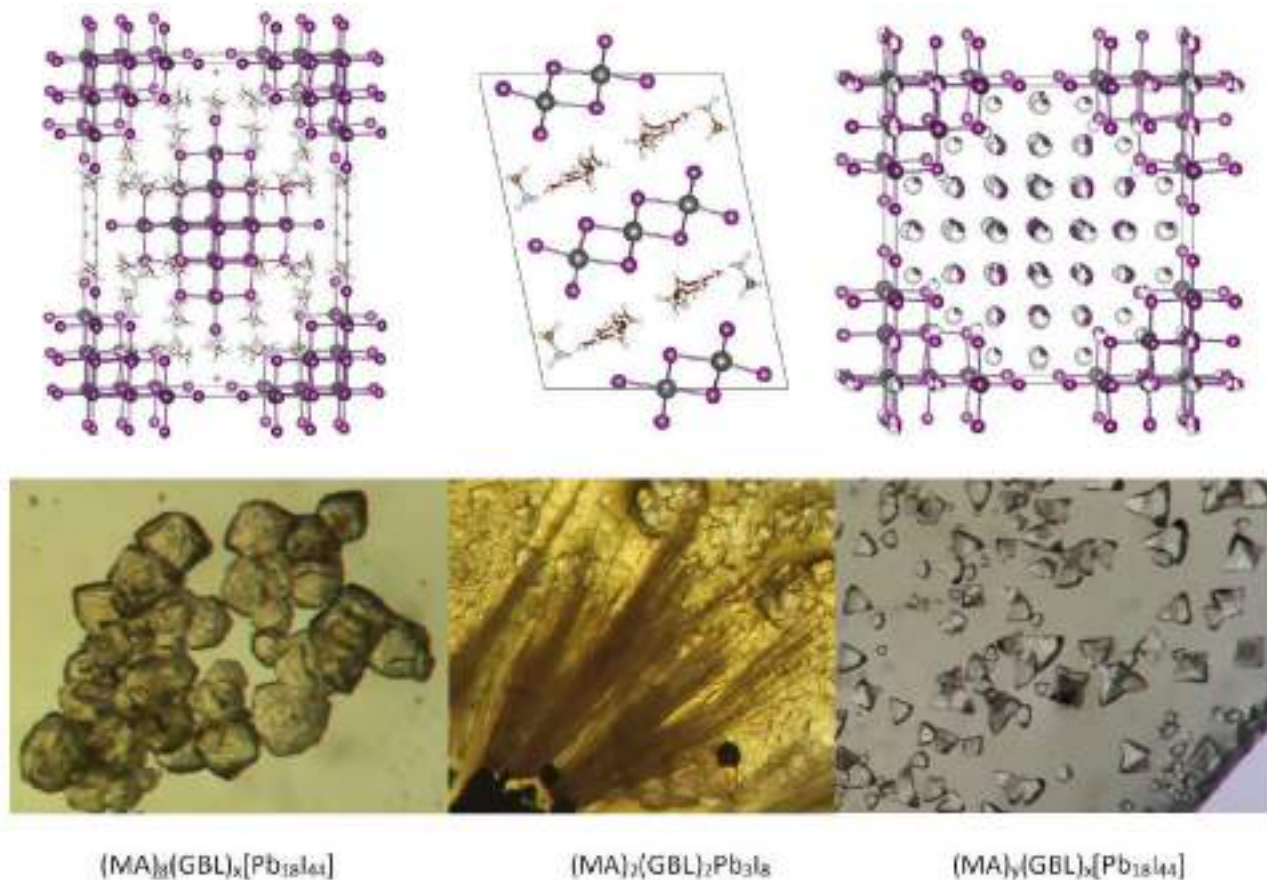


Рисунок 1. Структура и оптические микрофотографии кристаллосольватов прекурсоров перовскита с ГБЛ

Таким образом, в работе проведено исследование процесса кристаллизации перовскита из ДМСО, ДМФА и ГБЛ, установлена кристаллическая структура интермедиатов, образующихся при кристаллизации из раствора. Определено влияние координирующей способности растворителя, соотношения прекурсоров и добавок неорганических йодидов на тип образующихся интермедиатов и, как следствие, на свойства итоговых плёнок перовскита.

[1] Petrov A.A. et al. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology and Precursor's Stoichiometry // *Journal of Physical Chemistry*. 2017, 121, pp. 20739-20743.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЁНОК ГИБРИДНЫХ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА
MA_xFA_yCS_{1-x-y}PbI₃ ПРИ РЕАКЦИИ БИСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК
Pb-(MA_xFA_yCS_{1-x-y})I (MA=CH₃NH₃⁺, FA=(NH₂)₂CH⁺) С ПАРАМИ I₂**

Федотов И.К., Белич Н.А., Тарасов А.Б.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики МГУ, ФНМ

stגיעc001@gmail.com

Одной из перспективных альтернатив кремниевым фотоэлементам являются солнечные ячейки на основе светопоглощающего слоя из гибридных органо-неорганических перовскитов состава APbX₃ (A=CH₃NH₃⁺, CH(NH₂)₂⁺, Cs⁺; X= I, Br⁻), которые сейчас не уступают в эффективности кремниевым аналогам, однако их производство значительно дешевле. К сожалению, существует проблема с получением ячеек большей, нежели получаемых в лабораторных условиях, площадью и масштабированием технологии получения высокоэффективного светопоглощающего перовскитного слоя классическими растворными методами синтеза, основанными на нанесении на подложку солей свинца.

Перспективной альтернативой растворным методам синтеза являются подходы, основанные на прямой конверсии металлического свинца. В частности, недавно был разработан подход, основанный на взаимодействии реакционных полииодидных расплавов (РПР) состава AI_n (A = CH₃NH₃⁺, CH(NH₂)₂⁺, Cs⁺, n = 3-4) с металлическим свинцом. Данный метод является перспективным для масштабирования технологии получения солнечных элементов нового поколения, так как такие покрытия являются равномерными, а отсутствие растворов свинецсодержащих солей снижает экологические риски при производстве. Одной из реализаций данного подхода является обработка парами I₂ полученных вакуумным напылением двуслойных структур Pb/MAI, позволяющая тонко контролировать стехиометрию протекаемой реакции. При этом вакуумное напыление MAI и его аналогов сопряжено с рядом технологических трудностей. В данной работе предлагается альтернативный подход, в рамках которого проводится распыление раствора MAI на подложку Pb с последующей конверсией в перовскит полученного бислоя обработкой парами I₂.

Целью работы являлось получение сплошных однофазных плёнок соединений состава APbX₃ (A=CH₃NH₃⁺, CH(NH₂)₂⁺, Cs⁺; X= I, Br⁻) при реакции плёнок Pb/AX с газообразным I₂.

Были поставлены задачи поиска наиболее эффективных экспериментальных подходов в рамках обозначенной экспериментальной схемы, изучение физико-химических и микроструктурных характеристик полученных плёнок в зависимости от условий синтеза.

На данном этапе работы определены условия формирования плёнок Рb/МАI, при обработке которых в парах I₂ при комнатной температуре происходит получение однофазных однородных плёнок состава CH₃NH₃PbI₃ толщиной 500-700 нм. Показано, что при продолжительном выдерживании полученной плёнки в парах I₂ наблюдаются процессы рекристаллизации, приводящие к увеличению среднего времени жизни фотоиндуцированных носителей заряда.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ CeO_2

Филиппова А.Д.^{1,2}, Рудаковская П.Г.²

¹ Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

² Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
ИОНХ РАН

arifilippova@yandex.ru

Функциональность и область применения наночастиц и материалов зависит от их морфологии и структуры. Материалы на основе редкоземельного металла церия, например, его оксиды, находят широкое применение в различных производствах (стекольное, автомобильное), а также активно изучаются в научных целях. Свойства материалов на основе церия определяются морфологией частиц CeO_2 , образующих тот или иной материал. При переходе к «наноразмерам» проявляются новые интересные свойства, не менее важным является форма получаемых наночастиц. В данной работе был проведен контролируемый синтез наночастиц соединений церия (диоксид и фосфат) заданной морфологии с использованием гидротермального метода при различных температурах. Были подобраны оптимальные условия направленного получения наночастиц соединений церия следующих форм: палочки, частицы кубической формы, стержни.

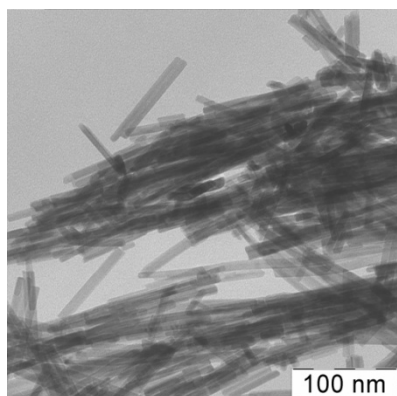


Рисунок 1 – Нанопалочки диоксида церия, полученные осаждением фосфатом при 140°C

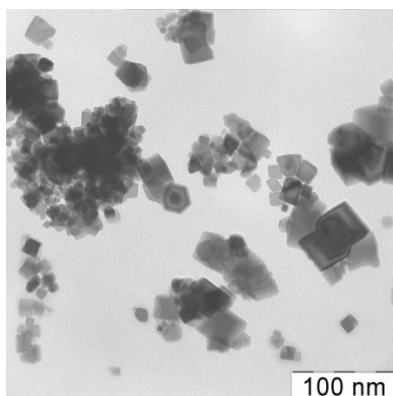


Рисунок 2 – Нанокубли диоксида церия, полученные осаждением щелочью при 190°C

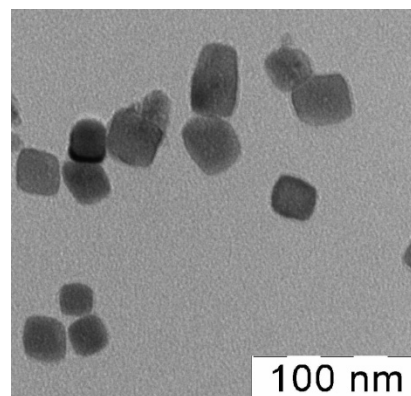


Рисунок 3 – Наночастицы диоксида церия, полученные осаждением фосфатом при 190°C

Данные материалы являются перспективными для разработок в области катализа [1] и биомедицины [2], создания твердофазных топливных элементов и материалов, эффективно поглощающих ультрафиолетовое излучение [3].

- [1] *Hao-Xin Mai, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, Chun-Hua Yan* Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes// *J. Phys. Chem B* 2005. T. 109. № 51. С. 24380-24385.
- [2] *Zhaoxia Ji, Xiang Wang, Haiyuan Zhang, Sijie Lin, Huan Meng, Bingbing Sun, Saji George, Tian Xia, André E. Nel, Jeffrey I. Zink* Designed Synthesis of CeO₂ Nanorods and Nanowires for Studying Toxicological Effects of High Aspect Ratio Nanomaterials// *ACS Nano* 2012. T. 6. № 6. С. 5366-5380.
- [3] *M.A. Sainz A. Durán J.M. Fernández Navarro* UV highly absorbent coatings with CeO₂ and TiO₂// *Mater. Chem. Phys.* 1990. T. 121 № 1–3. С. 315-318.

ТЯЖЕЛЫЕ АНАЛОГИ КАРБЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ О-АМИНОФЕНОЛОВ.

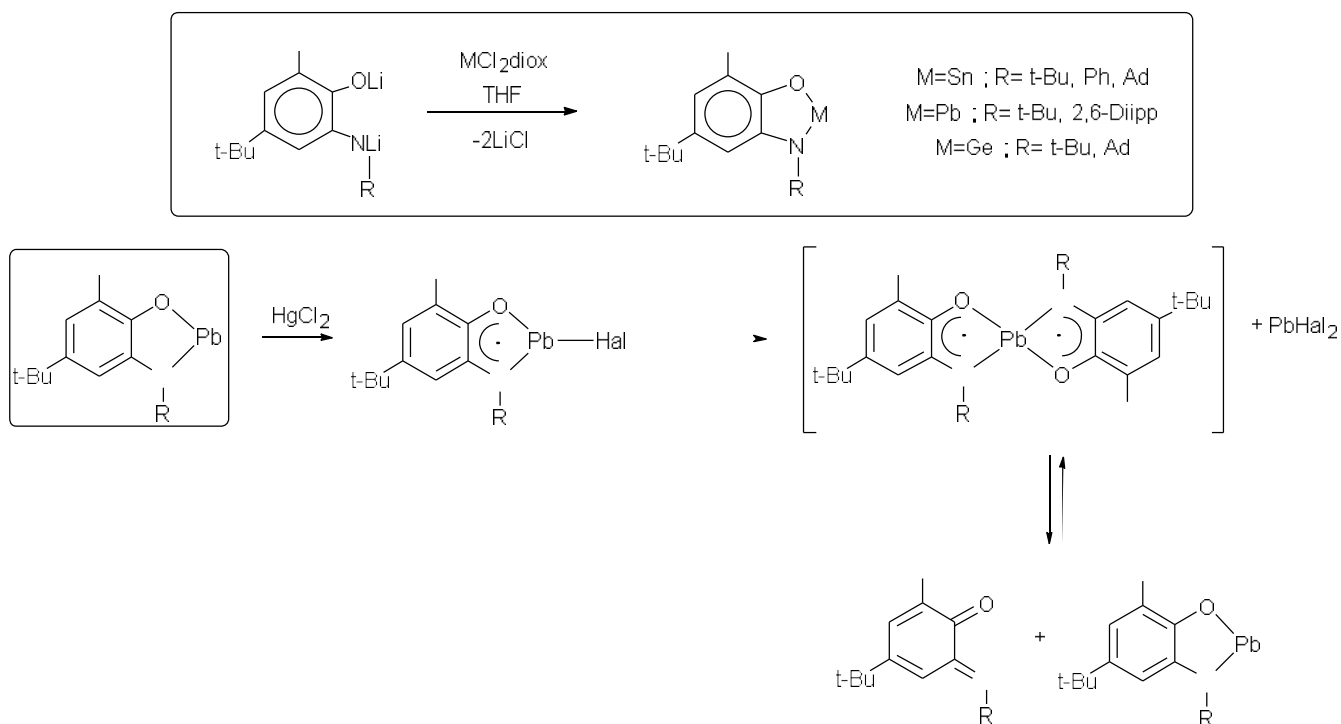
Цыс К.В., Чегерев М.Г., Пискунов А.В.

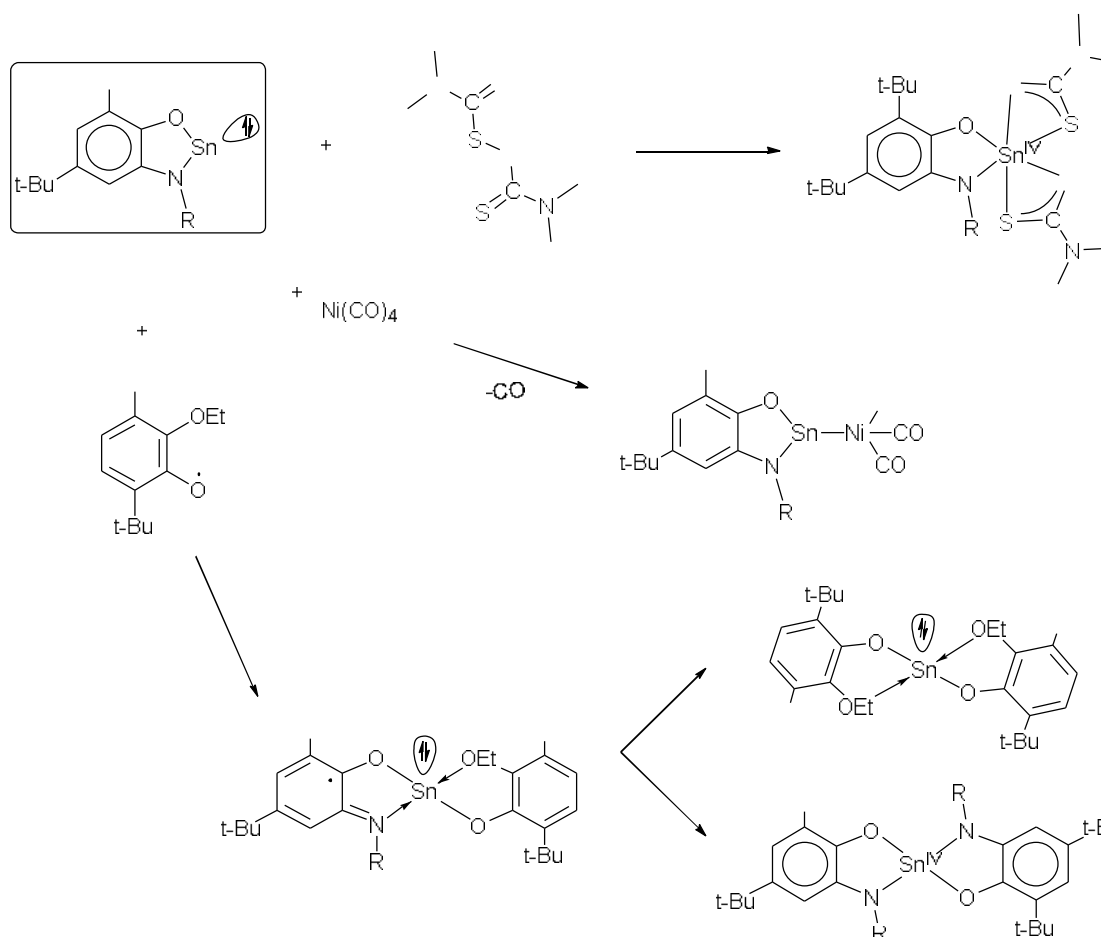
Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

kselenia22@gmail.com

Возрастающий интерес к химии N-гетероциклических карбенов и металлокомплексов на их основе обусловлен открытием в 1991 году первого стабильного карбена Ардуэнго III [1]. В настоящее время известно достаточно много стабильных станниленов, гермиленов и плюмбиленов на основе различных гетероциклов. N-замещенные о-аминофенолы, являющиеся редокс-активными лигандами, вследствие способности к постадийному окислению и восстановлению в координированном состоянии, могут расширить реакционную способность соединений низковалентных производных 14 группы.

В данной работе отработаны методики синтеза, изучено молекулярное строение, а также некоторые химические превращения гетероциклических станниленов и плюмбиленов на основе пространственно-затрудненных о-аминофенолов. Впервые были получены и структурно охарактеризованы низковалентные комплексы германия на основе O,N-хелатных лигандов.





O-амидофенолятные комплексы металлов главной подгруппы 14 группы демонстрируют множественную реакционную способность. Благодаря окислительно-восстановительным свойствам лиганда, металлены сохраняют степень окисления металла в реакциях со свободными радикалами. Помимо этого, за счет наличия вакантной p-орбитали и неподеленной электронной пары, низковалентный металл может выступать как в роли кислоты, так и основания Льюиса, а также вступать в реакции окислительного присоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-13-01428)

[1] Arduengo A. J. III, Harlow R.L., Kline M. A Stable Crystalline Carbene // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 361.

СШИВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ

Шайдулин Р.Р.^{1,2}, Голубенко Д.В.¹

¹ Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

carbanod@mail.ru

Ионообменные мембраны используют во многих электромембранных процессах, например, в электродиализе, в электродеионизации, в топливных элементах. Большая часть ионообменных мембран создаётся на базе функционализированных сополимеров стирола и дивинилбензола [1], в которых последний выступает в качестве сшивающего агента. Варьируя количество сшивки, введенной в мембрану, можно достичь необходимого соотношения таких важных транспортных мембранных характеристик как ионная проводимость и селективность. Изменения в электрохимических свойствах мембран при использовании сшивки объясняется изменением размера пор и степени набухания. Так как классическая ковалентная сшивка применима не ко всем видам мембран, актуальной задачей является поиск альтернативных способов контроля размера пор и степени набухания ионообменных материалов. Перспективным методом является внедрение в систему пор и каналов неорганических частиц [2], влияние которых на свойства мембран в некоторых случаях напоминает действие сшивающего агента [3]. Нашей целью являлось понять природу данной схожести, а также сравнить эффективность «неорганической» и традиционной сшивки.

По ранее разработанной методике [4] были синтезированы ионообменные мембраны методом УФ-активированной прививочной полимеризации стирола и дивинилбензола на полиметилпентеновую пленку. Методом *in situ* внутри пор несшитых мембран синтезированы наночастицы ZrO_2 . Увеличение селективности и уменьшение проводимости, наблюдаемое при внедрении частиц оксида циркония, коррелирует с уменьшением ионообменной ёмкости мембран в два раза. Таким образом, допант вытесняет воду из межпорового пространства и влияет тем самым на свойства мембраны в соответствии с теорией ограниченной эластичности пор [2]. Кроме этого, допант удерживает на себе до половины функциональных групп сульфированного полистирола (СП) внутри мембраны, за счет ионных связей между отрицательно заряженными сульфогруппами и положительно

заряженными частицами допанта. Такое ионное удерживание ограничивает как степень набухания, так и размер пор, и по влиянию на физико-химические свойства мембран похоже на традиционную сшивку.

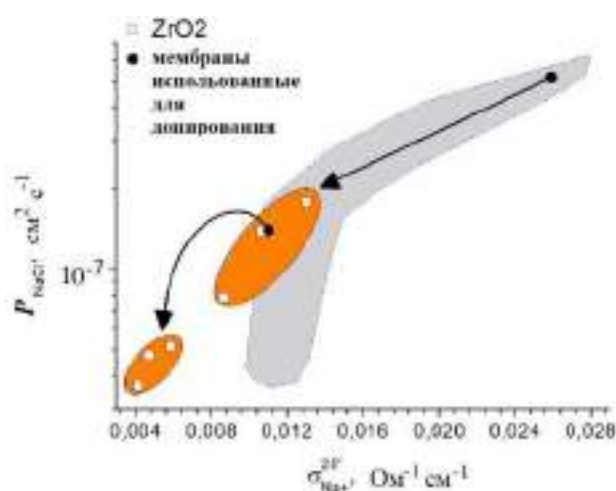


Рис. 1. Сравнение зависимости диффузионной проводимости (величины, обратной селективности) от ионной проводимости для мембран сшитых классической (серая зона) и «неорганической» сшивкой.

Мембраны с ZrO_2 проявляют себя хуже при малых содержаниях СП в исходной плёнке, поля значений P , σ не перекрываются, при схожих диффузионных проницаемостях проводимость значительно ниже. Однако при большом содержании СП эффективность «неорганической» и традиционной сшивки схожа о чём говорит перекрывание полей значений P , σ (Рис.1). Такую сшивку можно использовать для изготовления нерастворимых в воде мембран из растворимых полимеров, сшить которые традиционным методом невозможно, например высокосульфированный полиэфиркетон (sPEEK).

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

- [1] Sata T. Ion Exchange Membranes – The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [2] Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии – М.: Научный мир, 2013.
- [3] Юрова П.А., Караванова Ю.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование диффузионных свойств катионообменных мембран на основе МК-40, модифицированных оксидом церия// Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11 С. 1.
- [4] Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene// Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 572.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ ПЛЁНОК ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$, Cs^+ ; $X=I, Br$) ПРИ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА С *IN-SITU* СФОРМИРОВАННЫМИ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННЫМИ ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ СОСТАВА AX_n ($n=3-4$) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Белич Н.А., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики МГУ, ФНМ

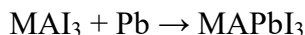
nicolaynin@gmail.com

Солнечные батареи на основе гибридных органо-неорганических перовскитов в настоящий момент являются одними из наиболее интенсивно развивающихся направлений альтернативной энергетики. В таких фотоэлементах в качестве поглотителя света выступают перовскиты состава ABX_3 , где, как правило, $A=CH_3NH_3^+$, $(NH_2)_2CH^+$; $B=Pb^{2+}$, Sn^{2+} ; $C=Cl^-$, Br^- , I^- . Особенности таких соединений являются высокое поглощение в видимой области спектра и эффективный транспорт носителей заряда, что позволило повысить эффективность перовскитных солнечных ячеек с 3.7% в 2009 до 22% в 2017 г. При этом потенциальная стоимость производства таких фотоэлементов гораздо ниже, чем у их аналогов по эффективности.

Однако, в настоящий момент особенности методов получения высококачественных плёнок перовскитов не позволяют создавать перовскитные модули большой площади с помощью экономически целесообразных промышленных подходов.

Таким образом, сегодня одним из ключевых вопросов в перовскитной фотовольтаике является разработка масштабируемых способов получения плёнок гибридных перовскитов для последующего создания перовскитных модулей большой площади. В данной работе предлагается новый подход к синтезу гибридных перовскитов, основанный на описанной в 2017 году реакции металлического свинца с реакционными полигалогенидными расплавами (РПР) [1]. Простейший РПР при комнатной температуре представляет собой жидкость состава

MAI₃ (MA= CH₃NH₃⁺), которая, после распределения по поверхности плёнки металлического свинца, реагирует с последним с образованием гибридного перовскита MAPbI₃ согласно реакции



При этом в рамках существующих методов нанесения тонких плёнок жидкостей контроль толщины наносимого на поверхность металлического Pb в значительной степени осложнён на больших площадях, что делает невозможным контроль стехиометрии реакции и, соответственно функциональных свойств конечных плёнок.

В настоящей работе решается проблема равномерного распределения РПП по поверхности металлического свинца путём его in-situ формирования на поверхности металлического свинца, что реализуется при обработке в парах I₂ бислойных эквимольных плёнок AI-Pb или при распылении растворов AI-I₂ в изопропиловом спирте на нагретые подложки. В рамках предложенных подходов были подобраны условия получения однофазных плёнок гибридных перовскитов составов MA_xFA_{1-x}PbI_yBr_{3-y} (x=0÷1, y=2÷3) толщиной 400-500 нм без сквозных отверстий с латеральным размером кристаллитов 0.2-2 мкм. Морфология и оптические свойства плёнок с различной предысторией получения были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и время-разрешённой люминесцентной спектроскопии. На основе полученных плёнок были собраны тестовые перовскитные солнечные ячейки, проведена первичная оптимизация условий синтеза для получения высокоэффективных устройств.

[1] *Petrov A.A. et al.* A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts // *Mater. Horiz.* 2017. Vol. 4, № 4. P. 625–632.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ, ОБРАЗОВАННЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИМИ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТРИСФТАЛОЦИАНИНАМИ ИТТРИЯ

*Бережной Г.С.^{1,2}, Синельщикова А.А.³, Долгушин Ф.М.⁴, Киракосян Г.А.^{2,3},
Мартынов А.Г.², Горбунова Ю.Г.^{2,3}, Цивадзе А.Ю.^{2,3}*

¹ Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева

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

³ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

⁴ Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

georgy.bereg.97@gmail.com

Введение краун-эфирных заместителей в молекулу фталоцианина позволяет использовать индуцированную катионами металлов супрамолекулярную сборку для получения мультикомпонентных ансамблей – перспективных компонентов новых оптоэлектронных и магнитных материалов с переключаемыми свойствами [1].

В данной работе взаимодействием тетра-15-краун-5-фталоцианина и $Y(acac)_3 \cdot nH_2O$ с бисфталоцианинатами $Y(Pc)_2$ или $La(Pc)_2$. Были синтезированы гетеролептические трехпалубные краунфталоцианинаты иттрия – **1a** и **2a** соответственно и изучены процессы супрамолекулярной сборки данных рецепторов с катионами калия (Рис.1) [2,3].

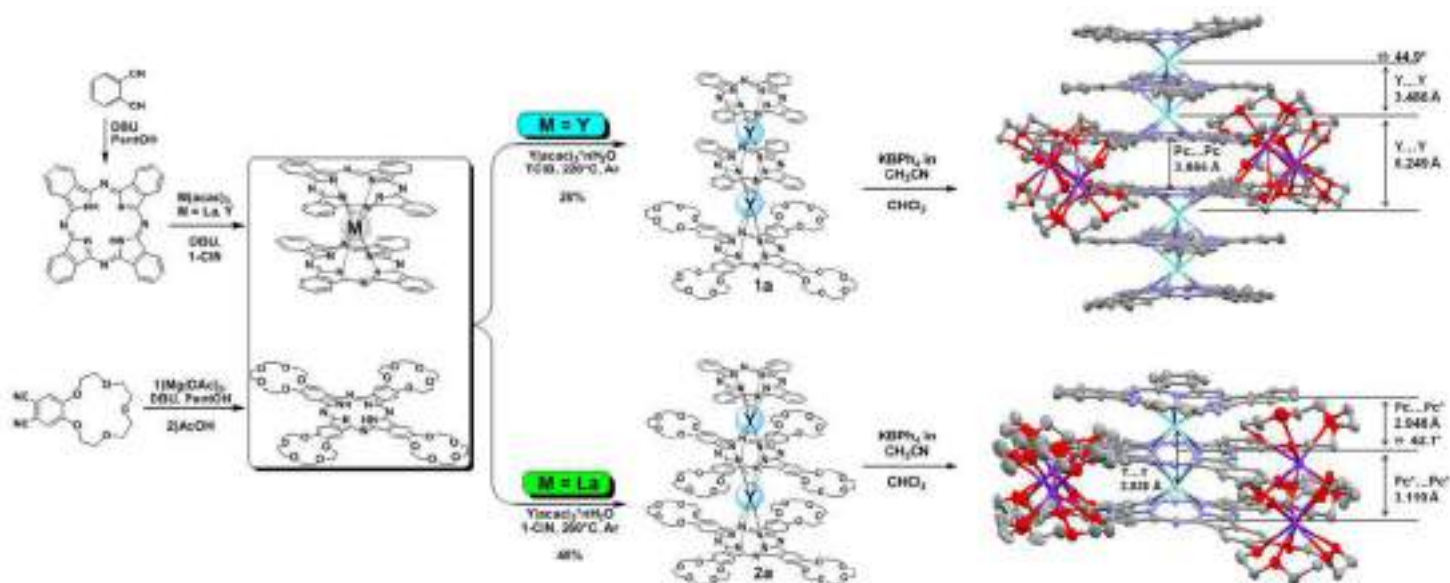


Рис. 1. Синтез гетеролептических трехпалубных краун-фталоцианинатов иттрия **1b** и **2b** и структуры супрамолекулярных ансамблей, полученных на их основе.

Взаимодействие рецепторов **1a** и **2a** с ацетатом калия (КОАс) в смеси хлороформа и метанола было изучено с использованием методов спектрофотометрического, ^1H -ЯМР-титрования и диффузионно-направленной спектроскопии ЯМР (DOSY). Было показано, что происходит образование супрамолекулярных ансамблей различного строения: образующийся **1b** в присутствии ионов K^+ комплекс представляет собой растворимый димер $[(\mathbf{1a})_2 \cdot 4\text{K}^+]$, в то время как в **2b**, предположительно, ионы калия встроены в полости между краун-эфирными макроциклами.

В условиях медленной диффузии раствора KBPh_4 в ацетонитриле в раствор комплексов **1a** и **2a** в хлороформе были получены монокристаллы супрамолекулярных ансамблей и проведено их рентгеноструктурное исследование. Это впервые позволило установить структуру супрамолекулярных ансамблей на основе сэндвичевых краун-замещенных фталоцианинов (Рис. 1). В составе ансамбля **1b** две молекулы комплекса **1a** связаны четырьмя катионами K^+ с краун-эфирными макроциклами. В случае структуры **2b**, образование супрамолекулярного димера не происходит, четыре катиона K^+ встраиваются в полости между краун-эфирными макроциклами, что приводит к развороту палуб комплекса с изменением координационного полиэдра иона иттрия с квадратно-антипризматического на квадратно-призматический.

Предполагается, что найденные закономерности управления супрамолекулярной сборкой краун-замещенных фталоцианинатов могут быть использованы для создания управляемых молекулярных магнитных и оптоэлектронных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-3867.2018.3.

[1] Gorbunova, Y. G.; Martynov, A. G.; Tsivadze, A. Y. Crown-Substituted Phthalocyanines: From Synthesis towards Materials. In *Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; World Scientific Publishing, 2012; Vol. 24, pp 271–388.

[2] Martynov, A. G.; Zubareva, O. V.; Gorbunova, Y. G.; Sakharov, S. G.; Nefedov, S. E.; Dolgushin, F. M.; Tsivadze, A. Y. Diphthalocyaninato-lanthanum as a New Phthalocyaninato-Dianion Donor for the Synthesis of Heteroleptic Triple-Decker Rare Earth Element Crown-Phthalocyaninato Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, No. 30, 4800–4807.

[3] Martynov, A. G.; Zubareva, O. V.; Gorbunova, Y. G.; Sakharov, S. G.; Tsivadze, A. Y. Synthesis, Spectral Properties and Supramolecular Dimerisation of Heteroleptic Triple-Decker Phthalocyaninato Complexes with One Outer Crown-Substituted Ligand. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362 (1), 11–18.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДПОДГОТОВКИ И СОСТАВА СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАН NAFION-M⁺ (M⁺ = Li⁺, Na⁺)

Воропаева Д.Ю.^{1,2}, Новикова С.А.¹

¹ Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

voropaeva-dd@yandex.ru

Разработка новых материалов для портативных источников энергии является одной из наиболее популярных задач современной химии. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее распространёнными портативными источниками энергии благодаря их высокой ёмкости. Однако производство ЛИА является дорогостоящим ввиду ограниченных запасов лития. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективными источниками энергии из-за схожих с ЛИА свойств и дешевизны [1]. Для улучшения характеристик ЛИА и НИА необходима одновременная разработка всех составляющих аккумулятора, в том числе и электролита. Важными характеристиками электролита являются высокая ионная и низкая электронная проводимость. Помимо этого, электролит должен обладать механической прочностью, электрохимической устойчивостью, быть инертным к другим составляющим электрохимической ячейки, а также стабильно работать в широком интервале рабочих температур. Главными недостатками широко используемых в настоящее время жидких электролитов являются: возможность утечки электролита, возможное разложение солей с образованием агрессивных продуктов, параллельный перенос катиона и аниона в процессе заряда/разряда, воспламеняемость, что делает работу аккумулятора небезопасным. Альтернативой жидким электролитам могут выступать, например, твердополимерные электролиты, содержащие ионогенные группы.

В данной работе были исследованы мембраны Nafion-117 в Li⁺ и Na⁺ формах с интеркалированными в поры смесями полярных апротонных растворителей, таких как этиленкарбонат-пропиленкарбонат (ЭК-ПК), этиленкарбонат-диметоксиэтан (ЭК-ДМЭ), этиленкарбонат-диметилацетамид (ЭК-ДМА), этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилацетамид (ЭК-ДЭК-ДМА) и пропиленкарбонат-диметилацетамид-тетрагидрофуран (ПК-ДМА-ТГФ).

Мембраны Nafion-117 фирмы DuPont были кондиционированы по стандартной методике [2], после чего помещены в 2М раствор NaCl или LiCl, где выдерживались в течение 48 ч при

постоянном перемешивании. После удаления Cl^- -ионов путём промывания деионизованной водой, мембраны сушили при 70°C под вакуумом в течение 12 ч, после чего помещали либо в метиловый спирт на ~ 24 ч, либо в герметично закрывающуюся ячейку, заполненную метиловым спиртом, и выдерживали 6 часов при температуре 60°C . Для удаления спирта из пор мембран их сушили под вакуумом при 70°C в течение 12 ч. Далее мембраны обозначены: без обработки: Nafion-, обработанные метиловым спиртом: Nafion-MeOH, термально обработанные метиловым спиртом: Nafion-therm. Для заполнения пор мембран смесями полярных апротонных растворителей они были помещены в сухой аргоновый бокс.

Методом импедансной спектроскопии была исследована ионная проводимость в интервале температур -20 - 50°C . Показано, что ионная проводимость увеличивается с увеличением степени сольватации (рис. 1). Наибольшей проводимостью при комнатной температуре отличаются термально обработанные мембраны, выдержанные в смеси ЭК-ДМА (6 и 4 мСм/см для мембран Nafion-therm-Li и Nafion-therm-Na, соответственно)

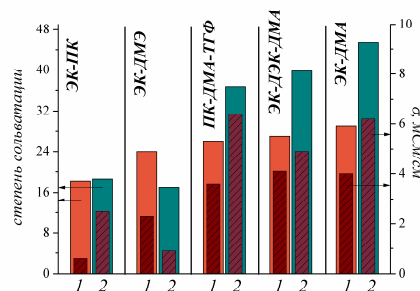


Рис. 1. Степень сольватации и проводимость для мембран Nafion-therm-Na (1) и Nafion-therm-Li (2) в зависимости от состава смесей растворителей

Методом ДСК была исследована термическая стабильность полученных образцов. Показано, что мембраны с интеркалированной смесью ПК-ДМА-ТГФ характеризуется постоянством фазового состава в широком интервале температур (вплоть до -100°C) и сохранением высоких значений проводимости при отрицательных температурах ($\sim 1\text{ мСм/см}$ при -20°C)

[1] Vignarooban K., Kushagra R., Elango A., Badami P., Mellander B.E., Xu X., Tucker T.G., Nam C., Kannan A.M. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. — Int. J. Hydrog. Energy, 2016, 41 (4): 2829-2846.

[2] Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties — J. Membr. Sci., 2002, 209:10

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРООРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)

Галстян А.А.^{1,2}, Шекунова Т.О.^{1,2}

¹ Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

ИОНХ РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

arsenag6@gmail.com

Кислые фосфаты церия (IV) на данный момент исследованы заметно в меньшей степени по сравнению с фосфатами церия (III), несмотря на то, что работы, посвященные изучению их состава и свойств, начали появляться еще в конце XIX века. Во многом это связано с тем, что получаемые методами мягкой химии кислые фосфаты церия зачастую представляют собой аморфные вещества. В то же время, такие соединения, а также получаемые из них кристаллические фосфаты церия, являются перспективными для использования в качестве ионных проводников, катализаторов, ионообменных материалов, и т.д. В связи с этим, исследования, направленные на изучение физико-химических характеристик подобных веществ, представляют собой заметный практический и фундаментальный интерес. Ранее в Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН было разработан метод получения аморфных церийсодержащих гелей и показано, что процесс их кристаллизации в условиях гидротермальной обработки в существенной степени определяется содержанием в реакционной смеси ортофосфорной кислоты.

Целью данной работы стало определение маршрутов гидротермальной кристаллизации ортофосфатов церия(IV) в зависимости от химического состава среды. Были поставлены следующие задачи: 1) синтез церийсодержащих фосфорнокислых гелей в средах с различным химическим составом (NH_4OH и HNO_3), 2) гидротермальная обработка полученных гелей при температуре 180°C в течение 24 ч; 3) анализ полученных продуктов методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

В ходе работы были синтезированы церийсодержащие фосфорнокислые растворы путем растворения нанокристаллического CeO_2 в горячей ортофосфорной кислоте, к которым потом добавляли деионизованную воду / 3 М раствор HNO_3 / 0.1, 0.5, 1, 2, 3 М раствор NH_4OH для получения гелей. Было обнаружено, что формирование геля при добавлении раствора азотной кислоты происходит в течение суток, а при добавлении воды и растворов аммиака - мгновенно. Выявлено, что микроструктура гелей, полученных в результате добавления воды

и азотной кислоты, является волокнистой, причем во втором случае волокна примерно в два раза толще и короче. Показано, что гидротермальная обработка церийсодержащих фосфорнокислых гелей приводит к формированию различных кристаллических фаз: $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (при использовании деионизованной воды и 3 М HNO_3), $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ (при использовании растворов NH_4OH с концентрациями 0.1–2 М), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (при использовании раствора NH_4OH с концентрацией 3 М). Выявлено, что микроструктура кристаллических продуктов также сильно зависит от концентрации раствора NH_4OH : фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ имеет пластинчатую микроструктуру, фаза $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ состоит из пирамидальных сочлененных агрегатов, в то время как фаза $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ состоит из мелких агрегатов без выраженной огранки.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ УФ-ОКИСЛЕННОГО ПОЛИМЕТИЛПЕНТЕНА И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Голубенко Д.В.¹, Шайдулин Р.Р.^{1,2}, Ярославцев А.Б.¹

¹ Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ РАН

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

golubenkodaniel@yandex.ru

Ионообменные мембраны представляют собой полиэлектролиты в форме тонких плёнок, которые используют во многих электромембранных процессах, например, электродиализ, электродеионизация, топливные элементы [1]. Формирование плёнки является одной из ключевых стадий в изготовлении мембран, которая во многом определяет стоимость конечного материала. Радиационно-прививочная полимеризация мономеров на уже готовые полимерные плёнки является перспективным методом получения мембран, позволяющим максимально упростить этап формирования формы [2]. Ранее нами было показано [3], что вместо рентгеновского излучения для активации плёнки можно использовать более доступное УФ-излучение. При этом необходимо облучать полимеры, которые поддаются УФ-окислению, например, полиметилпентен. В данной работе мы рассмотрим влияние доли полистирола и степени сшивки на ключевые транспортные свойства катионообменных мембран на основе сульфированного полистирола привитого на УФ-окисленный полиметилпентен.

Варьируя содержание фазы стирола в привитом сополимере от 23 до 53 масс. % и степени сшивки от 0 до 5 мол. % (доля дивинилбензола в добавленном стироле) можно изменять ионную проводимость и селективность в широком диапазоне значений (рис. 1). Чем меньше содержание фазы стирола и чем больше степень сшивки, тем выше селективность и ионное сопротивление мембран. Данная закономерность объясняется изменением степени набухания мембраны. Как известно, чем больше степень набухания полиэлектролита в мембране, тем выше её проводимость и тем ниже селективность. Таким образом, гидрофобный полиметилпентен и ковалентная сшивка полимерных цепей, ограничивая набухание сульфированного полистирола в воде, влияют на транспортные свойства материала.

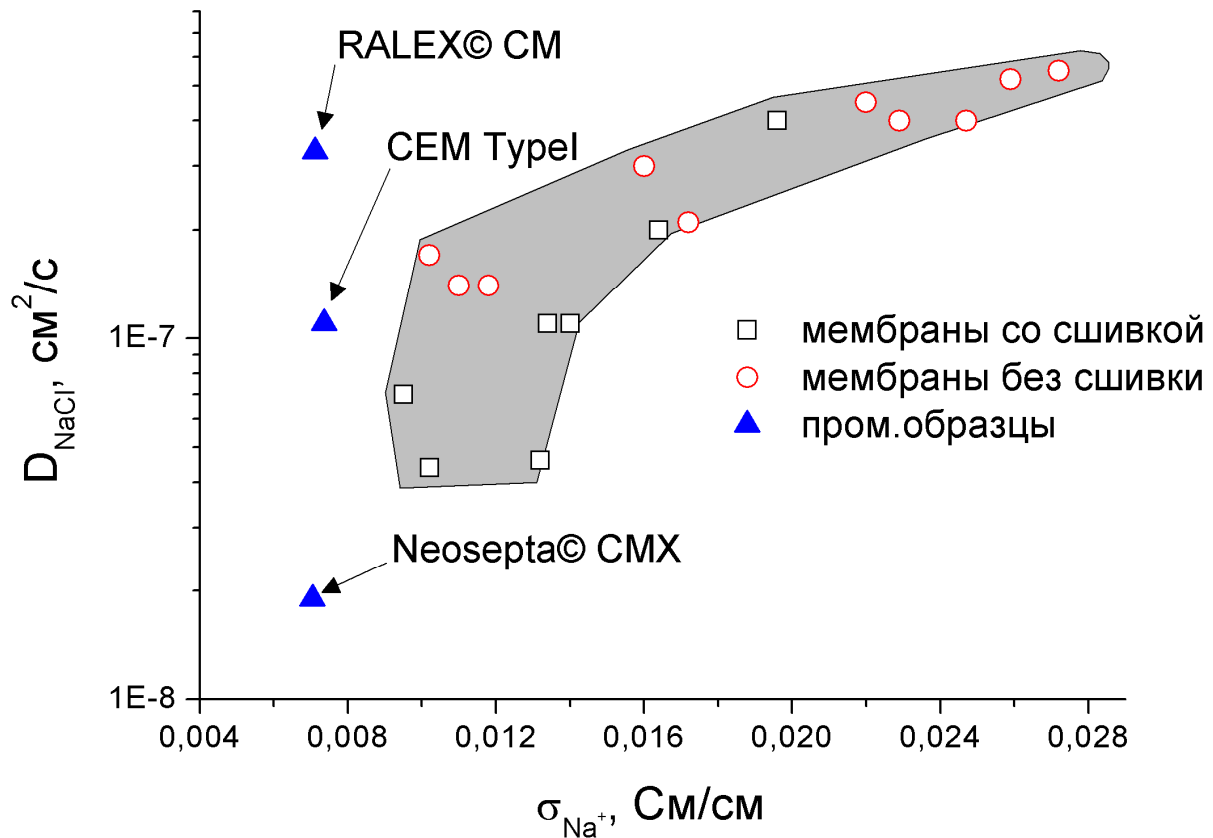


Рис. 1. Зависимость диффузионной проницаемости (характеристики селективности) от ионной проводимости для привитых мембран с различной степенью прививки и сшивки, а также промышленных образцов мембран

У полученных нами мембран при тех же значениях селективности значения ионной проводимости больше в 1,5-2 раза по сравнению с гетерогенной мембраной RALEX© CM и Fujifilm CEM Type I (рис.1). Однако достичь уровня селективности мембраны Neosepta CMX не удалось, что связано с большой степенью сшивки полистирола в этой мембране (около 20 мол.%.)

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

- [1] Sata T. Ion Exchange Membranes - Preparation, Characterization, Modification and Application, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [2] Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films// Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 499.
- [3] Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene// Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 572.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНЖЕНЕРИИ КОСТНОЙ ТКАНИ: КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОКТАКАЛЬЦИЕВЫЙ ФОСФАТ

Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Тетерина А.Ю., Баринев С.М., Комлев В.С.

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

naiv.syper@gmail.com

Увеличение продолжительности жизни населения планеты приводит к росту количества людей, подверженному заболеваниям опорно-двигательного аппарата. В связи с этим растет потребность в применении новых подходов в лечении и разработке материалов для медицинской практики. Такие заболевания, как остеопороз, остеосаркома, а также различные виды травм приводят к образованию обширных послеоперационных дефектов. Для реконструкции таких дефектов, которая впоследствии приводила бы их замещению новообразованной костной тканью, актуальным является создание биорезорбируемых, то есть подверженных растворению с помощью клеток организма, материалов на основе фосфатов кальция, которые по своему минералогическому составу близки к естественной костной ткани. Выбор фосфатов кальция для применения в ортопедии и травматологии обусловлен их уникальными свойствами: эти материалы являются биосовместимыми (то есть не вызывают отрицательных иммунных реакций, а продукты их метаболизма нетоксичны для человека), а также биорезорбируемыми (в той или иной степени, в зависимости от фазового состава и микроструктуры) [1-2].

Наиболее близкий к естественной костной ткани фосфат кальция – гидроксипатит (ГА) обладает наименьшей растворимостью в водных средах среди ортофосфатов кальция [3], и соответственно, низкой скоростью биорезорбции в организме. В связи с этим одним из направлений создания биорезорбируемых материалов является получение бифазных или композиционных материалов на основе ГА и более растворимой фазы. Значительные успехи были достигнуты при создании керамических бифазных композиционных материалов (БКМ) на основе ГА и β -трехкальциевого фосфата (β -ТКФ). Такие материалы можно получить термической обработкой аморфного гидроксипатита при 950 °С, полученного методом осаждения [4]. Для получения заданных соотношений компонентов с высоким уровнем сходимости и контроля состава материала, БКМ можно получать механическим смешением заранее синтезированных исходных компонентов в среде этанола в планетарной мельнице [5]. Альтернативный подход был предложен авторами при создании композиционных материалов,

содержащих в качестве второй фазы резорбируемый кальций-содержащий компонент – карбонат кальция (КК). По мере увеличения содержания КК растворимость материалов возрастала [6]. Было показано, что в процессе синтеза формируется карбонат - замещенный гидроксиапатит [7], который обладает большей, по сравнению с чистым ГА растворимостью. Таким образом, предполагается достичь отсутствия эффекта избирательной биорезорбции, когда фазы со значительной разницей в растворимости не способны одновременно биорезорбироваться. Новым подходом в создании фосфатно-кальциевых матриц является разработка керамических материалов на основе октакальциевого фосфата (ОКФ). ОКФ является прекурсором биологического апатита, который участвует в ранней стадии минерализации, т.е. являются центром кристаллизации в кости и зубной эмали с последующим формированием осажденного ГА и далее в ГА с высокой степенью кристалличности. Было показано, что ОКФ является биорезорбируемым и остеоиндуктивным материалом.

Авторы выражают благодарность гранту РФФИ 18-03-00429 -а.

- [1] Баринов С.М., Комлев В.С. Опыт создания материалов на основе фосфатов кальция для замещения и восстановления костных тканей // Изв. ВУЗов. 2013. Т.56, №12/3. С.8-13.
- [2] Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate bioceramics //Ceram. Int. 2015. Т. 41. №. 10. С.
- [3] Bohner M. Physical and chemical aspects of calcium phosphates used in spinal surgery // EUR SPINE J. 2001. Т. 10.№. 2. С. S114-S121.
- [4] Yamada S., Heymann D., Bouler J.-M., Daculsi G. Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramics with different hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios // Biomat. – 1997. – V.18, I.15. – P.1037-1041.
- [5] Кубарев О. Л., Баринов С. М., Фадеева И. В., Комлев В. С. Пористые керамические гранулы на основе гидроксиапатита и трикальцийфосфата для клеточных технологий реконструкции костных тканей. // Перспективные материалы. 2005.№. 2.С. 34-38.
- [6] Смирнов В. В., Гольдберг М. А., Шворнева Л. И., Фадеева И. В., Шibaева Т. В., Баринов С. М. Синтез композиционных биоматериалов в системе гидроксиапатит кальцит. // ДАН. – 2010. – Т. 432. – №. 2. – С. 199-202.
- [7] Гольдберг М. А., Смирнов В. В., Куцев С. В., Шibaева Т. В., Шворнева Л. И., Сергеева Н. С., Свиридова И. К., Баринов, С. М. Композиционные керамические материалы системы гидроксиапатит карбонат кальция. //Неорганические материалы. 2010.Т. 46. №. 11.С. 1397-1402.
- [8] Гурин А. Н., Комлев В. С., Фадеева И. В., Баринов С. М. Октакальций фосфат—прекурсор биологической минерализации, перспективный остеопластический материал. //Стоматология. – 2010. – Т. 89. – №. 4. – С. 65-72.

УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Гордеева Е.О.¹, Росляков И.В.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФНМ

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

elenagordeeva_fnm@mail.ru

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов нанометрового размера, которые располагаются по нормали к подложке, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив. Необходимо отметить, что вышеуказанная морфология наблюдается лишь для пористых пленок с определенными параметрами структуры (расстояние между пораи – D_{int} , диаметр пор, пористость), формируемых в узком интервале условий анодного окисления. Это значительно ограничивает практическое использование АОА, в частности, в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, а также при создании одномерных фотонных кристаллов.

Целью настоящей работы является поиск закономерностей формирования АОА в порообразующих электролитах для разработки воспроизводимого способа контроля морфологии материала и формирования упорядоченных пористых структур в широком интервале условий анодного окисления.

В первой части работы методом линейной вольтамперометрии изучена природа лимитирующей стадии анодного окисления алюминия на примере 0,3 М раствора щавелевой кислоты. На зависимости плотности тока (j) от напряжения анодирования (U) при малых напряжениях наблюдается плато (скорость анодного окисления ограничивается химическими/электрохимическими процессами на границе раздела металл/оксид – *режим I*) с последующим резким ростом, проходом через максимум и выходом на стационарное значение (скорость анодного окисления ограничивается массопереносом в каналах АОА – *режим II*). Согласно данным растровой электронной микроскопии анодирование в указанных режимах характеризуется планарным фронтом роста системы пор, что является необходимым условием для формирования пористой структуры с малым количеством ветвящихся каналов и их гексагональной упаковкой в плоскости образца. Оксидные пленки, выращенные в смешанном

режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов.

Во второй части работы найденные закономерности были использованы для целенаправленного выбора диапазона напряжений анодирования на основании данных линейной вольтамперометрии для формирования упорядоченных пористых структур в растворах серной и селеновой кислот:

- Для 0,3 М серной кислоты в дополнении к известным условиям упорядочения ($U = 25$ В, $D_{int} = 65$ нм – режим I) показано формирование гексагональной упаковки каналов в диапазоне напряжений от 40 до 60 В с $D_{int} = 75 \div 110$ нм (режим II).
- Для 2 М серной кислоты показана возможность формирования упорядоченных пористых структур с $D_{int} = 50 \div 60$ нм в диапазоне напряжений от 20 до 22 В (режим I), а также с $D_{int} = 70 \div 110$ нм в диапазоне напряжений от 40 до 60 В (режим II).
- Для 0,3 М селеновой кислоты упорядочение системы пор наблюдается при напряжениях около 50 В, $D_{int} \sim 105$ нм (режим I), а также в диапазоне напряжений от 60 до 100 В, $D_{int} = 115 \div 170$ нм (режим II).

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛНИКЕЛЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

Григорьева М.О., Тихонова О.Г., Шаповалов С.С., Пасынский А.А.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОНХ РАН

grimari2006@yandex.ru

Гетероциклические карбены являются сильными σ -донорами, и слабыми π -акцепторами, что позволяет их использовать в качестве лигандов в химии элементарных соединений. [1]. Удобным способом введения таких лигандов является реакция декарбоксилирования диметилимидазолий-2-карбоксилата в присутствии комплексов переходных металлов [2]. Мономерный комплекс $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)S^nPr$ (**I**), который был получен в реакции димера $((C_5H_5)Ni(\mu-S^nPr))_2$ (**II**) с карбоксилатом диметилимидазолия, быстро окисляется с образованием сульфонового комплекса $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)S(O)_2^nPr$ (**III**). Длины связей Ni-S и Ni-C составляют по данным РСА 2.1319(5) и 1.885(2) Å, соответственно (Схема 1). Эти значения меньше суммы ковалентных радиусов, которые составляют 2.29 и 1.97 Å, соответственно [3].

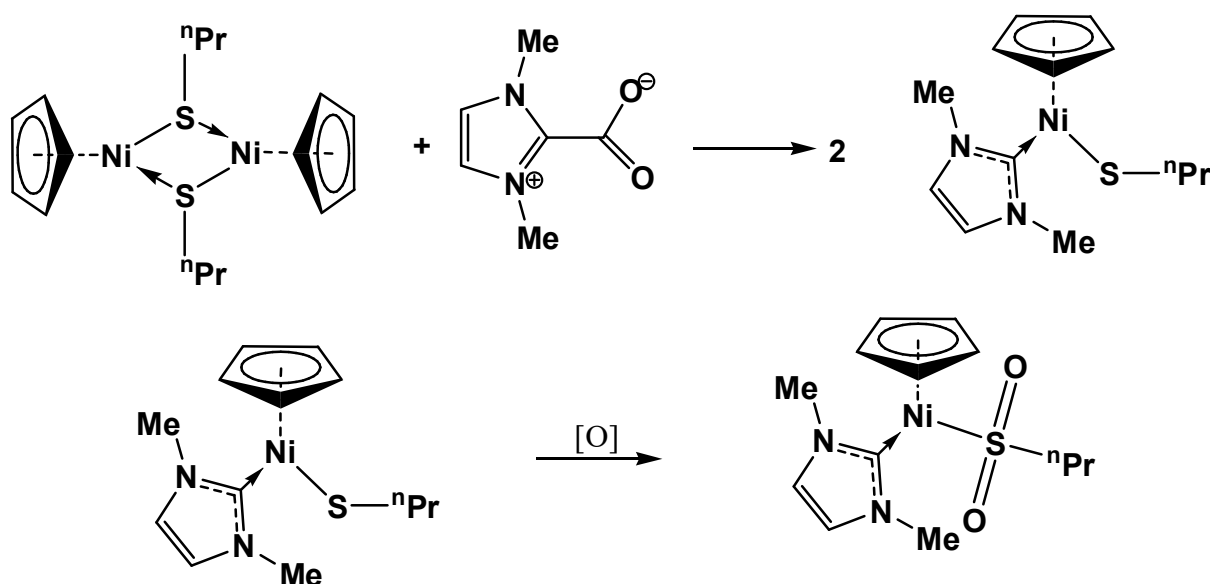


Схема 1. Образование с карбеновым и фосфиновым комплексами железа (II).

Комплекс **I** реагирует с аддуктом $W(CO)_5(ТГФ)$ с образованием гетерометаллического соединения $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)S^nPrW(CO)_5$ (**IV**), длины связей Ni-S и W-S в котором по данным

РСА составляют 2.1933(7) и 2.5797(7) Å, соответственно. Связь Ni-C с карбеновым лигандом изменилась незначительно по сравнению с сульфоновым комплексом II и составляет 1.882(3) Å. Сумма ковалентных радиусов W-S Ni-C составляет 2.86 и 1.97 Å [3].

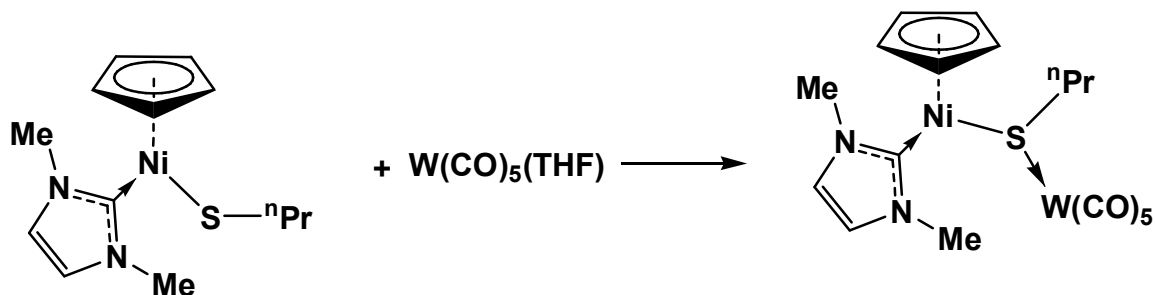


Схема 2. Получение комплекса $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)S^nPrW(CO)_5$

- [1] Garrison J. C., Youngs W. J. Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application - Chem. Rev., 2005, 105, pp. 3978-4008
- [2] 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 Applications – J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, pp. 12834-12846
- [3] Cordero B., Gomez, V., Platero-Prats A. E. et al. Covalent radii revisited – Dalton Trans., 2008, 21, pp. 2832–2838.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

*Ежов А.В.*¹, *Вяльба Ф.Ю.*¹, *Сидорова Э.П.*¹, *Жданова К.А.*¹, *Жданов А.П.*², *Мионов А.Ф.*¹,
Жижин К.Ю.^{1,2}, *Брагина Н.А.*¹

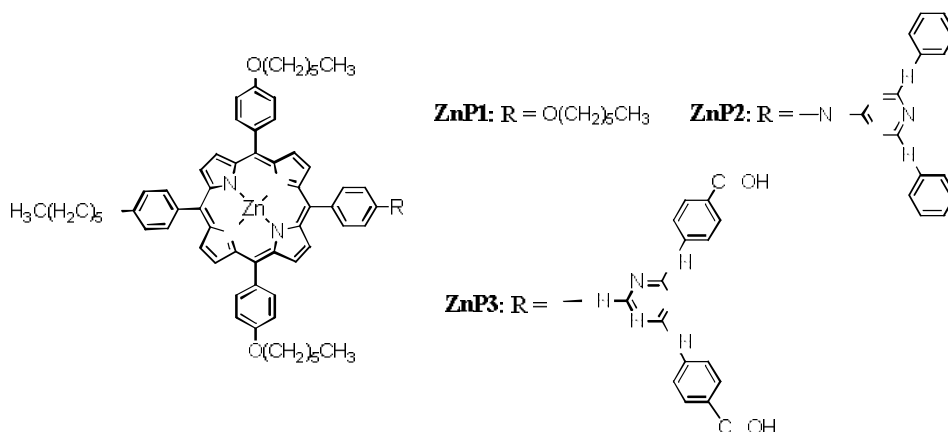
¹ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

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

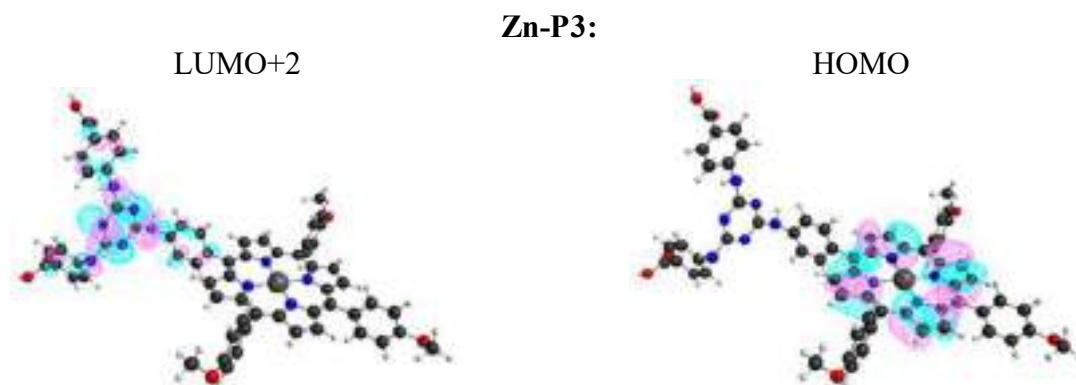
Энергия, как один из самых ценных ресурсов в мире, является неотъемлемым компонентом всей человеческой деятельности и социально-экономического развития. По сравнению с традиционными энергетическими ресурсами солнечная энергия является одной из важнейших областей устойчивого развития. Среди различных типов солнечных элементов сенсibilизированные красителем солнечные ячейки (DSSC) могут быть отнесены к третьему поколению солнечных ячеек, к группе тонкослойных устройств. Они обладают рядом преимуществ, в частности, простотой изготовления, а при решении ряда технологических проблем и конкурентоспособным соотношением цена/эффективность.

В качестве светособирающего красителя в DSSC используют различные хромофоры [1]. Среди них металлокомплексы порфиринов занимают одно из лидирующих положений. Так, с использованием цинковых металлокомплексов удалось достичь эффективности ячейки 13% [2]. Тем не менее, с целью дальнейшего повышения эффективности фотопреобразования остается актуальной задачей молекулярный дизайн новых сенсibilизаторов.

В данной работе синтезированы три различных типа структур порфиринов цинка: симметричный тетраарилзамещенный порфириноват цинка (**Zn-P1**), несимметричные (типа А₃В) с введением донорных (**Zn-P2**) или акцепторных (**Zn-P3**) заместителей через 1,3,5-триазиновый фрагмент.



Для полученных красителей проведена оптимизация геометрии и визуализация распределения электронной плотности с помощью расчетных методов, основанных на теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP/6-31G(d) [3,4]. Установлено, что более оптимальным расположением граничных молекулярных орбиталей обладает соединение **Zn-P3**, содержащее якорные карбоксильные группы. Для данного соединения наблюдалась локализация электронной плотности вблизи якорных групп на орбиталях LUMO+2 и LUMO+3, в то время как электронная плотность орбиталей HOMO – HOMO-3 удалена от акцепторного фрагмента.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Университетский» (НИЧ-39).

- [1] A.V. Ezhov., K.A. Zhdanova, N.A. Bragina, A.F. Mironov. Approaches to Improve Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells // *Macroheterocycles*. – 2016. Vol. 9, No. 4. – P.337–352.
- [2] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin K., Grätzel M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers // *Nature Chemistry*. – 2014. – Vol. 6. – P. 242–247.
- [3] Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys Rev A Gen Phys*. – 1988. – Vol. 38, No. 6. – P. 3098–3100.
- [4] Lee C., Yang W., Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys Rev B Condens Matter*. – 1988. – Vol. 37, No. 2. – P. 785–789.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И КАТАЛИЗА

Загайнов И.В.

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

igorscience@gmail.com

В контексте значительного интереса к энергоэффективным технологиям и защиты окружающей среды материалы на основе наноструктурированного диоксида церия являются перспективными для решения существующих проблем. Преимущество таких материалов связано с тем, что CeO_2 обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность и электропроводность (а, как правило, эти данные для CeO_2 коррелируют между собой для объяснений зависимостей). Таким образом, для реализации эффективного процесса необходима кристаллическая структура с достаточно высокой концентрацией точечных дефектов кислорода, а повысить величину OSC и количество дефектов возможно посредством допирования диоксида церия различными оксидами.

Серия твердых растворов $\text{Gd}_x\text{Bi}_{0.2-x}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ получена методом соосаждения с одновременной ультразвуковой обработкой из кислых водных растворов солей церия, гадолиния и висмута с последующим прокаливанием при температуре 500°C [1-2]. Проведена характеристика синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру типа флюорита, при этом средний размер частиц составлял 15 нм, а для образца, полученного через промежуточные ацетилацетонатные комплексы [3] – 8 нм. Образцы имели мезопористую структуру с диаметром пор 2-5 нм. Данные системы были испытаны в качестве катализаторов в реакции окисления CO в модельной газовой смеси проточным методом, а также в качестве электролита для СТ-ТОТЭ. Наиболее высокая каталитическая активность, а также электропроводность характерна для системы $\text{Gd}_{0.05}\text{Bi}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$, полученной через промежуточный ацетилацетонатный комплекс, поэтому данный образец может быть использован в качестве катализатора и носителя катализатора для последующего нанесения активной фазы, а также возможного электролита СТ-ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-73-10331.

- [1] *Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Konovalov A.A., Antonova O.S.* Perspective ceria-based solid solutions $Gd_xBi_{0.2-x}Ce_{0.8}O_2$ // *Mater. Lett.* 2017. V. 203. P. 9-12.
- [2] *Zagaynov I.V.* Gd-Bi-Ce-O materials as catalysts in CO oxidation // *Appl. Nanosci.* 2017. V. 7. P. 871-874.
- [3] *Zagaynov I.V., Konovalov A.A.* Influence of acetylaceton on mesoporous structure and catalytic activity of ceria-based solid solution // *J. Porous Mat.* 2017. V. 24. P. 1247-1251.

РАСЧЕТ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ПЕРЕХОДА ДЛЯ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Калинина И.С.¹, Безруков Д.С.^{1,2}, Бучаченко А.А.¹

¹ Сколковский институт науки и технологий

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

isenilova@gmail.com

Матрично-изолированные системы помогают в изучении свойств внедренных в них индивидуальных атомов или молекул [1]. Метод DIM может быть использован для теоретического моделирования таких систем с целью объяснить результаты эксперимента. Однако доступных экспериментальных данных для теоретического моделирования часто не хватает. Отсюда возникают задачи теоретического приближения недостающих данных имеющимися для построения конкретной теоретической модели. В данной работе предложен способ расчета дипольных моментов электронного перехода для ¹P атомов, внедренных в матрично-изолированные системы.

Входными параметрами для данной задачи являются матричные элементы $\langle i | d_j | y_{00} \rangle$ в декартовом базисе в молекулярной системе координат, где d_j – оператор дипольного момента электронного перехода, i, j – элементы множества $\{x, y, z\}$, а y_{00} – начальное состояние. Поскольку матрично-изолированная система разбивается на множество по-разному ориентированных в пространстве атомных пар, необходимо получить матричные элементы в лабораторной системе координат в том же базисе. Повернутые матричные элементы могут быть представлены как линейные комбинации исходных с коэффициентами $g_{jk}^{ij}(\varphi, \theta, \chi)$, зависящими от углов Эйлера.

Для перехода из молекулярной системы координат в лабораторную используя углы φ, θ, χ , необходимо повернуть все компоненты исходных матричных элементов. Для аппроксимации операторов дипольного момента перехода d_j достаточно взять j как первый элемент из их разложения в ряд. Предлагается выполнять поворот после перехода из базиса $\{x, y, z\}$ в базис $\{y_{10}, y_{11}, y_{1-1}\}$ сферических гармоник.

Согласно [2], все элементы множества $\{x, y, z\}$ могут быть представлены как линейные комбинации сферических гармоник с коэффициентами, зависящими только от радиус-вектора. Исходя из [2], каждая сферическая гармоническая функция, входящая в состав получившихся выражений, может быть повернута с помощью функций Вигнера $d_{lm}(-\varphi, -\theta, -\chi)$, где углы

Эйлера взяты с противоположными знаками. Первая компонента матричного элемента также представляется в виде линейной комбинации сферических гармоник, сопрягается согласно равенствам $y_{10}^* = y_{10}$, $y_{11}^* = -y_{1-1}$, $y_{1-1}^* = -y_{11}$, а поворачивается через $d_{lm}(\varphi, \theta, \chi)$, функции Вигнера с исходными аргументами. Последняя компонента y_{10} матричного элемента инвариантна относительно поворота. Подставляя получившиеся выражения для каждой из трех компонент и используя свойство линейности матричных элементов, можно получить выражение для матричных элементов в лабораторной системе координат через сферические функции $\{y_{10}, y_{11}, y_{1-1}\}$. После обратного линейного преобразования базисов матричные элементы представляются в требуемом декартовом базисе $\{x, y, z\}$.

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

[1] *Krems R. V., Buchachenko* // J. Phys. B, 33(2000) 4551-4564.

[2] *Зар Р.* Теория углового момента: О пространственных эффектах в физике и химии. — М.: Мир, 1993.

СОКРИСТАЛЛЫ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir(III) И ПОЛИИОДИДОВ КАК МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ "КРАСИТЕЛЬ-МЕДИАТОР" В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Калле П., Беззубов С.И.

Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

p10051997@yandex.ru

Один из эффективных способов конверсии солнечной энергии в электричество основан на использовании солнечных элементов, сенсibilизированных красителем (DSSC). Для разработки стабильных и эффективных солнечных ячеек необходимо понимание механизмов взаимодействия основных компонентов, в частности, фотосенсibilизирующего красителя и медиатора. Создание адекватной модели системы «краситель-медиатор» в растворе достаточно трудно из-за высокой подвижности частиц в жидкой среде. Получить более достоверную информацию позволяет рентгеноструктурный анализ при рассмотрении в качестве модельной системы сокристаллов красителя и медиатора, так как в кристаллах сохраняется сущность происходящих процессов, а за счет плотной упаковки в кристаллах электронный перенос существенно облегчается.

Методом РСА была исследована серия сокристаллов катионных иридиевых комплексов с 1-фенил-2-арилбензимидазолами и полииодидами. Комплексы с 4,4-дикарбокси-2,2-бипиридином в качестве якорного лиганда формируют структуру сокристалла за счет прочных водородных связей между карбоксильными группами, так что триодид-анионы вынужденно занимают пустоты в упаковке (рис. 1).

Замена якорного лиганда на дипиридофеназин приводит к образованию бесконечных цепочек из полииодидов (рис. 2), которые

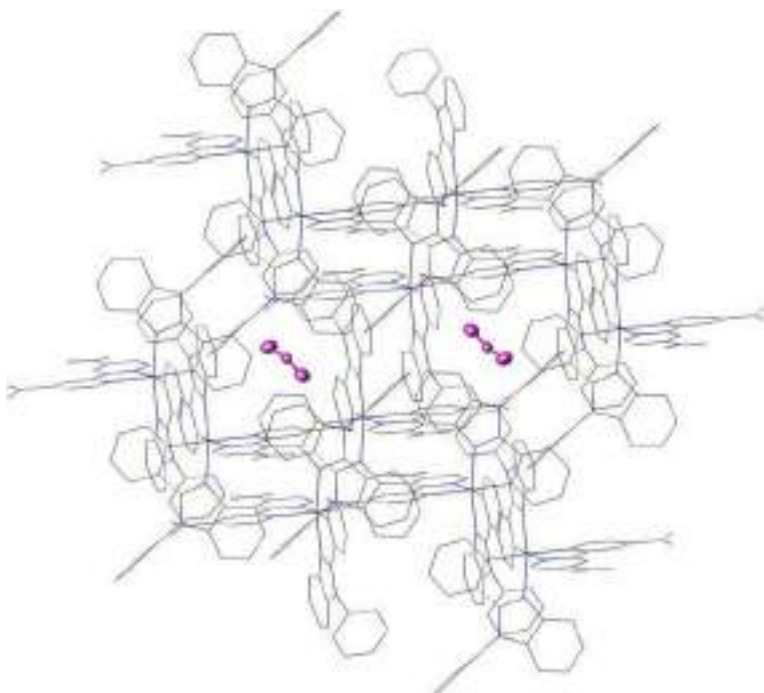


Рисунок 1

организуют молекулы красителя вокруг себя благодаря взаимодействиям с π -системой красителя или галогенным контактам с хлорсодержащими бензимидазольными лигандами. Предполагается, что перенос заряда в ячейке происходит по цепочкам из иода путем образования и разрыва химических связей.

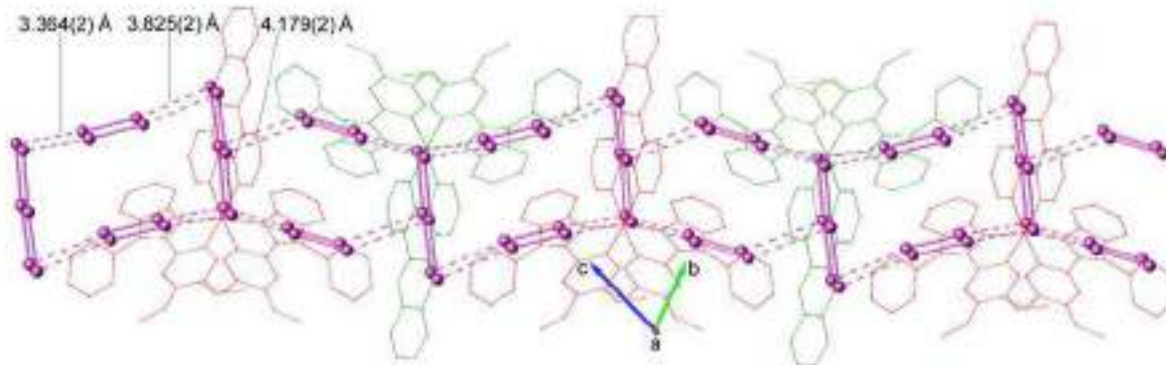


Рисунок 2

Сокристаллы с бесконечными цепями из полииодидов, возможно обладающими свойствами проводимости, наиболее точно моделируют поведение красителя и медиатора и могут быть использованы для дальнейших исследований.

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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВКЛАДОВ В ЭНЕРГИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ

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

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

² Сколковский институт науки и технологий

mr.kamorzin@yandex.ru

Наличие заряженной частицы в структуре кристаллов инертных газов резко меняет характер поведения системы. Если в случае чистых кристаллов или наличия незаряженных частиц в их структуре реализуется преимущественно дисперсионное взаимодействие, то наличие иона, а, следовательно, и электрического поля, приводит к поляризации атомов Rg (Rg = Ne, Ar, Kr, Xe) и проявлению индукционного и диполь-дипольного взаимодействия. Как показано в работах [1,2], посвящённым системам типа $X^{m+}Rg_n$, учёт данных вкладов в полную энергию кластера меняет не только численные её значения, но и иногда приводит к качественно неверным результатам в ходе процедуры нахождения глобальных минимумов потенциальной энергии, то есть получению неверных геометрических параметров кластеров, как в случае малых систем, так и в случае первых координационных сфер в больших кластерах, что имеет существенное значение для последующего моделирования спектральных характеристик данного рода систем.

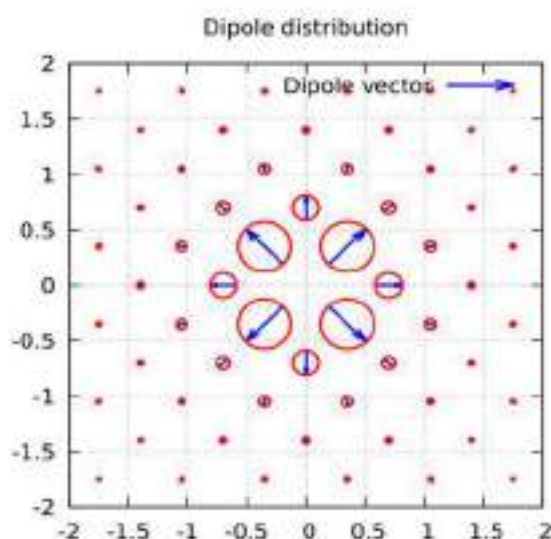


Рисунок 1: Пример распределения дипольных моментов на атомах Rg

В настоящей работе проводится анализ предложенных в литературе моделей описания заряженных частиц в кристаллах инертных газов с двух точек зрения: во-первых, исследуются технические аспекты моделей на примерах модельных систем типа Rg^+Rg_n , во-вторых, апробация этих методов на реальных системах, например, $Ba^{+2+}Xe_n$, $Eu^{+/-}Ar_n$. Первая из этих систем представляет интерес для интерпретации эксперимента по детектированию нейтрино EXO-200 [3,4]; интерес к изучению второй связан с наличием у неё аномально низких значений сродства к электрону. Показаны сравнительные характеристики моделей разных уровней как с точки зрения результатов моделирования, так и вычислительных затрат. Приводятся результаты вычислений энергии и оптимальных геометрий новых систем с использованием в качестве двухчастичных вкладов в энергию рассчитанных неэмпирических парных потенциалов $X^{m+}Rg$. Обсуждается найденная в ходе работы особенность модели с учётом электростатических поправок, связанная с аномальными значениями напряжённостей электрического поля, создаваемого заряженной частицей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-13-01466.

- [1] *M.Ben El Hadj Rhouma, F.Calvo, F.Spiegelman* Solvation of Na^+ in Argon Clusters // J.Phys.Chem A, 110, P.5010-5016(2006)
- [2] *K.Abdessalem, H.Habli, H.Ghalla, S.J.Yaghmour, F.Calvo, B.Oujia* Many-body effects on the structures and stability of $Ba^{2+}Xe_n$ ($n=1-39,54$) clusters // J.Chem.Phys 141, 154308(2014)
- [3] *M. Auger et al. (EXO Collaboration)* Search for Neutrinoless Double-Beta Decay in ^{136}Xe with EXO-200, Phys. Rev. Lett. **109**, 032505(2012)
- [4] *B. Mong et al. (EXO Collaboration)* Spectroscopy of Ba and Ba^+ deposits in solid xenon for barium tagging in nEXO, Phys. Rev. A 91, 022505(2015)

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ (M-Ba, Sr, Ca)

*Карлова Л.О.*¹, *Жук Н.А.*¹, *Чежина Н.В.*², *Макеев Б.М.*³, *Безносиков Д.С.*¹

¹ Сыктывкарский государственный университет

² Санкт-Петербургский государственный университет

³ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

larisa.karlowa@yandex.ru

Неиссякаемый интерес исследователей к сложным висмутсодержащим оксидам со слоистой перовскитоподобной структурой, так называемых фаз Ауривиллиуса, обусловлен обнаружением у данного типа соединений сегнетоэлектрических и кислородпроводящих свойств [1,2]. Фазы Ауривиллиуса характеризуются высокими температурами Кюри, низкими темпами деградации остаточной поляризации и пьезоэлектрических свойств, низкой диэлектрической проницаемостью, что обуславливает их применение в качестве компонентов композитных пленочных систем для устройств обработки и долговременного хранения информации (FRAM), а также изготовление на их основе пьезо- и пироэлектрических преобразователей. В кристаллической структуре фаз Ауривиллиуса, описываемой общей формулой $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$, чередуются флюоритоподобные $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и перовскитоподобные $[\text{A}_{m-1}\text{V}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ слои, в которых катионные позиции А с кубооктаэдрическим окружением занимают ионы большого радиуса (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ln^{3+}), а в октаэдрических позициях В размещаются высокозарядные катионы с малым радиусом (Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+}). Параметр m соответствует количеству слоев $[\text{A}_{m-1}\text{V}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ в перовскитоподобном блоке.

Проведенные ранее исследования магнитного разбавления в железосодержащих твердых растворах ниобатов висмута $\text{Bi}_2\text{BaNb}_2\text{O}_9$ ($m=2$) и $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($m=1.5$) показали, что атомы железа (III) склонны к агрегации с образованием высококонуклеарных кластеров преимущественно с антиферромагнитным типом косвенного обмена. В данной работе представлены результаты исследования методом магнитного разбавления влияния природы диамагнитных заместителей на характер межатомных взаимодействий атомов железа в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ (M – Ba, Sr, Ca).

Синтез твердых растворов проведен стандартным керамическим методом из оксидов висмута (III), ниобия (V) и железа (III) квалификации “ос.ч.” при температуре 750 °С и 1100 °С. Фазовый состав исследуемых препаратов контролировали методом электронной

сканирующей микроскопии (электронный сканирующий микроскоп Tescan MIRA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450) и рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), параметры элементарной ячейки твердых растворов рассчитаны с использованием пакета программ CSD. Количественное определение содержания железа в образцах твердых растворов проведено методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр SPECTRO CIROS с индуктивно-связанной плазмой) с точностью 5 % от индекса x в формуле твердого раствора. Измерения магнитной восприимчивости твердых растворов проведены по методу Фарадея в интервале температур 77 – 400 К при 16 фиксированных значениях температуры. Точность относительных измерений составила 2%.

На основании исследований магнитной восприимчивости железосодержащих твердых растворов со слоистой перовскитоподобной структурой $\text{Bi}_2\text{MNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$ (M-Ba, Sr, Ca) установлено, что атомы железа (III) проявляют избирательность в заполнении катионных позиций, предпочитая менее искаженные октаэдрические позиции. Завышенные значения магнитного момента атомов железа в твердых растворах, по сравнению с чисто спиновыми для Fe(III), обусловлены присутствием обменносвязанных агрегатов из атомов Fe(III) с антиферро - и ферромагнитным типом обмена. Рассчитаны обменные параметры и распределение кластеров во всех сериях твердых растворов в зависимости от содержания железа. Установлено, что замещение атомов бария на стронций или кальций приводит к ослаблению антиферромагнитного типа обмена и уменьшению степени кластеризации атомов железа в твердых растворах.

[1] *B. Aurivillius*. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$ // Ark. Kemi. 1949. Vol. 54. P.463.

[2] *G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya*. A new group of ferroelectrics (with layered structure)// Sov. Phys. Sol. St. 1959. Vol. 1. P. 149.

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-
ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА В РЕАКЦИЯХ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II)
В ПРИСУТСТВИИ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ L:
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ.**

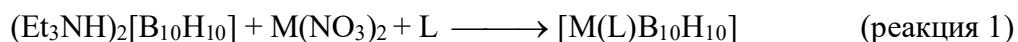
Короленко С.Е., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6-12$) – полидентатные лиганды, мягкие основания по Пирсону, образующие при координации к металлу комплексообразователю, как правило, трехцентровые двухэлектронные связи ($3\sigma 2e$). Ранее была изучена реакционная способность этого класса лигандов в реакциях комплексообразования металлов-мягких кислот (металлы IB-группы), в том числе в присутствии конкурентоспособных органических лигандов. Было показано, что в комплексах металлов-мягких кислот кластерные анионы бора участвуют в формировании координационного полиэдра металла. Исходя из принципа Пирсона следует ожидать, что в присутствии металлов промежуточной группы, кластерные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ могут так же принимать участие в формировании координационных полиэдров. В литературе наиболее изучены внутрисферные комплексы Pb(II) с кластерными анионами бора и их замещенными производными.

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

Внутрисферные комплексы общей формулы $[M(L)B_{10}H_{10}]$ ($M = Cd(II), Zn(II)$; $L = bipy, phen$), образуются в CH_3CN по реакции 1.



Следует отметить, что природа лигандов L оказывает существенное влияние на ход реакции, в случае фенантридина, аминопиридина и 2,2'-бипиридиламина по реакции 1 образуются комплексы $[M(H_2O)_2(NO_3)_2][B_{10}H_{10}]$. Проведение реакции 1 в DMF независимо от природы L и соотношения компонентов приводит к формированию комплексов

$[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, последние, в результате механоактивации, с высоким выходом по реакции обмена лигандами, переходят в соответствующие трис-хелатные комплексы $[\text{M}(\text{L})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (реакция 2).



Все полученные соединения были идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Методом РСА определено строение комплексов $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, $[\text{Cd}(\text{bipy})\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Zn}(\text{bipy})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Сравнительный анализ данных ИК спектроскопии и РФА показал изоструктурность однотипных комплексов Cd(II) и Zn(II). В комплексе $[\text{Cd}(\text{bipy})\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, кластерный анион бора координируется к атому кадмия апикальным ребром 1,2 с образованием 3ц2е связей. В комплексе $[\text{Cd}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ идентифицированы дальние контакты (С)Н...Н(В).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН №35.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМООБРАБОТКИ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3 - AlN$

Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г., Ларионов М.Д., Пруцков М.Е.

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

larionov1996@mail.ru

Прочная керамика, имеющая оптические свойства, в том числе на основе оксинитрида алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$, является востребованным материалом в различных областях техники, таких как автомобилестроение, авиастроение, производство защитных устройств и сооружений и прочего [1-3].

В рамках исследования были изготовлены несколько образцов керамики. Исходный порошок, состоящий из смеси Al_2O_3 и AlN . Составляющие смеси, получены с помощью метода плазмохимического синтеза. Согласно методике, смешивание проводили в планетарной микромельнице в соотношении 40:60, на протяжении 30 минут. [5,6].

Далее порошковую смесь подвергали прессованию, в пресс-форме под давлением 50 МПа. Следующим этапом было спекание. Образцы типа I спекали в вакуумной печи при температурах 1700-1800°C. При этом камеру подвергали двум последовательным циклам «продувка азотом» - откачка до остаточного давления $10^{-2} \dots 10^{-3}$ мм. рт. ст. Образцы типа II спекали по методу горячего изостатического прессования при температурах 1700-1900°C и давлении 500 кг/см² в течении 12 минут. Смесь порошков помещали в графитовую форму, стенки которой для предотвращения влияния углерода были покрыты обмазкой из нитрида бора на спиртовой основе. Однако обмазка не устранила внедрения углерода в образец, поэтому была проведена дополнительная термообработка при 1900°C, для удаления углерода. Полученные образцы подвергали шлифовке и полировке.

Полученные образцы имеют серый цвет. Образец прошедший дополнительно термообработку имеет более светлый оттенок, за счет выжигания углерода (рис.1). Физико-механические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов керамики на основе $Al_{23}O_{27}N_5$

Образцы	V_{cp} , м/с	α_{cp} , дБ/мм	$HV_{0,3}$	σ_b , МПа	K_{IC} , МПа/м ²
Типа I:	9304±46	0,6±0,03	958±99	122 ±13	4,0±0,37
Типа II:	10127±506	0,18±0,01	1336±144	139±11	4,5±0,21

Расшифровка: V_{cp} – Скорость распространения продольных ультразвуковых волн; α_{cp} - коэффициент затухания продольных ультразвуковых волн; HV – микротвердость; σ_b , - прочность образца при нагрузке по схеме трехточечного изгиба; K_{IC} – коэффициент интенсивности напряжений.



Рис. 1. Общий вид образцов из $Al_{23}O_{27}N_5$: а) образец типа I, полученный по технологии реакционного спекания; б) образец типа II, полученный по технологии горячего прессования при температуре $1700^{\circ}C$; в) Образец типа II, полученный по технологии горячего прессования при температуре $1900^{\circ}C$

Исходя из табличных данных, можно сделать вывод, что в образцах, полученных методом реакционного спекания, процесс формирования фазы «Алон» или $Al_{23}O_{27}N_5$ прошел не полностью и вследствие этого, не произошло уплотнения. Однако, способ горячего прессования является более эффективным, так как позволяет добиться лучшей спекаемости и свойств, что отражает таблица 1.

В качестве решения проблемы следует увеличить температуру и время выдержки, а также добавить порядка 0,5-1% спекающих добавок. Это позволит завершить процесс формирования фазы $Al_{23}O_{27}N_5$, и соответственно снизить пористость. Так же следует устранить фактор внедрения углерода из пресс-формы.

На данный момент эта технология не развита в России и следует продолжить исследования с учётом имеющегося опыта.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А

- [1]. Грибченкова Н.А., Береснев Э.Н., Сморгчов К.Г., Михайлов М.А., Щербаков А.В., Иванова Т.А., Алиханян А.С. Синтез и термические свойства «Алона» // Журнал неорг. хим., 2015. Т.60. № 9. С.1247–1253.
- [2]. Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Алиханян А.С., Копиев Г.В., Самохин А.В., Антипов В.И., Черный В.А. Синтез композиционного материала системы Al–O–N // Перспективные материалы, 2016. № 11. С.77-84.
- [3]. Yasumasa Takao, Mutsuo Sando. Al-System Non-Oxide Spherical Powder Synthesis by liquefied Petroleum Gas Firing.- J. Am.Ceram.Soc., 88 [2] 450–452 (2005).
- [4]. Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. 27.11.2007.
- [5]. Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Ризаханов Р.Н., Цветков Ю.В., Литвинова И.С., Бармин А.А. Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазмотрона // Перспективные материалы, 2015. №4. С.49-60.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Co^{II} И Ni^{II} С АТОМАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Rb, Cs) И АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Карноухова В.А., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

matyukhinaanya@gmail.com

Координационные соединения полимерного строения 3d-металлов привлекают внимание исследователей своими необычными физическими и химическими свойствами [1-3]. Использование парамагнитных атомов, например, кобальта(II) или никеля(II) значительно расширяет применение соединений подобного типа в области магнитных материалов [2]. Использование в качестве лигандов анионов замещённых малоновых кислот, в том числе анионов циклопропан-1,1-дикарбонической кислоты, позволяет получать координационные полимеры различной размерности. Из-за близких ионных радиусов, атомы кобальта(II) и никеля(II) в малонатных системах зачастую образуют соединения схожего строения.

В данной работе представлены результаты синтеза соединений полимерного строения Ni^{II} и Co^{II} с анионами циклопропан-1,1-дикарбонической кислоты и атомами рубидия и цезия $[\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{cpdc})_2]_n$ (где M^{II} – никель(II) (1) и кобальт(II) (2)), $[(\text{Rb}_6\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{cpdc})_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (3), $[\text{RbNi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]_n$ (4) (где cpdc^{2-} – анионы циклопропан-1,1-дикарбонической кислоты).

В изоструктурных соединениях 1 и 2 атомы переходного металла находятся в искажённом октаэдрическом окружении шести атомов кислорода (рис.1.а). Четыре атома кислорода принадлежат двум дианионам кислоты cpdc^{2-} , формирующим два хелатных цикла с образованием бисхелатного фрагмента $\{\text{M}^{\text{II}}(\text{cpdc})_2\}^{2-}$ (где M^{II} – атомы Ni(1) или Co(2)), а два других являются атомами кислорода мостиковых молекул воды. В соединениях 3 и 4 также наблюдается образование бисхелатного фрагмента (рис.1.б). Атомы цезия связывают бисхелатные фрагменты в слои (соединения 1 и 2), а атом рубидия – в каркас (соединения 3 и 4).

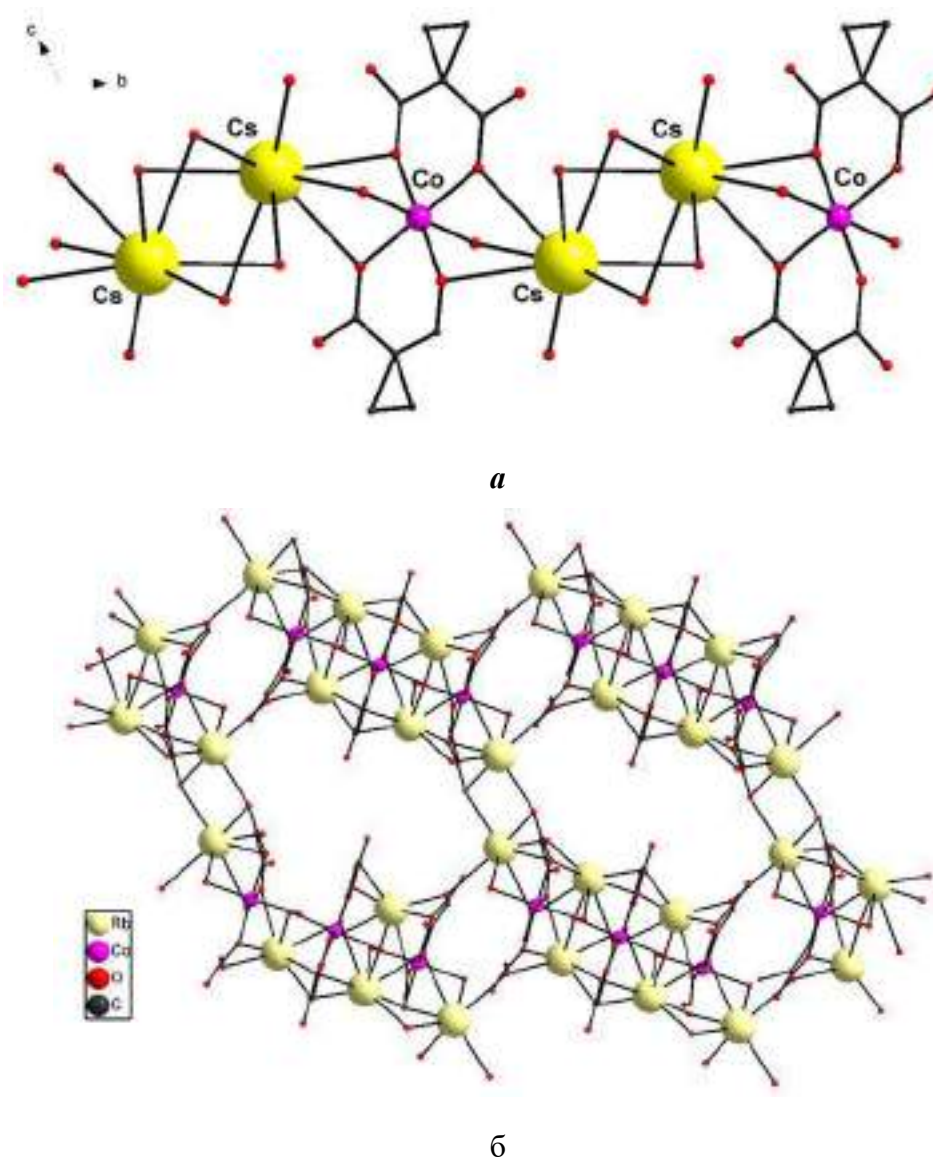


Рис. 1. Фрагмент слоя в соединении 2 (а); фрагмент каркаса соединения 3 (б)
(атомы водорода и углеводородные заместители в б не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33-60179)

и Президиума Российской академии наук.

[1] Евстифеев И.Е., Кискин М.А., Богомяков А.С. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 5. С. 900.

[2] Nathalie G., Livage C., Férey G. et al. // EurJIC. 2006. Т. 24. С. 4963.

[3] Дыбцев Д.Н., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. // Координационная химия. 2016. Т. 42. № 9. С. 515.

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА БИОНЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПРОИЗВОДНЫМ АНИОНОВ $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, Bu, Ph$)

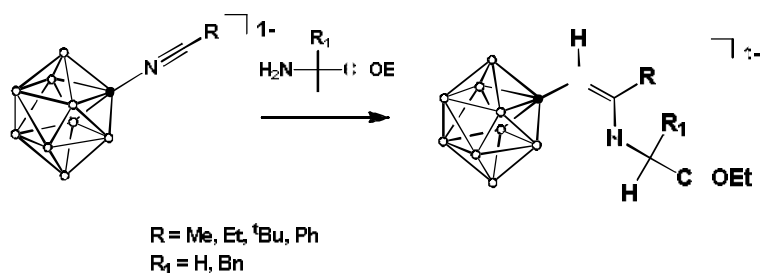
Нелюбин А.В.^{1,2}, Жданов А.П.¹, Жижин К.Ю.¹

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

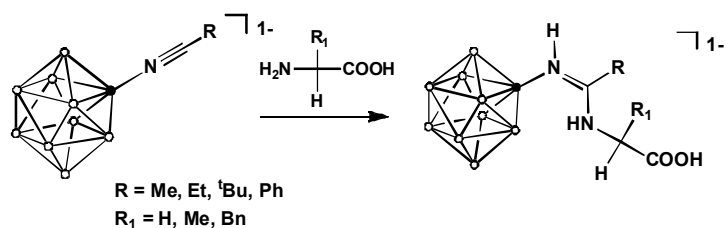
² Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
Московский технологический университет

nelyubin.av@yandex.ru

Важным аспектом применения соединений бора, в частности, производных клозо-декаборатного аниона, является ^{10}B -НЗТ злокачественных опухолей. Бор содержащие лекарственные средства должны быть способны избирательно накапливаться в опухолевых клетках. Для селективного транспорта производных клозо-декаборатного аниона наиболее перспективными векторами являются биологически активные соединения и фрагменты биомолекул. В данной работе был предложен способ получения конъюгатов нитрильных производных клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^tBu, Ph$) с этиловыми эфирами аминокислот.



Реакция протекает в мягких условиях (CH_2Cl_2 , $40^\circ C$, 1 час) и с количественными выходами (по бору). Кроме того, мы предложили и оптимизировали метод функционализации свободных аминокислот в водно-спиртовом растворе. Реакция N-иминоацилирования некоторых алифатических и ароматических аминокислот протекает в присутствии ацетатного буфера ($pH = 6,0$) и при соотношении аниона $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ / аминокислоты = 1/2:



Основными преимуществами предложенных методов является их простота, высокие выходы и простота выделения продукта. Полученные данные позволяют рассматривать предлагаемый подход как перспективный метод создания препаратов для $^{10}\text{B-NCT}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60182 мол_а_дк, 16-03-01039_а) и Совета по грантам Президента РФ НШ-2845.2018.3.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ НАТРИЯ В КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА (III) И УГЛЕРОДА

Озерова В.В.¹, Чеканников А.А.², Новикова С.А.¹

¹ Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

² Сколковский институт науки и технологий

podsolnuz@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы стали широко распространёнными носителями энергии. Однако литий не является распространённым элементом, что ограничивает возможность его применения для полного удовлетворения быстрорастущего спроса на устройства для хранения энергии. Натрий же — один из наиболее распространённых элементов, поэтому необходимо рассмотреть возможность замещения соединений лития натриевыми аналогами. NaFePO_4 , обладает высокой теоретической ёмкостью (154 мАч/г), безопасностью и экологичностью. Однако, его термодинамически стабильная фаза со структурой маричита (m-NFP) характеризуется крайне низкой электронной и ионной проводимостью и ранее считалась электрохимически неактивной. Известно несколько способов модификации электродных материалов: внедрение углеродной добавки, допирование, уменьшение размера частиц. Недавние исследования также показали, что ёмкость нанокмозитов m-NFP способна возрастать после помола в планетарной мельнице за счет понижения степени структурной упорядоченности [1].

Целью данной работы являлось получение нанокмозиционных материалов на основе аморфного и кристаллического FePO_4 , а также FePO_4 , допированного катионами ванадия, и углерода, а также изучение возможности электрохимического внедрения в полученные материалы катионов натрия в режиме работы катода натрий-ионного аккумулятора.

Для получения $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ микроэмульсионным методом [2] готовили 1 М растворы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и две микроэмульсии (обозначим их А и Б) состава циклогексан/третон Х-100/н-бутиловый спирт в объемном соотношении 5:3:1. Затем к микроэмульсии А и Б добавляли 0.1 М растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ соответственно. К микроэмульсии А добавляли мезопористый углеродный материал (20 масс. % на массу FePO_4/C), перемешивали и подвергали ультразвуковому диспергированию. Сливали микроэмульсии А и Б при перемешивании и с помощью раствора NH_4OH доводили рН до 3. Оставляли смесь перемешиваться при 45°C в течение 6 часов. Продукт синтеза отделяли

центрифугированием, тщательно промывали этиловым спиртом и дистиллированной водой и сушили при 60°C. Безводные фосфаты железа получали термической обработкой $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах (425 °C - 700 °C) в инертной среде или на воздухе. При синтезе допированных ванадием материалов на основе FePO_4 добавляли соответствующее количество V_2O_5 вместо нитрата железа. V_2O_5 предварительно растворяли при нагревании с добавлением щавелевой кислоты. Варьировали соотношение железа и ванадия. Образцы с загрузкой ванадия в исходный раствор в расчете на получение материала состава $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ обозначены FePO_4_Vx ($x=0; 0.05; 0.1$).

По данным термогравиметрического анализа (ТГА) при нагревании полученных образцов $\text{FePO}_4_Vx \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере потеря массы полностью завершается к 425 °C. Содержание воды в $\text{FePO}_4_Vx \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ составило 2.8-3.4 молекул воды на формульную единицу фосфата. Содержание углерода, определенное путем отжига $\text{FePO}_4_Vx/\text{C}$ на воздухе до постоянной массы, составило ~17-18 мас. %. По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) соотношение Fe/P/O составляет 1/1/4, что соответствует формуле FePO_4 . Содержание ванадия в FePO_4_Vx ($x=0.05; 0.1$) оказалось меньше исходной загрузки. Степень замещения железа на ванадий составила ~1 и ~2 % для $x=0.05$ и 0.1 соответственно.

Исходные материалы $\text{FePO}_4_Vx \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и FePO_4_Vx , отожженные при 425°C, являются рентгеноаморфными. Рентгенограммы FePO_4_Vx , отожженные при 600-700°C на воздухе соответствуют гексагональной модификации FePO_4 (Card № 84-0876 ICDD PDF2). Параметры элементарной ячейки кристаллических FePO_4_Vx увеличиваются по мере увеличения содержания ванадия, что свидетельствует о встраивании катионов ванадия в структуру FePO_4 .

Получение $\text{Na}_y\text{FePO}_4_Vx/\text{C}$ из $\text{FePO}_4_Vx/\text{C}$ осуществлялось путем электрохимического внедрения натрия в аморфные материалы ($x=0-0.1$), а также в кристаллический FePO_4 в диапазоне потенциалов 4.1–1.5 В.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда
(проект № 16-13-00024)*

- [1] *Kapayev R., Chekannikov A., Novikova S., Yaroslavtsev S., Kulova T., Rusakov V., Skundin A., Yaroslavtsev A.* Mechanochemical treatment of maricite-type NaFePO_4 for achieving high electrochemical performance// J. of Solid State Electrochemistry, 2017, V. 21, P. 2373–2380
- [2] *Wang W., Gao P., Zhang S., Zhang J.* A cylindrical $\text{FePO}_4/\text{MWCNTs}$ composite with a 3D conductive network structure used as a cathode material for lithium-ion batteries// J. of Alloys and Compounds, 2016

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ГИБРИДНЫХ МЕМБРАНАХ AQUIVION И NAFION

Осипов А.К., Ярославцев А.Б.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

Osipov.aleksander.k@gmail.com

Перфторированные сульфосодержащие мембраны представляют огромный интерес для исследователей ввиду их хороших транспортных свойств, химической и термической стабильности и, в связи с этим, обширностью их практического применения. В частности, такие мембраны используются в качестве твердого электролита в топливных элементах. Наибольший интерес для данного применения представляют протонопроводящие сульфокатионные мембраны Aquivion (Solvay, Бельгия) и Nafion (DuPont, США). Для улучшения транспортных характеристик и стабильности таких мембран в их поры вводят различные допанты. Наиболее часто используемыми в качестве допанта являются гидратированные неорганические оксиды. Однако сведений о транспортных характеристиках гибридных мембран на основе Aquivion и таких оксидов практически нет, в то время как работ, посвященных модификации Nafion достаточно много.

Таким образом, целью данной работы было исследование транспортных свойств мембран Aquivion и Nafion допированных гидратированными оксидами кремния и циркония и их сравнительная характеристика.

В ходе работы методом *in situ* были получены гибридные мембраны Nafion и Aquivion, допированные диоксидами кремния и циркония. Была проведена аттестация полученных мембран. Определены набухание, влагосодержание при различных относительных влажностях воздуха (RH), протонная проводимость и диффузионная проницаемость 0.1 М раствора HCl через мембраны.

В таблице 1 приведены результаты аттестации полученных гибридных мембран. Переход от мембраны Nafion к Aquivion, имеющей более короткую боковую цепь и меньшую эквивалентную массу, ведет к росту набухания мембраны, а также влагосодержания при различных относительных влажностях. С другой стороны, происходит падение скорости диффузии анионов через мембрану, что связано с ростом плотности сульфогрупп на границе с водным раствором, через который и происходит диффузия.

Применение в качестве допантов кислых оксидов циркония и кремния приводит к росту набухания для мембран на основе Nafion до величин, сравнимых с набуханием мембраны

Aquivion. Модификация мембран приводит к незначительному росту влагосодержания как при низких, так и при высоких RH.

Скорость диффузии анионов возрастает при использовании оксидов как допантов, что связано с ростом размера пор при появлении частицы допанта в ее центре и увеличением свободного объема поры, через который диффундируют анионы, за счет этого.

Таблица 1. Результаты аттестации гибридных мембран на основе Nafion и Aquivion

Образец	Набухание, %	Влагосодержание при RH=95%, %	Влагосодержание при RH=32%, %	Диффузионная проницаемость, $P \cdot 10^8$, см ² /с
Nafion	35±3	11±1	3±1	13,2
Nafion-SiO ₂	52±3	14±1	2±1	18,9
Nafion-ZrO ₂	49±3	16±1	5±1	23,8
Aquivion	47±3	15±1	5±1	4,1
Aquivion-SiO ₂	48±3	20±1	4±1	32,5
Aquivion-ZrO ₂	49±3	17±2	6±2	35,0

Результаты измерения протонной проводимости в контакте с водой представлены на рисунке 1. Мембрана Aquivion с короткой боковой цепью и меньшей эквивалентной массой, а также гибридные материалы на ее основе имеют большую проводимость, чем проводимость соответствующих мембран на основе Nafion.

Модификация обеих мембран ведет к росту проводимости по сравнению с немодифицированными мембранами. Вероятно, это связано с расширением пор за счет появления в них частиц допанта, а также с образованием вокруг этих частиц дополнительного двойного электрического слоя, который принимает участие в процессе переноса протонов.

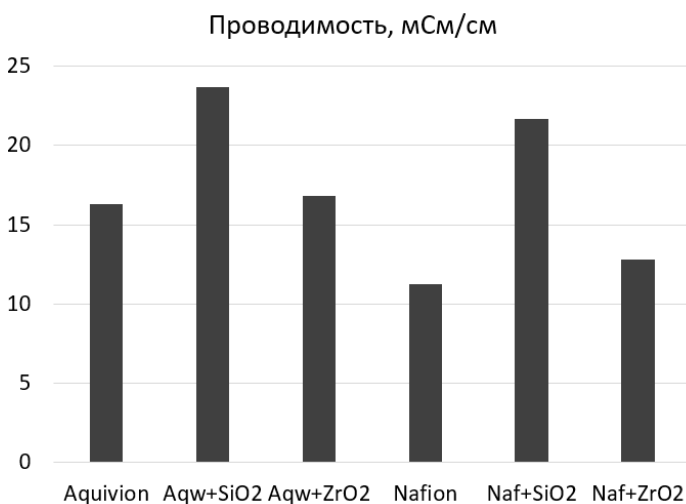


Рисунок 1. Проводимость исследуемых мембран, мСм/см, измеренная при 30°C.

Таким образом, были получены гибридные материалы на основе перфторированных мембран с различной длиной боковой цепи и неорганических оксидов. Модификация приводит к увеличению протонной проводимости, однако на фоне повышения скорости диффузионной проницаемости нельзя говорить о повышении эффективности работы топливного элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №17-79-30054).

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНОИДОВ С ФТОРИРОВАННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Румянцев Р.В.

Институт металлорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

romanrum@iomc.ras.su

В комплексах лантаноидов с фторированными лигандами возможна реализация внутримолекулярных дативных C-F→Ln взаимодействий. Такие взаимодействия известны достаточно давно [1] и оказывают существенное влияние на физико-химические свойства комплексов [2]. Однако, крайне мало работ посвящены исследованию энергии невалентных взаимодействий в таких комплексах. С целью изучения энергии и природы таких взаимодействий нами были проведены квантово-химические расчёты [3] четырех комплексов с гексафторизопропоксидными (OiPr^F) лигандами: Eu₃[OCH(CF₃)₂]₇(DME)₂ (1), Eu₂Y[OCH(CF₃)₂]₇(DME)₂ (2), Yb₃[OCH(CF₃)₂]₇(THF)(Et₂O) (3) и Sm₃[OCH(CF₃)₂]₇(THF)₂(Et₂O) (4) и одного комплекса с декафтордифениламином: Ce[N(C₆F₅)₂]₃ (5).

Полученные после оптимизации геометрические характеристики удовлетворительно совпадают с данными РСА. Исследование топологических характеристик [4] показало, что C-F→Ln взаимодействия относятся к типу закрытых оболочек ($\square^2\rho(\mathbf{r})>0$, $h_e(\mathbf{r})>0$). Для оценки энергии невалентных взаимодействий мы использовали корреляцию Эспинозы - Моллинса - Лекомта (ЭМЛ) [5]. Энергия Ln...F взаимодействий в **1-5** оказались сопоставимы с энергией нейтрально координированных молекул DME, THF и Et₂O, а также μ -3-координированных OiPr^F лигандов (~3-8 ккал/моль). Исследование строения **1-4** с помощью комплекса структурно-топологических программ ToposPro [6] дополнительно показало наличие в структурах этих комплексов более слабых C-F→Ln взаимодействий. Наличие связанности между этими атомами подтверждено расчётом индексов делокализации (DI) электронов [7]. Обнаружена корреляция между DI и Ln...F расстояниями ($R^2=95\%$).

Кроме C-F→Ln взаимодействий в комплексах **1-5** были обнаружены многочисленные внутримолекулярные F...F (~2.65-3.43 Å), F...H (~2.30-3.50 Å), и F...O (~2.78-3.59 Å) взаимодействия, которые вносят дополнительный стабилизирующий вклад в молекулярное строение комплексов. Энергия таких взаимодействий варьируется в пределах -0.24 ÷ -4.23, -0.18 ÷ -3.25 и -0.52 ÷ -3.25 ккал/моль для F...F, F...H и F...O, соответственно.

Изучение деформационной плотности для F...F взаимодействий (для которых реализуется связевый путь и критическая точка (3,-1)) показало, что реализация этих взаимодействий возможна, когда область концентрации деформационной электронной плотности одного атома F направлена на область разрежения ДЭП второго атома F.

- [1]. Bradley D.C., et al. The preparation and characterization of volatile derivatives of trivalent metals using fluorinated alkoxide ligands. X-ray structures of $[\text{Sc}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{NH}_3)_2]_2$, $[\text{Pr}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{NH}_3)_2]_2$, $[\text{Y}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{thf})_3]$ and $[\text{Pr}\{\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)_3\}_3]$ // Polyhedron, 1992, 3, 375.
- [2]. Румянцев Р.В., Фукин Г.К. Внутримолекулярные дативные взаимодействия $\text{CF} \rightarrow \text{Ln}$ в комплексах лантаноидов с фторированными лигандами// Изв. АН. Сер. хим., 2017, №9, 1557.
- [3]. Frisch M. J., et al., Gaussian 09, 2009.
- [4]. Keith T.A., AIMAll (2014) Version 14.06.21, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA aim.tkgristmill.com.
- [5]. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities// Chemical Physics Letters, 1998, 285(3), 170.
- [6]. Blatov V.A., Shevchenko A.P., and Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro// Cryst. Growth Des., 2014, 14, 3576. ToposPro v. 5.0.2.1.
- [7]. Lu T., Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer// J. Comp. Chem., 2012, 33, 580. Multiwfn v. 3.3.8.

Благодарности: проекту РФФИ №17-03-01257 А

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧАСТИЕМ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА (1-)

Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

goovee@yandex.ru

В настоящее время известно обширное число координационных соединений [1] с октагидротриборатным анионом в качестве лиганда. Он больше аниона $[\text{BH}_4]^-$ и, таким образом, должен лучше “насыщать” координационную сферу переходных металлов в низких степенях окисления. Комплексные соединения, содержащие анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в качестве лиганда, является более летучими, чем полиэдрические бороводороды.

Все не солеподобные гомолептические, а также некоторые гетеролиептические комплексы обладают летучестью, что делает их потенциальными прекурсорами для получения боридных и других покрытий методом CVD.

Нами были синтезированы новые координационные соединения переходных металлов с участием аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$



Для того, чтобы избежать ОВР, взаимодействие аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с хлоридом металла производили при пониженных температурах.

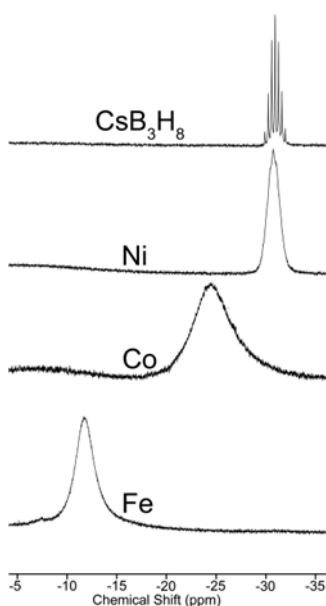


Рис.1 ^{11}B ЯМР спектр $\text{M}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

В ^{11}B ЯМР спектре наблюдается 1 неразрешенный сигнал при различных хим. сдвигах (рис.1). По всей видимости, происходит водородный обмен в растворе с участием атома металла, что приводит к упорядочению симметрии борного фрагмента, в следствии чего мы наблюдаем 1 сигнал вместо 2.[2]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60182 мол_a_дк, 16-03-01039_a) и Совета по грантам Президента РФ НШ-2845.2018.3.

[1] Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. Москва: Наука, 2009. 486 с.

[2] Beall H. и др. Intramolecular exchange and «thermal» decoupling in B_3H_8^- compounds // J. Am. Chem. Soc. 1970. Т. 92, № 11. С. 3484–3486.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА В КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ТЕТРАЭДРЕ $Y_2O_3 - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 - Fe_2O_3$

Смирнова М.Н.

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

smirnova_macha1989@mail.ru

Исследование областей гомогенности кристаллических фаз на основе многокомпонентных оксидных соединений с установлением корреляционной зависимости «состав-структура» является основой поиска новых стабильных на воздухе материалов с заданными свойствами. Железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) – классический магнитооптический материал, обладающий уникальным сочетанием таких характеристик как узкая линия ферромагнитного поглощения (0,53 э), магнитный момент равный 10 μ_B , низкая электропроводность ($1 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Существенным недостатком ЖИГ является незначительное удельное фарадеевское вращение (Θ_F) в диапазоне длин волн ближней ИК области спектра (для $\lambda=1,152 \text{ мкм}$, $\Theta_F=245 \text{ град/см}$). Отдельную химическую проблему представляет собой синтез ЖИГ, который сопровождается образованием примесных количеств (следов) феррита $YFeO_3$ – промежуточного продукта формирования граната.

Особенности кристаллической структуры граната, а именно наличие додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической катионных позиций, определяют возможные способы решения отмеченных проблем. Используя со-замещение Y^{3+} и Fe^{3+} можно стабилизировать фазу граната и изменять его магнитооптические характеристики. Привлекательным является введение Bi^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ ($Bi:ЖИГ$), что согласно предварительным оценкам, может привести к значительному увеличению удельного фарадеевского вращения как в видимой области длин волн, так и в ближнем ИК-диапазоне ($\Theta_F = 10 - 20 \text{ град/мкм}$). Но, тем не менее, однофазная керамика $Bi_3Fe_5O_{12}$ до сих пор не получена, поскольку ионный радиус висмута Bi^{3+} больше иттрия Y^{3+} и происходит разрушение кристаллической решетки граната.

Задача получения однофазного $Bi:ЖИГ$ может быть решена введением в состав граната, совместно с Bi^{3+} , ионов с малым радиусом, например, Ga^{3+} , что будет способствовать стабилизации фазы граната и в то же время, с большой вероятностью, изменит распределение катионов Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях, а значит и магнитные характеристики материала. Исследования, посвященные реализации этой идеи, как правило,

имеют эпизодический характер и сводятся к изучению свойств отдельных составов, замещенных железо-иттриевых гранатов в виде пленок.

Наша работа по исследованию объема гомогенности твердого раствора $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ в концентрационном тетраэдре квазичетверной системы $Y_2O_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3$ имела комплексный характер и разделена на этапы. Для синтеза керамических образцов используется метод сжигания геля, ключевой особенностью которого является инициирование процесса горения за счет использования «органического топлива».

На первом этапе мы оценили возможность введения Bi^{3+} в структуру железо-галлий иттриевого граната при эквимольном отношении катионов Ga^{3+} и Fe^{3+} . На втором - область гомогенности твердого раствора $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ была рассмотрена в рамках сечения $Y_3Fe_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}-Bi_3Ga_5O_{12}-Bi_3Fe_5O_{12}$ (диаграмма Йенеке) системы $Y_2O_3 - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 - Fe_2O_3$. Третий этап посвящен изучению влияние катионных соотношений $Y:Bi:Fe:Ga$ на фазовый состав образцов при смещении с плоскости $Y_3Fe_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}-Bi_3Ga_5O_{12}-Bi_3Fe_5O_{12}$ к треугольнику $Y_2O_3-Ga_2O_3-Fe_2O_3$.

Были выявлены определенные закономерности. Замещение Y^{3+} на Bi^{3+} в гранате $Y_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ зависит от соотношения катионов железа и галлия: при $Fe:Ga = 1,5:3,5$ и $Fe:Ga = 1:1$ оно достигает 50%. Дальнейшее увеличение концентрации Bi^{3+} приводит к образованию, наряду с гранатом $(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$, муллита $Bi_2(Fe,Ga)_4O_9$ и следов силленита $Bi_{25}(Fe,Ga)O_{40}$. При изменении соотношения $Fe:Ga$ до $3,5:1,5$ предельное замещение Y^{3+} на Bi^{3+} в $Y_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ не превышает 45%. Увеличение концентрации катионов Ga^{3+} повышает растворимость Bi_2O_3 в $Y_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ только в некотором интервале, так в образцах с номинальным составом $Y_{1,5}Bi_{1,5}Fe_1Ga_4O_{12}$ и $Y_{1,5}Bi_{1,5}Ga_5O_{12}$ фиксируется гранат и примесная фаза муллита. При изучении ферритов системы $Y_2O_3 - Ga_2O_3 - Fe_2O_3$ нами была выявлено, что с увеличением концентрация катионов Ga^{3+} возрастает возможность получения гранатов, состав которых отклоняется от классического формульного соотношения $3:5$ ($3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, Me – трехвалентный ион Y^{3+} или Ln^{3+}). Например, удалось получить беспримесный галлат-гранат $Y_2Ga_6O_{12}$. Для образцов, принадлежащих плоскости с содержанием Bi_2O_3 6,25% мол. в гексагоне $Ga_2O_3-(Y,Bi)_3(Fe,Ga)_5O_{12}-Fe_2O_3$ характерна аналогичная зависимость гомогенности от содержания Ga^{3+} .

Полученные сведения существенно расширяют представление о возможных вариациях катионных соотношений $Y:Bi:Fe:Ga$. Этот результат может быть использован для поиска и создания новых стабильных магнитооптических материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда проект №17-73-10409.

ВЛИЯНИЕ ГЛИЦИНА И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ НА СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНОГО МАТЕРИАЛА $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

Смирнова М.Н.

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

smirnova_macha1989@mail.ru

Интерес к исследованию ферритов со структурой шпинели обусловлен их магнитными и электрическими свойствами, которые зависят как от катионного состава, так и метода получения.

Галлийзамещенный феррит магния $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ является перспективным объектом исследований для разработок в области спинтроники [1, 2] благодаря сочетанию таких характеристики, как высокая температура Кюри (t_K) $\sim 180^\circ\text{C}$, намагниченность насыщения (M_s) $\sim 28 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, превышающая аналогичное значение для $MgFe_2O_4$, удельная электропроводность $\sim 10^{-8} \text{ См/м}$ и ширина запрещенной зоны $\Delta E \sim 1.9 \text{ эВ}$ [1, 2]. В настоящей работе метод сжигания геля рассмотрен как оптимальный способ получения гомогенной порошкообразной шпинели $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с унимодальным распределением частиц по размерам, пригодной для дальнейшего формирования пленочных структур спинтроники. В качестве «органического топлива» проанализированы глицин и смеси на его основе с уротропином, крахмалом, мочевиной [1-3].

Гелеобразные прекурсоры конечного порошкообразного продукта были исследованы с помощью ИК-спектрального анализа. Показано, что 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. Глицин во многом способствует этому процессу, выполняя роль бидентатного лиганда. Отметим, что на формирование структуры геля также оказывают влияние различные превращения компонентов «топливных смесей», обусловленные их химическими свойствами и реакционной способностью. Эти особенности структуры гелеобразных прекурсоров определяют гомогенность конечного продукта [3].

Согласно результатам ТГ-ДСК при нагревании гелей происходит многоступенчатое уменьшение их массы, обусловленное удалением воды и дегазированием реакционных смесей. Процесс горения гелей протекает в течение 1-1,5 минут, сопровождается

значительными экзотермическим эффектом и резкой потерей массы. При этом происходит практически полное удаление органических компонентов с образованием порошкообразных продуктов.

Исследования свойств полученных порошков с помощью РФА, РЭМ, элементного С, N, Н – анализа, вибрационной магнитометрии, дифракционной нейтронографии, показали, что образец, для получения которого использовалась смесь глицина с уротропином, по своим морфологическим характеристикам наиболее пригоден для формирования методом ионно-лучевого напыления поликристаллических пленок состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках Si.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда проект №17-73-10409.

- [1] Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. Оксидные магнитные полупроводники: покрытия и пленки // Успехи химии. 2012. № 5. С.458.
- [2] Береснев Э.Н., Смирнова М.Н., Гоева Л.В. и др. Исследование процесса разложения геля и образования порошка $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ // ЖНХ. 2016. Т. 60. № 8. С. 1078.
- [3] Смирнова М. Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др. Особенности образования гелей при синтезе $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ глицин-нитратным методом // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 10. С. 1354.

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШПИНЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.

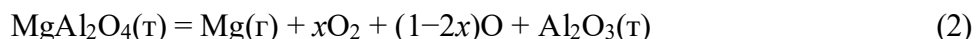
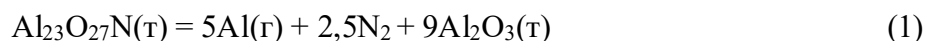
Лаборатория физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН

Керамика на основе оксида алюминия характеризуется высокими оптическими и механическими свойствами. Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективными материалами являются шпинели $MgAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot 27N_5$, синтез которых с высокими функциональными свойствами связан с дорогостоящим и сложным технологическим процессом – длительным высокотемпературным прессованием. Однако, использование фторидов и оксидов некоторых металлов при производстве керамических материалов значительно улучшает их оптические и механические свойства, что связано с образованием на границах зерен «легкоплавких» эвтектик. Для эффективного использования спекающих добавок актуально исследование термодинамики систем Al_2O_3-AlN , $MgO-Al_2O_3$ и систем допированных фторидами алюминия, магния и оксидами РЗЭ.

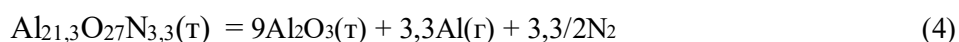
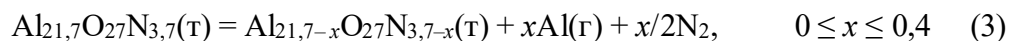
В связи с этим нами начаты высокотемпературные исследования процессов парообразования систем $MgO-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3(MgF_2)$, $Al_2O_3-AlN(Y_2O_3)$. с целью дополнения известных термодинамических данных и разработки альтернативной методики синтеза материалов с высокими оптическими и механическими свойствами.

Работа выполнена эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур 1875 - 2130 К. Для исследования были синтезированы образцы различных составов, принадлежащие согласно фазовым диаграммам гетерогенным областям $[Al_2O_3+Al_2O_3 \cdot 27N]$, $[Al_2O_3 \cdot 27N+AlN]$, $[MgO + MgAl_2O_4]$, $[MgAl_2O_4 + Al_2O_3]$ и индивидуальные фазы шпинелей $Al_2O_3 \cdot 27N_5$, $MgAl_2O_4$. Для предотвращения взаимодействия оксидов исследуемых систем с материалом эффузионной камеры, в работе использовали вольфрамовые ячейки, покрытые изнутри иридием с отношением эффективной площади испарения к эффективной площади эффузии ~ 800 . По данным масс-спектрометрии в исследуемом температурном интервале в газовой фазе над системами $Al_2O_3 - AlN$, $Al_2O_3 - MgO$ содержатся только Al , N_2 и $Mg(g)$, O_2 , O . При полном испарении навесок систем любого начального состава нелетучий остаток представлял собой всегда чистый Al_2O_3 . Следовательно, парообразование соответствует перемещению фигуративной точки по

фазовому пространству систем в сторону Al_2O_3 и инконгруэнтной сублимации шпинелей по реакциям (1, 2)



Эти реакции с учетом температур (1900-1930 К) парообразования, формы и ширины областей гомогенности шпинелей будут иметь следующий вид

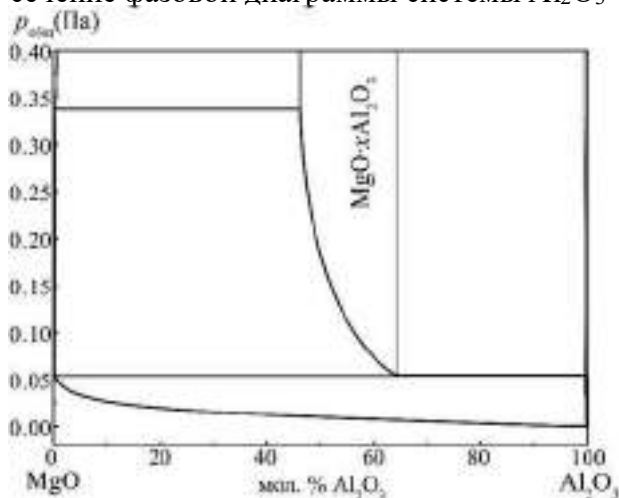


Из экспериментальных данных по полной изотермической сублимации легколетучего компонента систем рассчитали абсолютные величины парциальных давлений молекул над гетерогенными областями систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

Абсолютные величины парциальных давлений (Па) компонентов газовой фазы над системами $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ в условиях эффузионного эксперимента

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ (T=1930 К)			Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (1900 К)			
Гетерогенная область	P_{Al}	P_{N_2}	Гетерогенная область	P_{Mg}	P_{O_2}	P_{O}
AlN- $\text{Al}_{21,7}\text{O}_{27}\text{N}_{3,7}$	41	20,6	MgO-MgAl ₂ O ₄	0,21	0,10	0,03
$\text{Al}_{21,3}\text{O}_{27}\text{N}_{3,3}$ - Al_2O_3	37,0	18,5	MgO·1,8Al ₂ O ₃ - Al_2O_3	0,032	0,011	0,010

По данным изотермических экспериментов при 1900 К построено принципиальное p - x -сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (Рис.).



На основании полученных величин парциальных давлений были вычислены активности компонентов AlN, MgO в шпинелях $a_{\text{AlN}} = 0,87$ ($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{AlN}$), $a_{\text{MgO}} = 0,053$ ($\text{MgO} \cdot 1,8\text{Al}_2\text{O}_3$) и определены энергии Гиббса образования оксонитрида алюминия $\text{Al}_{21,3}\text{O}_{27}\text{N}_{3,3}$ из оксида и нитрида алюминия 9,9 кДж/моль и магниевой шпинели $\text{MgO} \cdot 1,8\text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов – 46,5 кДж/моль. По

третьему закону термодинамики были рассчитаны энтальпии образования шпинелей из оксидов $\Delta H^{\circ}_{1900\text{K}}(\text{MgO} \cdot 1,8\text{Al}_2\text{O}_3) = 15,2 \pm 15,2$ кДж/моль, $\Delta H^{\circ}_{1930\text{K}}(\text{Al}_{21,3}\text{O}_{27}\text{N}_{3,3}) = 61,7 \pm 21,5$ кДж/моль. При расчете изменения энтропий реакций, образование нестехиометрических шпинелей рассматривали как взаимное растворение стехиометрических шпинелей $\text{Al}_3\text{O}_{27}\text{N}_5$, MgAl_2O_4 и изоструктурного γ - Al_2O_3 .

Найденные в работе термодинамические характеристики систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и шпинелей на их основе позволили предложить конкретные пути синтеза керамик с хорошими оптическими и механическими свойствами.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С ФЕНАНТРОИМИДАЗОЛАМИ И ДИБЕНЗОИЛМЕТАНОМ

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

¹ Лаборатория химии координационных соединений МГУ, Химический факультет

² Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

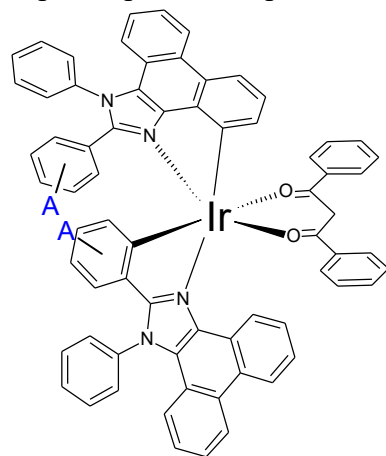
tatarin.sergei@yandex.ru

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, а также слишком высоким ОВП.

Ранее в нашей лаборатории уже были изучены комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенил-фенантроимидазолами [1] и было показано, что данные соединения могут быть использованы как фотосенсибилизаторы. В ходе исследования выяснили, что расширение сопряженной системы C^N лигандов приводит к увеличению коэффициента экстинкции в видимой области спектра, а также к батохромному сдвигу максимума поглощения. Помимо этого, изучение серии комплексов с дибензоилметаном [2] в качестве «дополнительного» лиганда показало, что его использование вместо 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина приводит к понижению ОВП комплексов.

В данной работе была предпринята попытка объединить преимущества двух предыдущих серий, поэтому целью настоящей работы является синтез и изучение комплексов иридия (III) с замещенными 1-фенил-2-(R-фенил)-фенантроимидазолами (A = H; 4-Cl; 4-O-CH₃; 3,4-O-CH₃) и дибензоилметаном.

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



нейтральные комплексы $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$, из которых синтезировали четыре новых ЦМК иридия (III) состава $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})]$ ($\text{O}^{\wedge}\text{O}$ =дибензоилметан).

Конечные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (ЯМР, масс-спектроскопия, 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 двух метокси-групп приводит к незначительному батохромному сдвигу максимума поглощения. За счет использования дибензоилметана в качестве дополнительного лиганда удалось обеспечить батохромный сдвиг максимумов поглощения комплексов на 40-60 нм.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$

Теплоногова М.А.

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

m.teplonogova@gmail.com

Одним из подходов к получению оксидных наноматериалов с заданным фазовым составом и микроморфологией является метод возникающих реагентов, основанный на осаждении оксо- или гидроксосоединений металлов в присутствии медленно гидролизующихся реагентов, к которым традиционно относят мочевины и гексаметиленetetрамин (ГМТА). Основным недостатком данного метода является проведение синтеза при относительно низких температурах, что препятствует получению материалов с высокой степенью кристалличности.

Целью работы является разработка методик получения соединений V(IV) путем восстановления V_2O_5 в условиях гидротермально-микроволновой обработки в присутствии ГМТА, меламина или формамида. Были поставлены задачи по экспериментальному выявлению подходящих условий для получения однофазных соединений ванадия(IV) и определению оптимальных условий синтеза (рН растворов, температура и продолжительность синтеза, мольное соотношение реагентов).

Восстановление V_2O_5 проводили в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) или гидротермальной обработки при температурах 180 или 210°C в течение 5 мин-46 ч. Полученные твердофазные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

При ГТМВ-обработке V_2O_5 в течение 20 мин в присутствии ГМТА (мольное соотношение ГМТА: $\text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$) при стартовых рН растворов от 2 до 4.5 и температуре синтеза 180°C образуется однофазный $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. При рН 1 восстановления V_2O_5 не происходит. Гидротермальная обработка при 180°C в течение 46 ч при стартовом рН 3 приводит к формированию однофазного $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$. В присутствии меламина (меламин: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2:1$) при стартовых рН 1–5 образуется неидентифицированная фаза, по-видимому, содержащая ванадий и триазиновые соединения. В присутствии формамида при стартовом рН 2, температуре 210°C и мольном соотношении формамид: V_2O_5 не менее 5:1 образуется $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. При большом (100- и 50-кратном) мольном избытке формамида в аналогичных условиях получен однофазный $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$. При сокращении продолжительности синтеза с 20 до 5 минут (при 50-кратном мольном избытке формамида) также образуется $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №17-03-01157.

ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФТОРИДЫ ТЕРБИЯ-ЕВРОПИЯ, ДЕМОНСТРИРУЮЩИЕ ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Целых Л.О.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

lyuba.tselih@mail.ru

Разработка люминесцентных нанотермометров является одной из важных отраслей в развитии биомедицинских исследований, поскольку обеспечивает возможность бесконтактного высокоточного измерения температуры внутри тканей живых организмов. Немаловажное значение люминесцентная биовизуализация и термометрия имеют в развитии методов диагностики и терапии раковых заболеваний, поэтому актуальным на сегодняшний день является создание новых материалов с линейной зависимостью регистрируемого сигнала от температуры в физиологическом диапазоне температур (35-45°C).

Подходящими кандидатами на роль молекулярного термометра являются поверхностно-модифицированные фториды тербия-европия, которые обладают необходимыми оптическими свойствами, высокой фотостабильностью и не являются цитотоксичными.

Цель работы заключается в исследовании влияния лиганда на интенсивность люминесценции, а также влияние лиганда и соотношения металлов на температурную чувствительность на основе наночастиц биметаллических фторидов тербия-европия поверхностно модифицированных органическими лигандами $L@Tb_xEu_{1-x}F_3$ ($x = 0.0005, 0.001, 0.004$ и 0.01), а также подборе метода синтеза наночастиц. В качестве лигандов (L) были выбраны бензоат- (bz^-) и терефталат-анионы (tpb^{2-}).

Нами была подобрана оптимальная методика синтеза, которая позволяет получить наночастицы биметаллических фторидов тербия-европия. Изучение люминесцентных свойств немодифицированных и модифицированных фторидов показали, что лиганд практически не влияет на соотношение полос люминесценции и не участвует в процессах, зависящих от температуры. Однако поверхностное модифицирование оказывает сильное влияние на яркость люминесценции. Температурная зависимость является линейной как в области низких температур (77-293 K), так и в физиологическом диапазоне (305-320 K). Максимальная

температурная чувствительность, полученная для $\text{trh@Tb}_{0.999}\text{Eu}_{0.001}\text{F}_3$ равняется $0.5\% \text{ K}^{-1}$, и при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $0.4\% \text{ K}^{-1}$, это соединение демонстрирует нетоксичность и клеточную проницаемость, и проявляет ионную люминесценцию ионов тербия и европия в клетках, что позволяет рекомендовать его как клеточный термометр.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдусаторов Б.А., **103**
 Адонин С.А., 84
Александров Г.Г., 14
 Алиханян А.С., 248
 Ананьев И.В., 46, 147
 Андреев М.Н., **12**
 Анохин Е.О., 133
 Антонова О.С., 67
 Бабешкин К.А., **105**
 Бажина Е.С., **14**, 109
 Баранчиков А.Е., 38
 Баринов С.М., 67, 210
 Бахия Т., **16**
 Беззубов С.И., 107, 125, 159,
 222, 250
 Безносиков Д.С., 226
 Безруков Д.С., 48, 220, 224
 Белич Н.А., 149, 181, 192, **200**
 Белоусов Ю.А., 123
 Бережной Г.С., **202**
 Берекчиян М.В., **18**
 Берсенева А.А., **20**
 Билялова А.А., **107**, 159, 250
 Бовкунова А.А., **109**
 Бойцова О.В., **22**, 155
 Болдырев И.А., **4**
 Бортников Е.О., **111**
 Брагина Н.А., 216
 Бузанов Г.А., 228
 Буйкин П.А., **112**
 Бучаченко А.А., 48, 220, 224
 Быков А.Ю., 111, 242
 Валеев Д.В., **24**
 Вараксина Е.А., 94, 139
 Вараксина Е.А., 46
 Василенко В.Е., **26**
 Васильев А.В., **114**
 Васильев П.Н., **28**
 Веселова В.О., **116**
 Власов И.С., 76, 151
 Воинова В.В., **118**
 Волков В.В., 69
 Волков И.А., 76, 151
 Вологжанина А.В., 89
 Володина М.О., 16
 Воропаева Д.Ю., **204**
 Вошкин А.А., 40, 42, 43,
 79, 137
 Вяльба Ф.Ю., 216
 Гавриков А.В., 28, 105
 Гавричев К.С., 30
 Гагарин П.Г., **30**
 Гайтко О.М., 116, 121
 Галстян А.А., **206**
 Гаршев А.В., 51, 165
 Гиршевич С.М., **119**
 Гоева Л.В., 228
 Головешкин А.С., 188
 Голодухина С.В., **121**
 Голубенко Д.В., 198, **208**
 Голубь А.С., 188
 Гольдберг М.А., 67, **210**
 Гончаренко В.Е., **123**
 Горбачёв Е.А., 175
 Горбунова Ю.Г., 202
 Гордеева Е.О., **212**
 Горобцов Ф.Ю., **32**, 44, 76
 Грибченкова Н.А., 248
 Григорьева М.О., **214**
 Гринева А.А., **34**
 Гришанов Д.А., **36**
 Гудилин Е.А., 92, 190, 200
 Гуськов В.Н., 30
Доброхотова Ж.В., 28
 Долгушин Ф.М., 94, 202
 Долженко В.Д., 107, 125,
 159, 250
 Егорышева А.В., 20, 116, 121
 Ежов А.В., **216**
 Елисеев А.А., 133
 Ерастов А.А., 57
 Ерёменко И.Л., 14, 46, 89, 94,
 109, 139, 147, 186, 232
 Ёров Х.Э., **38**, 183
 Ефимов Н.Н., 28, 105,
 109, 186
 Жаринова И.С., **125**
 Жданов А.П., 6, 118, 173,
 216, 234
 Жданова К.А., 216
 Жижин К.Ю., 6, 111, 118,
 173, 216, 234, 242
 Жук Н.А., 226
 Загайнов И.В., **218**
 Захлевный А.В., 55
 Заходяева Ю.А., **40**, 42, 43,
 79, 137
 Зиновьева И.В., **42**
 Зорина-Тихонова Е.Н., 89,
 186, 232
 Иванов В.К., 22, 38, 183
 Иванова В.М., **44**, 76
 Игонина Е.Д., **127**
 Илюхин А.Б., 28
 Казин П.Е., 133
 Калинина И.С., **220**
 Калле П., **222**
 Каморзин Б.Б., **224**
 Канюков Е.Ю., 10
 Караванова Ю.А., 96, 141
 Каралаш С.А., 12
 Карлова Л.О., **226**
 Карноухова В.А., 232
 Квашин С.Я., 55
 Кираев С.Р., **46**
 Киракосян Г.А., 202
 Кирпаль Ю.Г., **129**
 Киселев Ю.М., 107
 Кискин М.А., 14, 46, 89, 94,
 109, 139, 147, 186
 Клещина Н.Н., **48**
 Клюкин И.Н., **6**, 173
 Козерожец И.В., **50**
 Козлов Д.А., 51
 Козлякова Е.С., 175
 Колесник И.В., **51**, 119,
 127, 165
 Колмаков А.Г., 230
 Колос А.В., 91, **131**
 Комлев В.С., 210
 Копытин А.В., 53, 185
 Корлюков А.А., 14, 109
 Корнев П.В., 145
 Королёв В.В., **133**
 Короленко С.Е., **228**
 Коштыл Ю.М., 69
 Краснобров В.Д., 12
 Краснов Д.О., **135**
 Крутько Д.П., 59
 Крылов А.И., 67
 Кубасов А.С., **53**, 185
 Кузнецов Н.Т., 32, 44, 61,
 76, 151, 228

- Кулов Н.Н., 55
Ларионов М.Д., **230**
Лебедев В.А., 175
Лев О., 36, 59
Лененко Н.Д., 188
Лукин Н.Ю., **137**
Лунёв А.М., 123
Лупачев Е.В., **55**
Макаров Д.А., 94, **139**
Макеев Б.М., 226
Макулова С.А., **141**
Малинина Е.А., 228
Мартынов А.Г., 202
Мартынова М.М., **57**
Мартынова Н.А., **143**
Мастрюков М.В., **145**
Матюхина А.К., **232**
Махонина Е.В., 69
Медведев А.Г., 36, **59**
Медведько А.В., 109
Мельников С.Н., **147**
Минин В.В., 105
Миронов А.Ф., 216
Миронов И.М., 125
Михайлов А.А., 36, 59
Мокрушин А.С., 59, **61**, 76
Моськин А.В., **149**
Мясников С.К., 26, 43
Навасардян М.А., **63**
Нагорнов И.А., 76, **151**
Напольский К.С., 119, 212
Насриддинов А.Ф., **153**
Нелюбин А.В., **234**
Нелюбина Ю.В., 139
Нечаев Е.Г., 22, **155**
Никифорова Г.Е., 30
Николаевский С.А., 46, 147
Никонов К.С., **65**
Новикова С.А., 171, 204, 236
Новоторцев В.М., 28, 105
Оболкина Т.О., **67**
Озерова В.В., **236**
Осипов А.К., **238**
Осипова А.А., **157**
Павлов К.Г., **159**
Пасынский А.А., 82, 91,
131, 214
Перанидзе К.Х., **161**
Петров А.А., **163**, 181
Петухов Д.И., 18
Печень Л.С., **69**
Пискунов А.В., 196
Полубояринов А.С., 51,
127, **165**
Пономарев И.И., 141
Попов В.С., 59
Прихно И.А., **167**
Приходченко П.В., **8**, 36, 59
Просвирнин Д.В., 230
Пруцков М.Е., 230
Рахматуллин Р.Х., **71**
Родина А.А., **169**
Росляков И.В., 212
Рудаков Д.Г., 40, 79
Рудаковская П.Г., 194
Румянцев А.М., 69
Румянцев Р.В., **240**
Садовников А.А., 22
Салем М.М., 71
Сафиканов Д.А., **171**
Севастьянов В.Г., 32, 44, 61,
76, 151
Селиванов Н.А., 111, **242**
Семенов А.В., **173**
Семенов Е.А., 50, **74**
Сидоров А.А., 14, 46, 89, 94,
109, 139, 232
Сидорова Э.П., 216
Симоненко Е.П., 32, 44, 61,
76, 151
Симоненко Н.П., 32, 44, 61,
76, 151
Синельщикова А.А., 202
Сипягина Н.А., **78**
Скабицкий И.В., 91, 131
Слепцова А.Е., **175**
Смирнов В.В., 67, 210
Смирнов С.В., 67
Смирнова М.Н., **244**, **246**
Сморчков К.Г., **248**
Соболев А.Н., **177**
Соколова Ю.П., **179**
Соловьев В.О., 40, **79**
Стенина И.А., 96, 177
Степанов Н.М., **181**
Степанова Д.А., **183**
Тайдаков И.В., 46, 94, 139
Тарасов А.Б., 92, 149, 163,
181, 190, 192, 200
Татарин С.В., **250**
Теплоногова М.А., **252**
Тетерина А.Ю., 210
Тимошенко А.В., 40, 79
Титов Д.Д., 67
Тихонов А.Ю., 26, **80**
Тихонова О.Г., **82**, 91,
131, 214
Трипольская Т.А., 36
Трусов Л.А., 133, 175
Труханов А.В., **10**, 71, 86
Турышев Е.С., **185**
Тюкачева Е.А., **186**
Тюрин А.В., 30
Уголкова Е.А., 105
Усольцев А.Н., **84**
Ушаков И.Е., **188**
Фатеев С.А., 163, **190**
Федотов И.К., **192**
Филатов Г.А., **86**
Филиппова А.Д., **194**
Хазова К.М., 165
Хамизов Р.Х., 16
Ходан А.Н., 38
Хорошилов А.В., 121
Целых Л.О., **253**
Цивадзе А.Ю., 202
Цыс К.В., **196**
Чегерев М.Г., 196
Чежина Н.В., 226
Чеканников А.А., 236
Челпанов В.И., 165
Чистяков А.С., **89**
Шайдулин Р.Р., **198**, 208
Шаповалов С.С., 82, **91**,
131, 214
Шекунова Т.О., 206
Шлёнская Н.Н., **92**
Шмелев М.А., **94**, 139
Щербинин А.В., 48
Юрова П.А., **96**, 129
Юртаева С.В., **99**
Япрынцев А.Д., **101**, 103, 169
Ярославцев А.Б., 96, 141, 167,
208, 238
Maeder T., 76, 151