



ИОНХ РАН

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

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

МОСКВА / АПРЕЛЬ / 2022

**XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2022. – 259 с.**

ISBN 978-5-6045474-5-8

Настоящие материалы Конференции созданы на основании информации, предоставленной участниками и одобренные организационным комитетом. Материалы тезисов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике. **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии** посвящена новым работам в области общей и неорганической химии:

- синтезу и изучению новых неорганических веществ и материалов;
- химическому строению и реакционной способности координационных соединений;
- теоретическим основам химической технологии и разработки эффективных химико-технологических процессов;
- методам и средствам химического анализа и исследования веществ и материалов

ISBN 978-5-6045474-5-8



9 785604 547458

Издательство: ООО «МЕКОЛ», 107564, Россия, Москва,  
ул. Краснобогатырская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16

@ Все права на издание принадлежат ООО «МЕКОЛ»

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



**ИОНХ РАН**

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

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

2022 г: 5-8 апреля



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

↑ [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)

📍 [chemrussia](https://chemrussia.ru)



**Журнал неорганической химии**

[sciencejournals.ru/journal/nergkhim/](http://sciencejournals.ru/journal/nergkhim/)

[www.springer.com/journal/11502](http://www.springer.com/journal/11502)



**ООО «Месол»**

[www.mesol.ru](http://www.mesol.ru)



ИОНХ РАН запустил Telegram-канал для публикации информации о новостях химической науки, научных исследованиях, публикациях, конференциях и грантах  
<https://t.me/chemrussia>

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН создал телеграмм-канал «ИОНХ РАН. Химия в России и за рубежом», посвященный ключевым мероприятиям и событиям в области химии и материаловедения.

Канал ежедневно публикует пресс-релизы о перспективных разработках и исследованиях российских и зарубежных химиков, интервью и экспертные мнения ведущих исследователей, а также информацию об актуальных научных мероприятиях. Если Вы интересуетесь современными достижениями в области химии и основными тенденциями ее развития, хотите регулярно получать информацию о конкурсах и грантах, конференциях, вебинарах и лекциях, подписывайтесь на телеграмм-канал <https://t.me/chemrussia>



@CHEMRUSSIA

# СОДЕРЖАНИЕ

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пленарные	7
Устные	11
Стендовые	62
Флэш-доклады	79

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Пленарные	113
Устные	116
Стендовые	159
Флэш-доклады	186

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Пленарные	226
Устные	228
Стендовые	240
Флэш-доклады	246

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	256
----------------------	-----



**СЕКЦИЯ  
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ»**

**ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Головешкин А.С., Ушаков И.Е., Лененко Н.Д., Голубь А.С.

*Лаборатория Рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН  
golov-1@mail.ru*

Дисульфид молибдена является одним из наиболее известных 2D материалов, применение которого востребовано во многих областях благодаря уникальным физико-химическим свойствам его полиморфных модификаций: стабильной полупроводниковой (2H) с тригонально-призматическим полиэдром Mo-S и метастабильной проводящей (1T) с октаэдрическим полиэдром. Стабилизация 1T-MoS<sub>2</sub> является актуальной задачей, поскольку эта модификация (в чистом виде или в смеси с 2H) необходима для целого ряда применений.

Для стабилизации 1T-модификации MoS<sub>2</sub> в работе синтезированы гетерослоистые соединения, в которых отрицательно заряженные слои 1T-MoS<sub>2</sub> чередуются со слоями органических катионов [1]. В качестве гостевых катионов были использованы производные алкил(арил)аминов и гетероциклов, различающиеся формой, размером и набором заместителей, потенциально способных образовывать нековалентные взаимодействия с сульфидными слоями и тем самым существенно влиять на стабилизацию 1T-MoS<sub>2</sub>.

Для установления структуры соединений были применены моделирование дифрактограмм с использованием сверхъячейки Уфера и последующая квантовохимическая оптимизация полученных моделей. Предложенный подход позволил впервые установить строение сульфидных и гостевых слоев в гетерослоистых соединениях MoS<sub>2</sub>, выявить характер нанорельефа слоев 1T-MoS<sub>2</sub> и его влияние на положение органических молекул. С помощью квантовохимических расчетов были выявлены и охарактеризованы нековалентные взаимодействия различных типов (CH $\cdots$ S,  $\pi\cdots$ S, NH $\cdots$ S) между слоями 1T-MoS<sub>2</sub> и органическими катионами [1-3].

Обсуждается влияние нековалентных взаимодействий на термическое поведение, спектральные и каталитические свойства материалов. Так, изучение электрокаталитических свойств гетерослоистых соединений MoS<sub>2</sub> показало их высокую активность в реакции выделения водорода из воды и значительно более высокую устойчивость характеристик к термовоздействию по сравнению с чистым 1T-MoS<sub>2</sub> [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00225)*

[1] Goloveshkin A.S. et al. Stabilization of 1T-MoS<sub>2</sub> sheets by imidazolium molecules in self-assembling hetero-layered nanocrystals – Langmuir, 2015, 31, 8953–8960.

[2] Goloveshkin A.S. et al. Probing hydrogen-bonding properties of a negatively charged MoS<sub>2</sub> monolayer by powder X-ray diffraction and density functional theory calculations – ACS Omega, 2020, 5(9), 4603–4610.

[3] Goloveshkin A.S. et al. Enhancement of 1T-MoS<sub>2</sub> superambient temperature stability and hydrogen evolution performance by intercalating a phenanthroline monolayer – ChemNanoMat, 2021, 7, 447-456.



# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Медведев А.Г.<sup>1</sup>, Михайлов А.А.<sup>1</sup>, Гришанов Д.А.<sup>1</sup>, Трипольская Т.А.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>2</sup>,  
Приходченко П.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН, Москва, Россия  
*medvedev.chem@gmail.com*

Координационные пероксосоединения представляют большой научный и практический интерес, обусловленный их высокой реакционной способностью и широким спектром биологической активности. Несмотря на актуальность этой области координационной химии, выражающуюся в ежегодном росте числа научных публикаций по данной тематике, ряд направлений в химии пероксокомплексов остается недостаточно исследованным. В частности, относительно мало изучены координационные соединения р-элементов с пероксидсодержащими лигандами. В связи с этим получение и характеристика новых координационных соединений р-элементов с пероксидсодержащими лигандами является актуальной задачей. На сегодняшний день среди более 130 пероксокомплексов р-элементов известны только четыре структурно охарактеризованных гидропероксокомплекса (В, Sn, Si и Ge) с локализованными протонами гидропероксогруппы, два из которых получены и исследованы в ИОНХ РАН [1].

Выполнено исследование структуры и свойств координационных соединений олова и свинца (IV) с органическими пероксидами в качестве лигандов. Исследовано равновесие в растворах, содержащих пероксид водорода и гидроксид трифенилсвинца(IV). Показано, что добавление избытка пероксида водорода приводит к замещению гидроксолигандов гидропероксолигандами. Впервые получен и структурно охарактеризован пероксокомплекс свинца - гидропероксид свинца  $\text{Ph}_3\text{PbOOH}$ . Данное соединение является первым примером кристаллического 1D координационного полимера гидропероксокомплексов. Кристаллическая структура  $\text{Ph}_3\text{PbOOH}$  представлена бесконечными цепями, параллельными оси *a*. Облучение кристаллического гидропероксокомплекса ультрафиолетом (264 нм) приводит к образованию супероксидного комплекса свинца(IV). Исследована каталитическая активность кристаллического  $\text{Ph}_3\text{PbOOH}$ . Показано, что гидропероксокомплексы могут рассматриваться как соли двухосновной кислоты - пероксида водорода и проявляют сходные свойства в образовании Н-связи.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10208)*

[1] *Medvedev A.G., Grishanov D.A., Churakov A.V., Mikhaylov A.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. Hydroperoxo double hydrogen bonding: Stabilization of hydroperoxo complexes exemplified by triphenylsilicon and triphenylgermanium hydroperoxides. CrystEngComm, 2020, 22, 1922-1928.*

# ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТА И ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cd(II) И Ln(III)

**Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Сидоров А.А., Еременко И.Л.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия.  
shmelevma@yandex.ru*

Использование различных замещенных бензойных кислот – достаточно удобный и доступный инструмент управления нековалентными взаимодействиями, влияющими на молекулярное и кристаллическое строение соединений, так и на их свойства. Для большинства бензойных кислот характерно образование

водородных связей и присутствие стекинг-взаимодействий, прочность которых легко регулируется введением заместителей в бензольное кольцо.

На примере соединений  $\{Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}\}_x$  (где phen – 1,10-фенантролин) показано, что в зависимости от температуры кристаллизации они могут кристаллизоваться в полимерной  $[Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n$  (1) или молекулярной  $[Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]$  (2) форме. Стабилизация полимерной структуры 1 связана с внутримолекулярными стекинг-взаимодействиями, C-F...π, C-H...F контактами в кристаллической упаковке комплекса, что обуславливает близкое к параллельному расположению всех пентафторфенильных заместителей карбоксилатных анионов и координированных молекул phen полимерной цепи.

В отличие от комплексов пентафторбензойной кислоты, для полученного соединения с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой состава  $[Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6HF_4COO)_{10}]$  (3) характерно молекулярное строение, что может быть свидетельством менее сильных межмолекулярных взаимодействий для этого изомера тетрафторбензойной кислоты по сравнению с пентафторбензоатным анионом.

Также удалось выделить гетеролептические бензоатно-пентафторбензоатные комплексы состава  $[Eu_2(phen)_2(C_6H_5COO)_2(C_6F_5COO)_4]$  (4) и  $[Eu_2Cd_2(phen)_2(C_6H_5COO)_2(C_6F_5COO)_4]$  (5), структуры которых стабилизированы сильными нековалентными взаимодействиями (стекинг, C-F...π, C-H...F взаимодействия).

Комплексы 1-4 демонстрируют яркую металл-центрированную люминесценцию в зеленой области спектра. Выявлено, что для полимерного соединения 1 и молекулярного 2 значительно различаются значения квантовых выходов люминесценции (квантовый выход составляет 63% для 1, 33% для 2 и 45% для 3). Показано, что квантовый выход люминесценции для комплекса 4 значительно превышает значения для гомолептического аналога (квантовый выход составляет 80 % для 4, 50 % для  $[Eu_2(phen)_2(C_6H_5COO)_6]$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации МК-94.2022.1.3*



**СЕКЦИЯ  
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ»  
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОКСИДЕ ЭРБИЯ ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА С ДУГОВЫМ ИСТОЧНИКОМ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Архипенко А.А.

*Центр коллективного пользования физическими методами исследования  
веществ и материалов ИОНХ РАН  
alexandra622@mail.ru*

Редкоземельные элементы являются важнейшими компонентами, востребованными в науке, индустрии, медицине, энергетике и ряде других сфер. Химические, физические и физико-химические свойства материалов, полученных с использованием РЗЭ, во многом зависят от химического состава исходных веществ и материалов. Наличие примесей в следовых количествах способно существенно влиять на качество материала. Для определения примесного состава применяют различные методы определения – атомно-эмиссионный и масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой (АЭС- и МС-ИСП), дуговой атомно-эмиссионный (ДАЭС) и другие. Каждый из этих методов имеет как достоинства, так и комплекс ограничений. Особенно очевидными они становятся при определении малых содержаний примесей, в связи с сопутствующими матричными и межэлементными влияниями. Одним из радикальных приемов устранения такого рода влияний без потери чувствительности определения примесей является химическое преобразование пробы, направленное на химическое выделение и концентрирование искомых компонентов. В данной работе предложен подход к сорбционному концентрированию Bi, Cd, Cu, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta из оксида эрбия с последующим определением в фазе сорбента. Для этой цели выбраны S-,N-содержащие сорбенты, которые уже продемонстрировали свою эффективность [1-2]. Особое внимание уделено разработке метода ДАЭС анализа для определения аналитов непосредственно в фазе сорбента, без предварительного растворения. Для разработки методики выбраны условия сорбционного концентрирования (время; температура; предельные концентрации аналитов, кислоты для растворения оксида эрбия, комплексообразователей; масса сорбента) и дугового атомно-эмиссионного определения (режим работы генераторы; время съемки спектра; концентрация носителей; соотношение пробы и спектрального буфера; межэлектродное расстояние; конфигурация электрода; аналитические линии).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180)*

[1] Дальнова О.А., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С., Карпов Ю.А. Новые комплексообразующие полимерные аминоктиоэфирные сорбенты в аналитическом контроле возвратного металлосодержащего сырья редких и благородных металлов // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. №3. С. 181-188.

[2] Филатова Д.Г., Архипенко А. А., Статкус М. А., Михеев И. В. , Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Сорбция As (III) и Se (IV) из водных растворов для определения методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 19-22

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ $\text{Co}^{2+}$ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

**Балыбина В.А.<sup>1,2</sup>, Ярусова С.Б.<sup>1</sup>, Гордиенко П.С.<sup>1</sup>,  
Шичалин О.О.<sup>2</sup>, Папынов Е.К.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория защитных покрытий и морской коррозии ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория ядерных технологий ИНТупМ ДВФУ, Владивосток, Россия  
tarataychenko.lera@mail.ru

При разработке материалов для сорбции и иммобилизации  $^{60}\text{Co}$  авторами данной работы была показана эффективность силикатов кальция, полученных в различных многокомпонентных системах, на основе кальций- и кремнийсодержащих соединений, в том числе, техногенного происхождения. По технологии искрового плазменного спекания (ИПС) на основе силикатов кальция были получены твердотельные матрицы для иммобилизации кобальта с высокой гидролитической устойчивостью (не более  $10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ) [1,2], что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов.

В данном исследовании изучен процесс сорбции кобальта сорбентом на основе силиката кальция с удельной поверхностью  $22.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и плотностью  $2.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , полученным из техногенных отходов борного производства. Определены термодинамические параметры этого процесса. Опыты по сорбции проводили в статических условиях из водных растворов хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией ионов  $\text{Co}^{2+}$  от 1 до  $200 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$  при соотношении Т:Ж, равном 1:400, и температурах 20, 40 и  $60^\circ\text{C}$ .

Установлено, что при повышении температуры величина сорбционной емкости исследуемого материала возрастает от 0.72 до  $1.33 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . При концентрациях ионов  $\text{Co}^{2+}$  до  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  существенных различий в величине сорбционной емкости не наблюдается. После аппроксимации температурной зависимости логарифма константы равновесия линейным уравнением ( $y=8525x-32.813$ ;  $R^2=0.9489$ ) рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакции катионного обмена. Найденные параметры процесса:  $\Delta H=-69.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S = 267.1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Представляет дальнейший интерес изучение кинетики сорбции кобальта и влияния солевого фона на процесс сорбции.

*Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН (тема № 0205-2021-0002) и в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования (тема № 00657-2020-0006).*

# КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ag(I): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

**Баравиков Д.Е.,<sup>1,2</sup> Луценко И.А.,<sup>2</sup> Долгушин Ф.М.,<sup>2</sup> Еременко И.Л.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва  
dbbaravikov@gmail.com

Быстрый рост устойчивости (резистентности) микроорганизмов к антибиотикам побуждает исследователей искать все новые типы соединений, способных противостоять болезнетворным бактериям – стрептококкам, стафилококкам, пневмококкам, а также чрезвычайно устойчивым к неблагоприятным условиям, обладающим системой генов природной лекарственной устойчивости *Mycobacterium tuberculosis* (МБТ, палочка Коха). В этом отношении серебро с давних времен используется в качестве «естественного антибиотика» и в составе различных мазей, растворов, примочек обуславливает высокую противомикробную активность.

Цель данной работы заключалась в разработке способов синтеза координационных соединений Ag(I) с анионами 2-фуранкарбоновой (Hfur), 5-нитро-2-фуранкарбоновой (5NO<sub>2</sub>-fur) и 2-индолкарбоновой кислот (ИКК). Были получены моно- [Ag(NH<sub>3</sub>)(ИКК)] (**1**, рис. 1а) и полимерные [Ag(fur)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**, рис. 1б), [Ag(5NO<sub>2</sub>-fur)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**3**), [Ag(ИКК)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**) комплексы, строение которых установлено методом РСА.

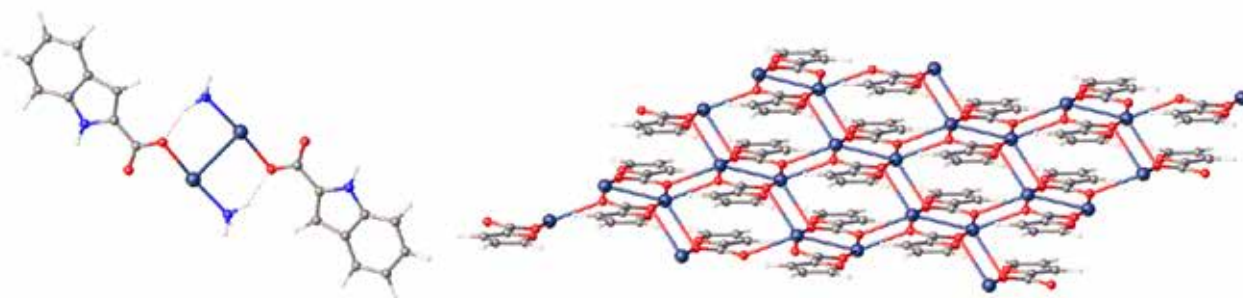


Рисунок 1 – Молекулярный комплекс **1** (а) и фрагмент кристаллической упаковки **2** (б)

Биологическая активность соединений **1-4** определена *in vitro* в отношении штаммов микобактерий - непатогенного *Mycolicibacterium smegmatis* (является модельным для МБТ), а также против ряда Г(+) и Г(-) бактерий).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Биологическая активность определена в ИОГен РАН (к.б.н., с.н.с. Беккер О.Б.) и НИИНА им. Г.Ф. Гаузе.

# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

**Блинов Д.О., Новикова У.В., Воронина Ю.К.,  
Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л.**

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН  
daniil.blinou@gmail.com*

Координационные полиядерные соединения парамагнитных 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот активно исследуются в связи с проявляемыми ими магнитными свойствами [1]. Интерес к ним связан с возможностью изменять строение и свойства образующихся соединений, варьируя заместители в метиленовой группе малоновой кислоты, а также путем введения в состав комплекса иных по своей электронной природе ионов металлов. На данный момент собрано большое количество данных по синтезу, особенностям строения и свойствам комплексов переходных металлов с анионами замещенных малоновых кислот [2], за исключением железа.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры десяти новых координационных соединений железа(III):  $[\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})_3]_n$  (**1**),  $[\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})_3]_n$  (**2**),  $\{(\text{NEt}_4)[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]\}_n$  (**3**),  $[\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$  (**4**),  $[\text{RbFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CsFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$  (**6**),  $\{[\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{cbdc})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**7**),  $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$  (**8**),  $\{[\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{cpdc})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**9**),  $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4]_n$  (**10**) ( $\text{mal}^{2-}$ ,  $\text{cbdc}^{2-}$  и  $\text{cpdc}^{2-}$  - анионы малоновой, циклобутан-1,1-дикарбоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты, соответственно).

При взаимодействии нитрата железа(III) с соответствующей солью малоновой или замещенной малоновой кислоты образуются 2D- и 3D-полимерные координационные соединения. В полученных соединениях атом железа(III) находится в окружении двух (для соединений **3-6**, **10**) или трех (для **1**, **2**, **7-9**) хелатно координированных малонат-анионов. Показательным примером влияния радиуса гетерометалла на строение образующихся соединений является ряд **4-6**, в котором в зависимости от размера 1s-металла образуются *цис*- или *транс*-изомерные комплексы. Отдельно стоит упомянуть соединение **10**, в котором два бисхелатных фрагмента  $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_2\}^-$  объединены в биядерный тетраанион  $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{cpdc})_4\}^{4-}$  двумя мостиковыми гидроксогруппами. В дальнейшем предполагается использование данного соединения в качестве прекурсора для получения гетерометаллических комплексов M(II)-Fe(III) (M(II) = Mn(II), Cu(II), Zn(II) и т.д.).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (19-73-10181)*

[1] Zorina-Tikhonova E., Matyukhina A., Skabitskiy I., Shmelev M., Korchagin D., Babeshkin K., Efimov N., Kiskin M. and Eremenko I. Cobalt(II) complexes based on benzylmalonate anions exhibiting field-induced single-ion magnet slow relaxation behavior // Crystals. 2020. V. 10. P. 1130.

[2] Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Гомо- и гетероядерные архитектуры полиядерных комплексов, содержащие анионы замещенных малоновых кислот: синтетические подходы и анализ молекулярного и кристаллического строения // Журнал структурной химии. 2019. Т. 60. № 6. С. 893.

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ln(III)-Cu(II) ТРИМЕТИЛАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

**Бовкунова А.А.<sup>1</sup>, Бажина Е.С.<sup>1</sup>, Шмелев М.А.<sup>2</sup>, Воронина Ю.К.<sup>1</sup>, Бабешкин К.А.<sup>3</sup>,  
Ефимов Н.Н.<sup>3</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup> и Еременко И.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов

для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

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

bovkunovaanna@gmail.com

Класс координационных соединений, которые благодаря своей квантовой природе могут проявлять свойства классического магнита на уровне отдельно взятой молекулы (мономолекулярные магниты, SMM), привлекают интерес исследователей благодаря их возможному применению для создания устройств сверхплотного хранения информации, а также мономолекулярных спиновых вентилях и спиновых транзисторов [1]. Улучшение динамических характеристик мономолекулярных магнитов может быть потенциально достигнуто путем сочетания в составе одной молекулы ионов Cu<sup>II</sup> и Ln<sup>III</sup> для введения в систему обменных взаимодействий ферромагнитного типа, которые могут эффективно подавлять квантовое туннелирование в нулевом поле (QTM), что приводит к повышению энергетического барьера перемагничивания ( $\Delta_{эфф}$ ). Целью настоящей работы является разработка подходов к синтезу гетерометаллических Cu<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> комплексов с анионами триметилуксусной кислоты и изучение влияния строения полученных соединений на их магнитные свойства.

Найдено, что реакция Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, триметилуксусной кислоты (Hpriv) и NaOH в соотношении 1:2:7:9 в смеси растворителей EtOH-MeCN приводит к образованию 1D-координационных полимеров [Na<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(priv)<sub>10</sub>(EtOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Yb) (**1**<sub>Ln</sub>), а при замене NaOH на LiOH в аналогичных реакциях образуются молекулярные комплексы [Cu<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(priv)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>·4EtOH (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Yb) (**2**<sub>Ln</sub>). В случае же использования в качестве основания изопропиламина (Pr<sup>i</sup>NH<sub>2</sub>) и проведении аналогичной синтезу **1** и **2** реакции с соотношением исходных реагентов 1:1:7:9 в MeCN, в зависимости от природы иона лантанида, формируются анионные комплексы (H<sub>3</sub>NPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>[Ln<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>(priv)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>NPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] (Ln = Eu, Gd) (**3**<sub>Ln</sub>) или (Pr<sup>i</sup>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(priv)<sub>8</sub>(Hpriv)<sub>2</sub>(iPrNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (Ln = Y, Tb, Dy, Yb) (**4**<sub>Ln</sub>). Соединения **1**, **2** и **4** имеют тетраядерный металлоостов {Cu<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>}, где атомы металла связаны между собой четырьмя μ-мостиковыми анионами priv<sup>-</sup> и двумя μ<sub>3</sub>-мостиковыми OH-группами, в отличие от комплексов **3**, где OH-мостики отсутствуют, а связывание двух биядерных фрагментов {Cu(μ-priv)<sub>3</sub>Ln} происходит за счет коротких контактов Cu...O.

По данным магнетохимических исследований комплексы **1**<sub>Dy</sub>, **2**<sub>Dy</sub>, **2**<sub>Yb</sub> и **4**<sub>Yb</sub> демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле, а комплекс **4**<sub>Dy</sub> – даже в его отсутствии, что позволяет отнести данные соединения к классу мономолекулярных магнитов.

[1] Moreno-Pineda E., Wernsdorfer W. Measuring molecular magnets for quantum technologies// Nature Reviews Physics. 2021. V. 3. P. 645-659.



# ИОДЗАМЕЩЁННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ Cu(II) И Zn(II): РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

[Бондаренко М.А.](#)<sup>1,2</sup>, Адонин С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ЮУрГУ, Челябинск

[bondarenko@niic.nsc.ru](mailto:bondarenko@niic.nsc.ru)

Карбоксилатные комплексы составляют один из наиболее изученных классов координационных соединений, отличающийся разнообразием структурных типов. Часто в качестве лигандов используются ароматические карбоксилаты, среди которых можно выделить производные галогензамещенных кислот. Можно предположить, что они могут выступать как строительные блоки, способные к супрамолекулярной ассоциации за счет галогенной связи (ГС), что представляет самостоятельный интерес. В данной работе нами получена серия комплексов меди и цинка с анионами 2-иодбензойной (2-IBA) [1], 3,5-дииодсалициловой (DISA) [2] и пентаиодбензойной (PIBA) [3] кислот. Показано, что, в зависимости от прекурсора и условий синтеза, в случае DISA могут образовываться моно-, ди-, три- (пример показан на Рис. 1 –  $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$ ) или тетраядерные комплексы, а также одномерные координационные полимеры. В случае PIBA комплексы образуют сильные ГС в твердом теле.

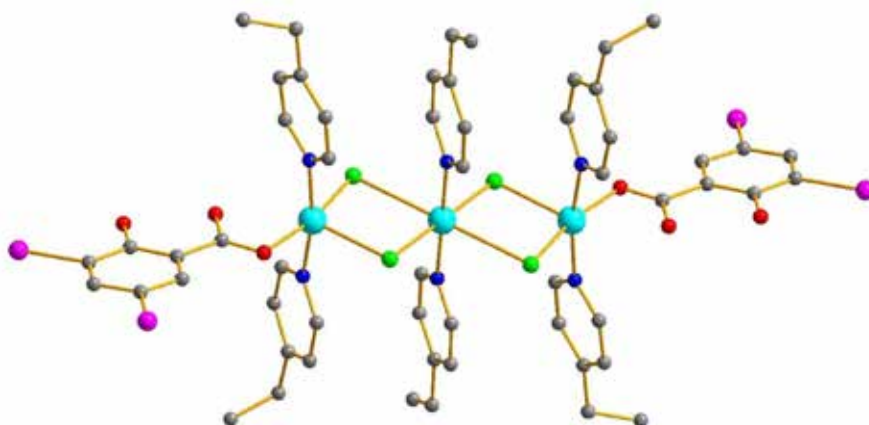


Рис. 1. Структура полученного  $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ 21-73-20019

[1] Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. // Inorganica chimica acta. 2021. Т. 524. статья № 120436.

[2] Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. // Journal of molecular structure. 2021. Т. 1244. статья № 130942

[3] Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. // Polyhedron. 2022. Т. 214. статья №115644

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ BODIPY С СЫВОРОТОЧНЫМИ АЛЬБУМИНАМИ

**Бочаров П.С.<sup>1,2</sup>, Ксенофонтов А.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
bochpavl@gmail.com

Класс флуорофоров BODIPY (BDP, бор(III)дипиррометенаты) в настоящее время находятся под пристальным взглядом ученых, что легко объясняется уникальными физико-химическими, особенно спектральными, свойствами данных соединений. В настоящее время BDP находят применение в самых разных областях, в том числе изучается возможность их применения в качестве ФДТ-агентов, молекулярных зондов, сенсоров и т.д. Возможность применения BODIPY *in vivo* ограничивается их биодоступностью (большинство соединений этого класса гидрофобны). В свою очередь, водорастворимость BDP1 и BDP2 создает предпосылки их использования для зондирования и маркировки различных биообъектов, например, сывороточных альбуминов (SA).

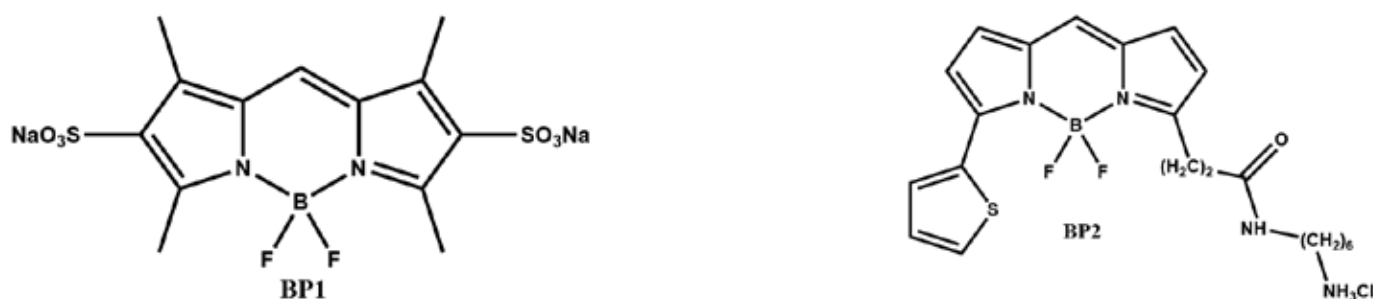


Рис. 1. Структуры водорастворимых BODIPY

Целью работы стало изучение процессов взаимодействия водорастворимых BDP с бычьим (BSA) и человеческим (HSA) сывороточными альбуминами с использованием широкого набора спектральных методов и молекулярного докинга.

В докладе будут представлены результаты спектральных исследований, позволившие определить природу чувствительности флуоресцентного отклика BDP, в виде тушения флуоресценции, и селективность к присутствию SA как в среде PBS, так и в моче человека. Молекулярный докинг позволил определить сайты связывания BDP с белком, термодинамические параметры такого взаимодействия, подтверждая стабильность образуемых супрамолекулярных комплексов за счет преобладающих специфических взаимодействий.

Таким образом, водорастворимые BDP1 и BDP2 могут служить флуоресцентными зондами для визуализации транспортных белков крови, а также для их дальнейшего использования в качестве маркеров различных биообъектов в организме и количественного определения HSA в физиологических жидкостях человека.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-197.2021.1.3).*

# ВОЗМОЖНА ЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ?

[Буйкин П.А.](#)<sup>1,2</sup>, Котов В.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья,

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

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

Вопрос о возможности получения соединений с заданной кристаллической структурой стоит во многих областях химии. В рамках получения светопоглощающих соединений для перовскитных солнечных элементов решение этого вопроса позволило бы контролировать оптические характеристики получаемых соединений. Тем не менее, попытки получить галометаллаты с определенной структурой аниона в большинстве случаев не приводят к желаемым результатам. В данной работе показана одна из возможных причин препятствующих целенаправленному получению соединений с заданным анионным составом.

Сравнение энергий связей  $\text{Bi-I}$ , образующих октаэдры  $\{\text{BiI}_6\}$  в структуре иодовисмутата 1,4'-бипиридиния  $[\text{PyPyH}]_2[\text{PyPy}]_2[\text{Bi}_6\text{I}_{26}]$ , показало, что энергия образования структурных единиц  $\{\text{BiI}_6\}$  оказывается практически одинаковой в этом соединении, несмотря на широкий диапазон длин связей  $\text{Bi-I}$  (2.84 – 3.60 Å). Последующий анализ энергий связей  $\text{Bi-I}$  в доступных в КБСД 229 структурах гибридных иодовисмутатов и 262 иодовисмутат-анионах, входящих в их состав, показал равенство суммарных энергий связей в октаэдрах  $\{\text{BiI}_6\}$  и для других соединений, то есть переход из одной комплексной формы аниона в другую происходит практически без изменения энергии. Среднее значение энергии октаэдров составляет 64.4 ккал/моль при среднеквадратичном отклонении всего 1.6 ккал/моль. Данное значение не зависит от температуры и строения анионов. При этом величина отклонения энергии от среднего значения соответствует величинам энергий слабых невалентных взаимодействий в кристаллической структуре. Таким образом, полученные данные позволяют полагать, что формирование конечной структуры гибридных иодовисмутатов определяется совокупностью слабых межмолекулярных взаимодействий и не зависит от строения висмут-содержащего аниона. Исходя из результатов исследования, можно заключить, что целенаправленный синтез гибридных галовисмутатов с определенной структурой аниона практически невозможен. Полученные результаты были опубликованы в журнале *Mendelev Communications* [1].

1. Kotov V.Y., Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A., Ananyev I.V., Gavrikov A.V., Medvedev M.G. // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 166.

# РОЛЬ КАТИОНА В ИОДОВИСМУТАТАХ И ПОЛИИОДОВИСМУТАТАХ ГОМОПИПЕРАЗИНА

**БЫКОВ А.В., Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Лысенко К.А., Шевельков А.В.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
bykov.andrey.sw@gmail.com*

В настоящее время галогенидные комплексы металлов 14 и 15 групп привлекают большое внимание исследователей благодаря перспективным фотогальваническим, люминесцентным и нелинейно-оптическим свойствам этих соединений, их способности проявлять фото- или термохромизм. Огромное разнообразие анионных подструктур галогенметаллатов достигается за счет различного соединения октаэдров  $\text{MX}_6$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Предполагается, что образование аниона определённого строения определяется природой органического катиона и условиями синтеза, но четких корреляций до сих пор не установлено. [1] В данной работе детально исследуется влияние условий синтеза на состав и структуру йодовисмутатов и полийодовисмутатов на примере гомопиперазина (1,4-диазациклогептан,  $\text{Hpipe}$ ), способного выступать в качестве темплата при формировании структур.

При кристаллизации из водных растворов  $\text{HI}$  в зависимости от соотношения исходных реагентов ( $\text{Hpipe}$  и  $\text{BiI}_3$ ) и присутствия  $\text{I}_2$  образуются соединения  $(\text{HpipeH}_2)_4\text{BiI}_6(\text{I}_3)(\text{I})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HpipeH}_2)_4[\text{Bi}_2\text{I}_{10}][\text{BiI}_6]_2(\text{I}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{HpipeH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В работе мы анализируем системы слабых взаимодействий, так в структурах  $(\text{HpipeH}_2)_4[\text{Bi}_2\text{I}_{10}][\text{BiI}_6]_2(\text{I}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{HpipeH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  катион  $\text{HpipeH}_2^{2+}$  образует  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  связи с дискретными анионами  $\text{BiI}_6^{3-}$  и  $\text{Bi}_2\text{I}_{10}^{4-}$  и  $\text{O-H}\cdots\text{I}$  с молекулами воды, формируя трёхмерную систему водородных связей. А в  $(\text{HpipeH}_2)_4\text{BiI}_6(\text{I}_3)(\text{I})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержатся псевдослои  $[(\text{HpipeH}_2)_4(\text{I})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{4+}$ , между которыми располагаются изолированные анионы  $\text{BiI}_6^{3-}$  и  $\text{I}_3^-$ .

Медленным упариванием растворов  $(\text{HpipeH}_2)\text{I}(\text{I}_3)$  и  $\text{BiI}_3$  в ацетонитриле при разном соотношении реагентов получены соединения состава  $(\text{HpipeH}_2)_2\text{BiI}_6(\text{I}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4$ ,  $(\text{HpipeH}_2)_2\text{Bi}_2\text{I}_{10}(\text{I}_2)$ ,  $(\text{HpipeH}_2)_2\text{Bi}_6\text{I}_{22} \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$ . В их структурах также присутствуют  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  контакты катиона с дискретными анионами и молекулами ацетонитрила, формирующие трехмерные системы слабых взаимодействий. Кроме того, в  $(\text{HpipeH}_2)_2\text{Bi}_2\text{I}_{10}(\text{I}_2)$  характерные дискретные анионы  $\text{Bi}_2\text{I}_{10}^{4-}$  соединены мостиковыми  $\text{I}_2$  в псевдоцепи в результате образования слабых связей  $\text{I}\cdots\text{I}$ .

В рядах синтезированных соединений с увеличением соотношения  $\text{HpipeH}_2^{2+}:\text{Bi}$  уменьшается ядерность дискретных анионов. Во всех полученных йодовисмутатах и полийодовисмутатах наблюдается образование катионом схожих контактов  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  с анионами йодовисмутатов,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-$  и  $\text{N-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ ) с молекулами растворителя, что позволяет нам утверждать о темплатном эффекте катиона. Для полученных соединений исследована термическая устойчивость, получены и проанализированы спектры диффузного отражения, строение полийодидных фрагментов подтверждено КР-спектроскопией.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-50007*

[1] Mercier N., Louvain N., Bi W. Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids // CrystEngComm. 2009. № 5, 720-734.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ АЗОФЕНОКСИГРУППЫ

**Бычкова А.Н., Еремеев И.Е., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*anna.bychkova150397@gmail.com*

Фталоцианины обладают уникальными фотохимическими и электронными свойствами. Особое внимание уделяется расширению диапазона поглощения металлофталоцианинов, одним из методов является введение дополнительного хромофорного фрагмента на периферии макроцикла. Расширение диапазона поглощения за счет введения в молекулу азокхромофора дает возможность использования фталоцианинов в качестве фотоактивных веществ, в том числе в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Одним из наиболее эффективных методов получения, замещенных фталоцианинов является нитрильный. На первом этапе работы диазотированием анилина была получена соль диазония, которую сразу использовали в реакции азосочетания с 4-бромфенолом (схема 1). Нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле на соответствующий остаток 2-фенилазо-4-бромфенола был получен 4-(2'-фенилазо-4'-бромфенокси)фталонитрил. Синтез металлокомплексов осуществляли темплатной конденсацией соответствующего фталонитрила с ацетатом цинка или магния при 190 °С.

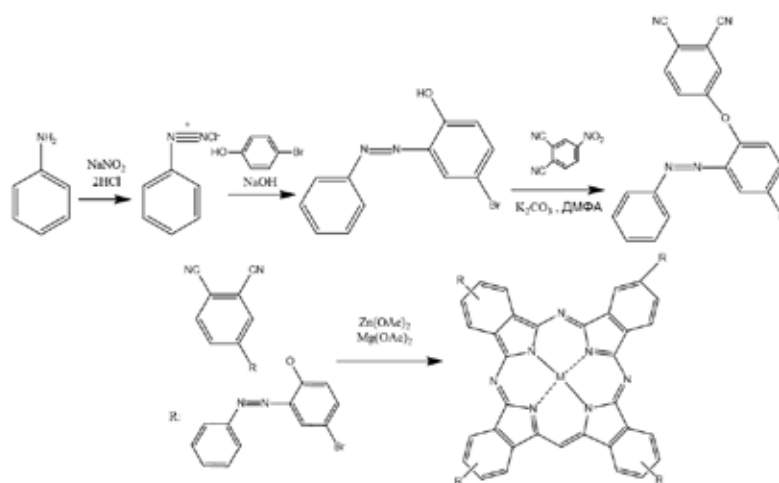


Схема 1.

Полученные соединения были отчищены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Индивидуальность полученных продуктов осуществляли методами электронной, ИК – спектроскопии, а также методом MALDI-TOF- спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-23-00831 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

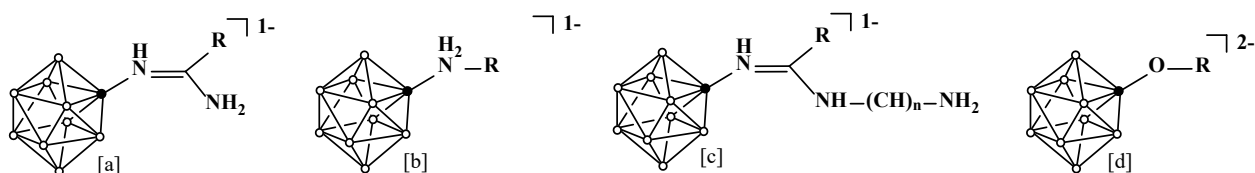
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С НУКЛЕОФИЛАМИ

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

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

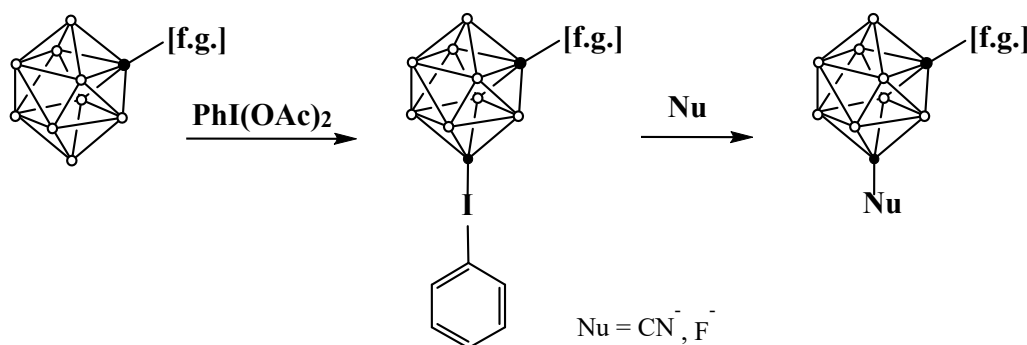
veravoynova@rx24.ru

Одной из актуальных задач современной химии бороводородных соединений является получение полифункциональных замещённых производных с функциональными группами различной природы – это позволяет в одной молекуле объединять векторные, диагностические и терапевтические функции. Однако получение таких сложных молекулярных ансамблей требует тщательной проработки методологии введения каждого из типов групп.



R = Me, Et, <sup>t</sup>Bu, Ph, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr

Нитрильные и оксониевые производные клозо-декаборатного аниона являются удобными платформами для создания новых соединений. На основе нитрильных производных при взаимодействии с водным раствором аммиака и различными органическими аминами можно получать амидин-клозо-декабораты. Все перечисленные производные клозо-декаборатного аниона способны вступать во взаимодействие с  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  с образованием новых соединений за счёт создания связи В-І. Процесс протекает в мягких условиях при комнатной температуре.



Дальнейшая модификация на основе процессов нуклеофильного замещения *inco*-групп в полученных дизамещённых производных позволяет вводить ряд функциональных групп. Реакция протекает в довольно мягких условиях - 8 часов при температуре кипения растворителя (метанол, ацетонитрил) в инертной атмосфере с количественными выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00450).

# НОВЫЕ НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ: ВАРИАЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

**Воробьёва А.А.<sup>1</sup>, Чистяков Г.Д.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>1</sup>, Лысенко К.А.<sup>1</sup>,  
Захаров К.В.<sup>2</sup>, Васильев А.Н.<sup>2</sup>, Болталин А.И.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия  
vorobyova.anna9@gmail.com

Нитратные комплексы переходных металлов представляют большой интерес благодаря своему самобытному кристаллическому строению, обусловленному геометрическими особенностями нитратной группы, способной проявлять переменную дентатность в сочетании с разнообразными мостиковыми функциями. Так, в нитратах Mn(II) и, особенно, Co(II) часто реализуются необычные полиэдры, в которых ионы-комплексообразователи проявляют аномально высокие КЧ 7 и 8. Нитратометаллаты способны образовывать структуры различной размерности, в которых могут присутствовать как изолированные анионы, так и полиядерные координационные полимеры (цепи, ленты, слои или трехмерные каркасы). Большой интерес представляет изучение магнитных свойств полученных соединений: суперобменного взаимодействия в случае протяженных структур [1] и проявлений мономолекулярного магнетизма для островных [2]. В ряде соединений при понижении температуры наблюдаются структурные фазовые переходы. В настоящей работе описан синтез и кристаллическое строение **13** нитратных комплексов состава  $(A)_n[TM_m(NO_3)_l(H_2O)_x](HNO_3)_y$ , где  $A$  – катион нитрозония ( $NO^+$ ), пиридиния ( $PyH^+$ ), нитропиридиния ( $N-NO_2Py^+$ ), бензимидазолия ( $NO_2-BzIm^+$ ) или фенантролиния ( $PhenH_2^{2+}$ );  $TM = Mn(II, III), Co(II, III)$ . Для **6** соединений изучены магнитные свойства.

**Таб. 1.** Нитратные комплексы кобальта и марганца. Розовым цветом выделены координационные полимеры, для которых были изучены свойства низкоразмерного магнетизма, синим – охарактеризованные мономолекулярные магнетики.

Co(II)	$NO[Co(NO_3)_3]^a$	3D	Co(III)	$[Co(Phen)(NO_3)_3](NO_3)(HNO_3)_3^b$	0D
	$(PyH)[Co(NO_3)_3(H_2O)_2]^b$	0D		$[Co(Phen)_2(NO_3)_2](HNO_3)^b$	0D
	$(NO_2-BzIm)[Co(NO_3)_3]^b$	1D	Mn(II)	$NO[Mn_6(NO_3)_{13}]^a$	3D
	$(NO_2-BzIm)_2[Co(NO_3)_4]^b$	0D		$(PyH)[Mn(NO_3)_3]^b$	2D
	$(PyH)_2[Co(NO_3)_4]^b$	0D		$(PyH)_2[Mn(NO_3)_4]^b$	0D
	$Co(NO_3)_2(H_2O)^b$	2D		$(PhenH_2)[Mn(NO_3)_4](HNO_3)^b$	0D
			Mn(III)	$(PyH, N-NO_2Py)[Mn(NO_3)_4]^b$	0D

<sup>a</sup> синтез в системе  $\{N_2O_5+N_2O_4+HNO_3\}$ ,

<sup>b</sup> синтез в вакуумированном эксикаторе над  $P_2O_5$

Работа выполнена при поддержке гранта НИТУ «МИСиС» № K2-2020-039.

[1] Danilovich I. L., Deeva E. B., Bukhteev K. Y. et al. // *Physical Review B*. 2020. 102. 094429.

[2] Chen L., Hui-Hui Cui, Shelby E. Stavretis, et. al. // *Inorg.Chem.* 2016. 55. 12603.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

*Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия  
golalekseival@mail.ru*

Современная химия бора включает большое разнообразие соединений, от обычных боргидридов до высших кластерных клозо-боратных анионов, карборанов и металлоборанов. Их высокая химическая и термическая устойчивость [1], а так же возможность частичной или полной замены атомов водорода на различные гетероатомы существенно расширяет спектр исследований и возможных областей применения этих соединений. Особо можно отметить соединения со связью B-S. Их производные находят применение в качестве активного компонента для создания мембран на полимерной основе для определения антибиотиков [2]. Другим новым направлением их возможного использования является исследование данных соединений в качестве компонентов ионных жидкостей [3]. Дальнейшее исследование этих соединений, включая синтез новых пергалогенированных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона и исследование их физико-химических свойств, может привести к открытию новых возможностей применения данных соединений.

В данной работе представлен синтез пергалогенированных сульфанил-клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}X_9SH]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ ) и исследование их физико-химических свойств. Было установлено, что в результате полного замещения атомов водорода в борном остове на галогены приводит к уменьшению реакционной способности данных соединений для дальнейшей модификации по атому серы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ  
в рамках научного проекта № 20-33-90118.*

1. R.B. King, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1119–1152;
2. A. S. Kubasov, E. S. Turishev, A. V. Kopytin, L. K. Shpigun, K. Y. Zhizhin, and N. T. Kuznetsov, *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, 514, 119992;
3. A.V. Golubev, A.S. Kubasov, A.Yu. Bykov, K.Yu. Zhizhin, E.A. Kravchenko, A.A. Gippius, S.V. Zhurenko, V.A. Semenova, A.A. Korlyukov, N.T. Kuznetsov, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 12, 8592–8604.



# ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА [Co(NH<sub>3</sub>)]<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Гостева А.Н., Семушина Ю.П., Цветов Н.С.

*ИИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская обл., Россия  
angosteva@list.ru*

Двойные комплексные соединения (ДКС) могут применяться как прекурсоры для получения каталитически активных композиций [1]. Зачастую для получения целевых продуктов используется термическое разложение ДКС в различных газовых атмосферах.

В настоящей работе показано влияния гидротермальной обработки ДКС на термическую устойчивость и состав образующихся фаз по сравнению с необработанными соединениями.

Автоклавная обработка образцов [Co(NH<sub>3</sub>)]<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и [Co(NH<sub>3</sub>)]<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]+Al(OH)<sub>3</sub> проводилась при перемешивании в течение 2ч при 200 °С. Проведен термический анализ автоклавированных продуктов в динамическом и статическом режимах в токе воздуха и аргона. Продукты термолитического разложения исследованы с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

При сравнении термограмм ДКС и ДКС+Al(OH)<sub>3</sub> до и после автоклавирования видно, что ход кривых термолитического разложения не совпадает и полностью меняется механизм разложения. При прокаливании в токе аргона [Co(NH<sub>3</sub>)]<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], вне зависимости от наличия гидротермальной обработки, образуется CoFe. Для образца ДКС+Al(OH)<sub>3</sub> без автоклавирования после термолитического разложения образуется смеси оксидов CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а слабоакристаллизованный α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остается в аморфной фазе. В свою очередь, при термолитическом разложении автоклавированного ДКС+Al(OH)<sub>3</sub> образуются сложные оксиды типа Co-Al, Fe-Al. Часть железа находится в виде γ-Fe<sup>0</sup>, которая получается по литературным данным только после нагревания свыше 910 °С [2].

По ИК-спектрам и данным рентгено-структурного анализа известно, что в необработанном ДКС Fe<sup>III</sup> связан с концевым CN<sup>-</sup>. В ИК-спектрах продуктов гидротермальной обработки наблюдается изменение способа координации цианогрупп – часть из них становятся мостиковыми, железо находится в виде Fe<sup>III</sup> и Fe<sup>II</sup>.

Таким образом, наличие гидротермальной обработки оказывает влияние на термическое поведение образцов [Co(NH<sub>3</sub>)]<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и [Co(NH<sub>3</sub>)]<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]+Al(OH)<sub>3</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке НИР № 0226-2019-0040 и Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках научного проекта МК-5323.2021.1.3.*

[1] Gosteva A.N., Kulikova M.V., Semushina Y.P., Chudakova M.V., Tsvetov N.S., Semushin V.V. Catalytic Activity of Thermolyzed [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>] in CO Hydrogenation Reaction -*Molecules*, 2021, 26, 3782. <https://doi.org/10.3390/molecules26133782>

[2] Гуляев А.П. *Металловедение*. - 5-е перераб. доп. изд. М.: Металлургия, 1978

# СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Демаков П.А.

*Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
*demakov@niic.nsc.ru*

Динамические МОКП, способные претерпевать обратимые структурные переходы при гостевом обмене или физико-химических воздействиях, представляют особый интерес как основа функциональных материалов нового поколения. «Подстройка» координационной решетки под адсорбат максимизирует эффективность взаимодействий гость-хозяин, а гистерезис адсорбции или физических характеристик открывает возможности эффективного хранения летучих субстратов в твердом виде, стабилизации реакционноспособных частиц, хранения информации, создания эффективных систем доставки и визуализации [1, 2].

Структурная динамика координационных полимеров является фактором, осложняющим как их синтез, так и их характеризацию. С другой стороны, с ее помощью возможно эффективное модулирование функциональных характеристик материала, в том числе сорбционных, оптических и сенсорных, а также влияние на процессы, происходящие с гостем, инкорпорированным в подвижную координационную решетку, в том числе направление и стереохимию химических реакций.

В работе представлены уникальные результаты исследования методом РСА монокристаллов гостевого обмена в двух нежестких металл-органических каркасах  $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$  (**1**;  $chdc^{2-} = \text{транс-1,4-циклогександикарбоксилат}$ ,  $dabco = 1,4\text{-диазабцикло}[2.2.2]\text{октан}$ ) и  $[Eu_2(DMF)_4(ttdc)_3]$  (**2**;  $DMF = N,N\text{-диметилформамид}$ ,  $ttdc^{2-} = \text{транс-тиенотиофендикарбоксилат}$ ), обладающих принципиально разными типами структурной динамики. Показано, что непрерывная растяжимость координационной решетки в **2** предпочтительна для сохранения монокристалличности при гостевом обмене, по сравнению с ограниченной растяжимостью в **1**. Исследовано влияние гостевого обмена на люминесцентные свойства аддуктов на основе **2**. Успешно проведены реакции фотоиндуцируемого [2+2]-циклоприсоединения в порах металл-органического каркаса **2** с сохранением монокристалличности и выявлено влияние стерических факторов на возможность протекания этих реакций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 19-73-20087*

[1] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. I. Functional porous coordination polymers – *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 18. – P. 2334–2375.

[2] Murdock C. R., Hughes B. C., Lu Z., Jenkins D. M., Approaches for synthesizing breathing MOFs by exploiting dimensional rigidity – *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 258–259, No. 1. – P. 119–136.

[3] Aljammal N., Jabbour C., Lu Z., Chaemchuen S., Juzsakova T., Verpoort F., Flexibility in metal–organic frameworks: A basic understanding – *Catalysts.* – 2019. – V. 9, No. 6. – P. 1–31.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(I) И Ag(I) НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ПИРИДИЛ)АРСИНА

Демьянов Я.В., Артемьев А.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
demyanov@niic.nsc.ru*

В последние годы люминесцентные комплексы Cu(I) и Ag(I) с различными пниктидными лигандами представляют значительный интерес как перспективные материалы для создания OLED-устройств, люминесцентных сенсоров и биологических меток [1]. Важной особенностью этого класса люминофоров является богатое структурное разнообразие, обуславливающее нетривиальные фотофизические свойства, например, термо- и механохромизм люминесценции.

В настоящей работе нами синтезированы и исследованы новые комплексы Cu(I) и Ag(I) на основе трис(2-пиридил)арсина. Взаимодействие последнего с CuI, CuBr и AgClO<sub>4</sub> при комнатной температуре приводит к образованию как моноядерного комплекса **1** или биядерного комплекса **2**, так и пятиядерного кластера **3** (рис. 1).

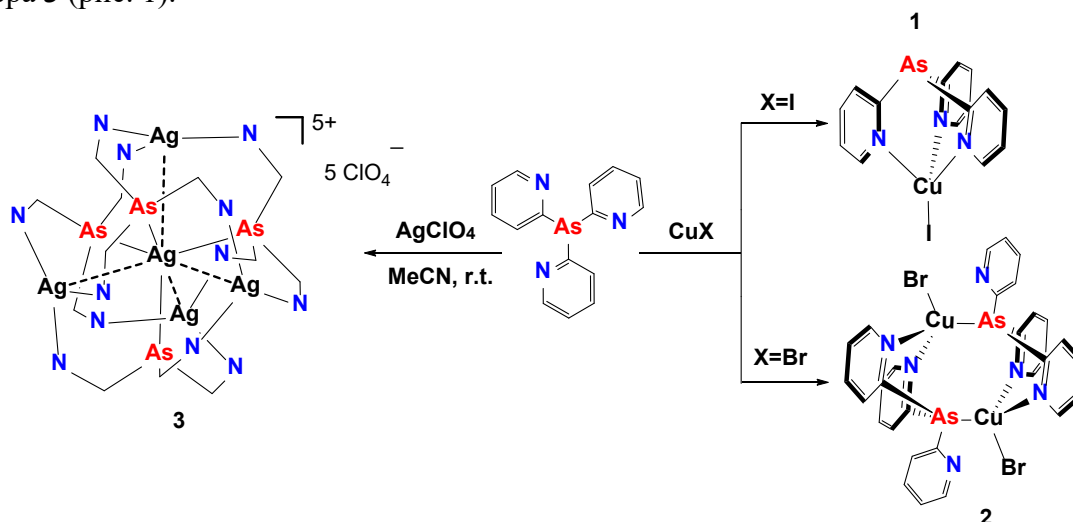


Рис. 1. Схема синтеза комплексов Cu(I) и Ag(I).

Строение и фазовая частота синтезированных комплексов была установлена методами РСА, РФА, ИК, а состав подтверждён элементным анализом. При комнатной температуре полученные кристаллические комплексы Cu(I) **1** и **2** проявляют яркую фотолюминесценцию с  $\lambda_{\text{max}} = 605$  и  $510$  нм, соответственно. При охлаждении до 77 К наблюдается значительное усиление фотолюминесценции и батохромный сдвиг максимума эмиссии на ~10 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-10110).*

[1] M. Wallesch, D. Volz, D.M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Brase. Bright Coppertunities: Multinuclear CuI Complexes with N–P Ligands and Their Applications // Chem. Eur. J. 2014, 20, 1 – 14.

# ГЕТЕРО-D/F-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИФОСФИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ ВТОРОЙ ПОЛОВИНЫ РЯДА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Дёмкин А.Г., Сухих Т.С., Конченко С.Н.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

demag@niic.nsc.ru

Основным методом получения полифосфидных комплексов лантаноидов является восстановление фосфорсодержащих субстратов комплексами двухвалентных лантаноидов. В работах [1,2] было показано, что восстановление пентаметилпентафосфаферроцена циклопентадиенильными комплексами Ln(II) приводит к образованию гетерометаллических d/f полифосфидных комплексов различной нуклеарности (рис. 1).

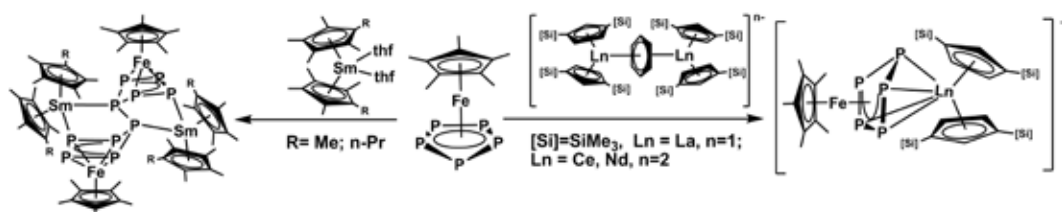


Рис. 1. Методы синтеза полифосфидных комплексов лантаноидов

Однако к настоящему моменту полифосфидные комплексы были получены лишь для лантаноидов первой половины ряда. В попытке расширить число вовлекаемых лантаноидов, нами было изучено взаимодействие  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$  с  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}][\text{BPh}_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) при восстановлении  $\text{KC}_8$ , а также с  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{H}_2\text{Bu}_3$ ), генерируемыми в растворе восстановлением  $[\text{Cp}^*_2\text{LnI}]$ .

Было установлено, что взаимодействие  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$  с  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}][\text{BPh}_4]/\text{KC}_8$  приводит к восстановительной димеризации  $\text{P}_5^-$ . В результате получен ряд гетеро-d/f-металлических комплексов  $[\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}_2(\text{P}_{10})(\text{FeCp}^*)_2]$  (рис. 2, левая часть). Взаимодействие же  $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}]$  с  $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$  привело не к восстановлению, а к нуклеофильной атаке кольца  $\text{P}_5$  атомом углерода депротонированного *трет*-бутильного заместителя в  $\text{Cp}^*$  (рис. 2, правая часть). В докладе обсуждаются особенности изученной химии и строение полученных гетеро-d/f-металлических комплексов.

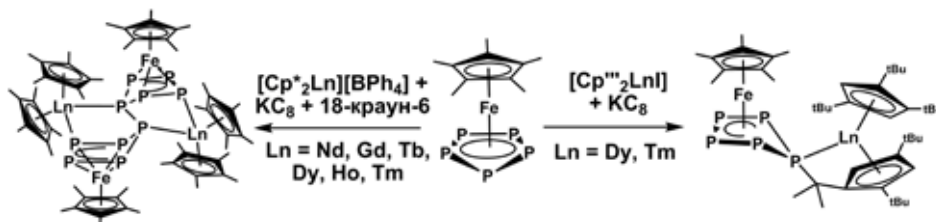


Рис. 2. Схема синтеза полифосфидных комплексов лантаноидов второй половины ряда

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-03-00568).

[1] T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko and P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2183.

[2] N. Reinfandt, N. Michenfelder, C. Schoo, R. Yadav, S. Reichl, S. N. Konchenko, A. N. Unterreiner, M. Scheer and P. W. Roesky, *Chem. – A Eur. J.*, **2021**, 27, 7862.

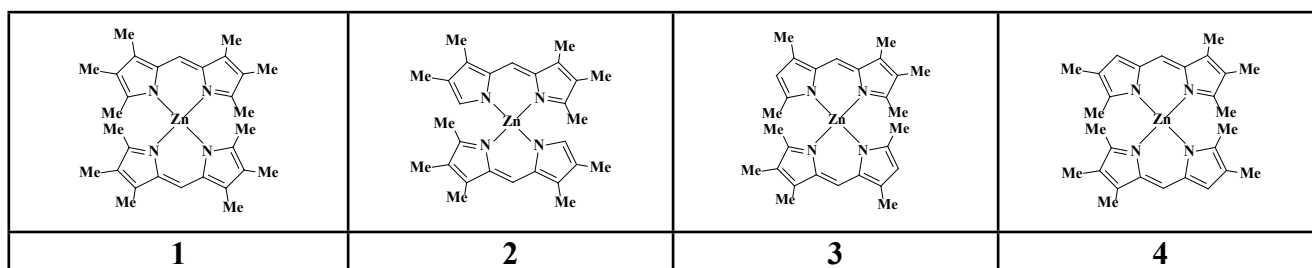
# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТАТОВ ЦИНКА(II)

[Добадаева С.А.](#)<sup>1</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>, Антипа Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, Россия  
[sonya\\_dogadaeva@mail.ru](mailto:sonya_dogadaeva@mail.ru)

В настоящее время большое внимание ученых привлекают люминофоры на основе дипиррометенов и их координационных соединений. Благодаря сочетанию практически полезных свойств (высокой хромофорной активности, интенсивной флуоресценции, фото- и термоустойчивости) эти люминофоры находят широкое применение в различных областях науки и техники, в качестве флуоресцентных меток и сенсоров, генераторов синглетного кислорода, ограничителей лазерного излучения, агентов в ФДТ. Хорошо зарекомендовали себя дипиррометенаты цинка(II). Следует ожидать, что изменение числа и положения заместителей в пиррольных фрагментах, а также природы растворителя приведет к изменению физико-химических свойств комплексов цинка.



Цель работы заключалась в установлении влияния несимметричного алкильного замещения на спектрально-люминесцентные характеристики соединений **1-4**, а также на их фото- и термостабильность.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что комплексы цинка обладают высокой хромофорной активностью ( $\lg \epsilon = 4.60-5.26$ ). В случае  $\alpha$ - и  $\beta$ - незамещенных комплексов **2** и **3** наблюдается гипсохромное смещение максимума интенсивной полосы поглощения по сравнению с гексаметилзамещенным соединением **1**. Если свободным остается  $\beta$ -положение (соединение **4**), то максимум первой полосы в электронных спектрах поглощения смещается bathochромно. Аналогичная закономерность наблюдается в спектрах испускания. Квантовый выход флуоресценции исследованных дипиррометенатов цинка показал очень сильный отклик на свойства растворителя. Например, при переходе от неполярных (циклогексан, гексан) и ароматических (толуол) сред к полярным (пропанол, этанол, ДМФА) квантовый выход флуоресценции уменьшается практически до нуля, т. е. изученные соединения проявляют сенсорные свойства к полярности растворителя. В докладе также представлены результаты исследования фотостабильности комплексов **1-4** в растворе (циклогексан, толуол) и их термостабильности в твердой фазе.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ

Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
dubskikh@niic.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются быстро развивающимся и важным классом соединений. Использование серосодержащих лигандов приводит к улучшению сорбционных характеристик за счет возникновения дополнительных индукционных диполь-дипольных взаимодействий между субстратом и легко поляризуемым гетероатомом [1].

В настоящей работе были синтезированы двух- и трёхмерные координационные полимеры на основе  $Mn^{2+}$  и 2,2'-бифтиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты ( $H_2btdc$ ). Структуры соединений установлены с помощью монокристаллического рентгеноструктурного анализа. МОКП охарактеризованы рядом физико-химических методов, подтверждающих их фазовую и химическую чистоту.

Варьированием солиганда и соотношения исходных соединений достигается разнообразие строительных блоков, на которых основаны координационные полимеры. Были проведены измерения магнитных восприимчивостей этих соединений в диапазоне температур 1.77 – 330 К в магнитных полях до 10 кОе. Для трёхмерного МОКП были проведены сорбционные измерения изотерм адсорбции  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $C_2$  углеводородов при различных температурах. Рассчитана селективность адсорбции для бинарных газовых смесей по разным моделям, в том числе и по модели IAST.

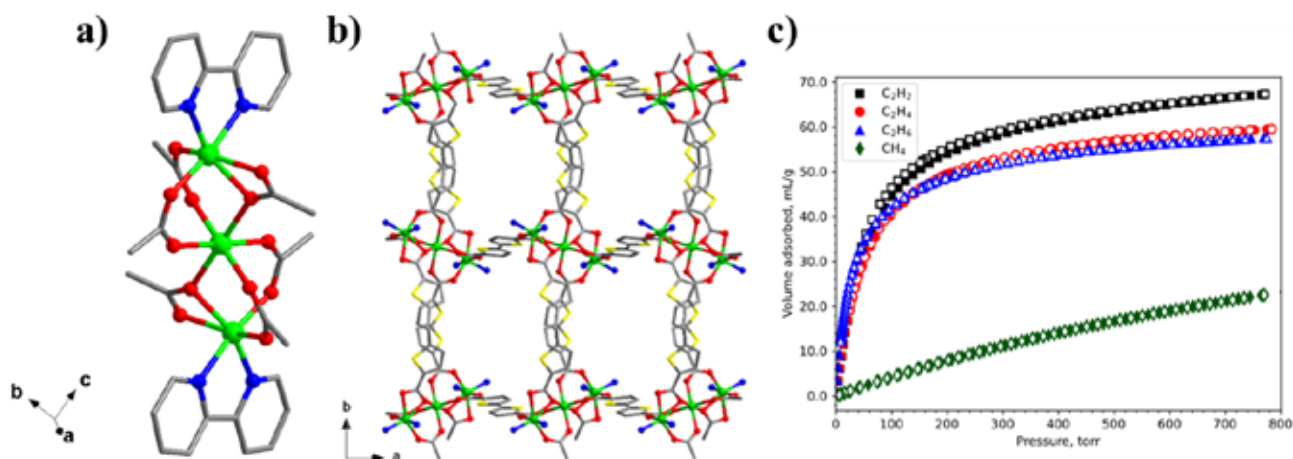


Рис. 1. Вторичный строительный фрагмент (a) и проекция (b) каркаса  $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$ ; изотермы адсорбции углеводородов при 273 К (c)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00203)

[1] P.A. Demakov, S.S. Volynkin, D.G. Samsonenko et al. A Selenophene-Incorporated Metal–Organic Framework for Enhanced  $CO_2$  Uptake and Adsorption Selectivity// *Molecules*. 2020. V. 25. 4396.

# СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИФЕНИЛ ОЛОВА И СВИНЦА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ

**Егоров П.А., Гришанов Д.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.**

Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН  
pavel-p1998@mail.ru

Органические пероксиды нашли широкое применение как селективные и дешевые окислители, в частности в процессах асимметричного эпоксирирования и дигидроксилирования алкенов. Органические гидропероксиды используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации. Процессы окисления с участием органических пероксидов часто проводят в присутствии катализаторов на основе соединений *p*- и *d*-элементов [1]. Ряд комплексов *p*-элементов с органическими пероксидами был получен ранее. Однако, согласно Кембриджскому банку структурных данных, на сегодняшний день координационные соединения олова и свинца(IV) с органическими пероксидами структурно не охарактеризованы. Нами получены и охарактеризованы кристаллические кумил- и *трет*-бутил пероксиды трифенил олова ( $\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$  и  $\text{Ph}_3\text{SnOObu}$ , соответственно), а также кумилпероксид трифенилсвинца ( $\text{Ph}_3\text{PbOOCMe}_2\text{Ph}$ ) [2]. Кристаллическая структура соединений установлена методом РСА. Соединения охарактеризованы методами порошковой дифракции, ИК- и Раман-спектроскопии и ДТА анализа. Образование *трет*-бутилпероксида трифенил олова в присутствии основания в растворе было исследовано методом ЯМР-спектроскопии  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ .

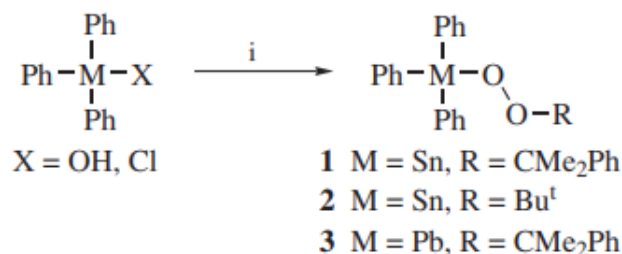


Рис. 1. Схема синтеза пероксокомплексов: *i*,  $\text{PhMe}_2\text{COOH}$ ,  $\text{PhH}$  (где  $\text{X} = \text{OH}$ ) или  $t\text{BuOOH}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  (газ) (для  $\text{X} = \text{Cl}$ ).

Показано, что, правило Майера [3], утверждающее о том, что пероксид водорода является слабым лигандом по отношению к элементам главных групп, может быть распространено и на органические гидропероксиды, которые становятся активными лигандами только после депротонирования в присутствии оснований.

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Совета по грантам Президента Российской Федерации МК-4450.2021.1.3

[1] A. Uhl, M. Bitzer, H. Wolf, D. Hermann, S. Gutewort, M. Völkl, I. Peroxy Compounds, Organic. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.

[2] Medvedev A.G., Sharipov M.Yu., Grishanov D.A., Eshtukov A.V., Churakov A.V., Buldashov I.A., Egorov P.A., Ovadia L., Prikhodchenko P.V. Synthesis and crystal structure of triphenyltin and lead complexes with organic peroxides // Mendeleev Communications. 2022. V. 32 (1). P. 57-59.

[3] DiPasquale A.G., Mayer J. M. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin // Journal of the American Chemical Society. 2008. V. 130. P. 1812-1813.

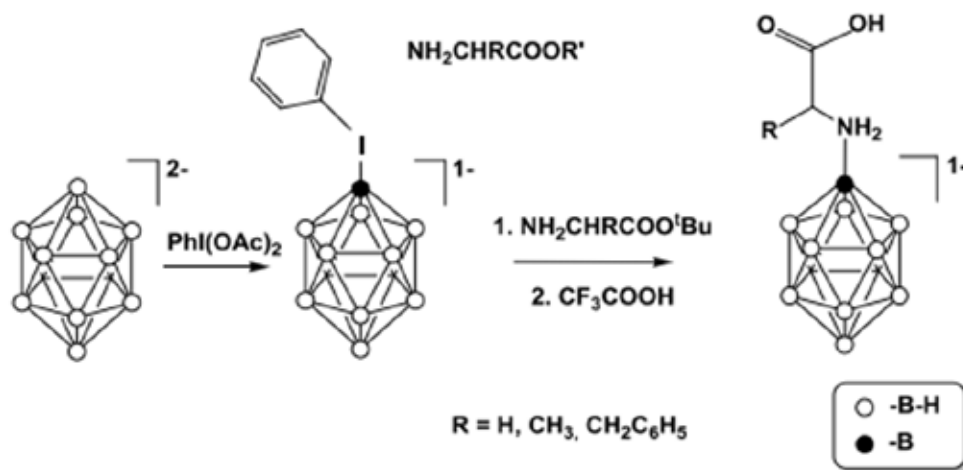
# ИОДОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ТЕРРАНОСТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

[Жданов А.П.](#), Жижин К.Ю.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

zhdanov@igic.ras.ru

Неинвазивная *in vivo* визуализация препаратов для прогностической оценки и эффективности нейтрон-захватной терапия (НЗТ) в настоящее время является одним из лимитирующих факторов для широкого применения данной технологии лечения злокачественных опухолей, в том числе как метода выбора первой линии лечения. Величина поглощенной дозы в НЗТ на 50-80% определяется реакцией взаимодействия нейтронов с бор-содержащим препаратом, а потому знание истинной концентрации бора в нормальных и опухолевых тканях является основой качественного планирования и достоверной оценки поглощенной дозы при НЗТ. Наиболее часто на современном этапе развития метода НЗТ применяют методы МРТ и КТ для визуализации распределения борного препарата в органах и тканях. В связи с чем разработка подходов к получению соединений бора, сочетающих в себе несколько функций – векторную, терапевтическую и диагностическую – является актуальнейшей задачей.



В докладе будут рассмотрены реакции с участием анионов  $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{I}^-\text{Ph}]^{1-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}^-\text{Ph}]^{1-}$  и ряда нуклеофильных реагентов, а также различные способы дальнейшей модификации полученных замещенных клозо-боратов с заданным набором свойств и подходы к получению терраностических борсодержащих агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда Проект № 21-73-10292



# МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Загузин А.С.<sup>1,2</sup>, Адонин С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ЮУРГУ, Челябинск

zaguzin@niic.nsc.ru

Химия металлорганических координационных полимеров (МОКП) активно развивается на протяжении последних двух десятилетий. Благодаря своим свойствам они находят применение в сорбции и хранении газов, различных сенсорных устройствах, доставке лекарств, катализе и др. Дальнейшее развитие МОКП подразумевает использование новых линкеров или «строительных блоков», которые могут влиять на физико-химические свойства получаемых металлорганических полимеров. Использование строительных блоков, способных к образованию галогенной связи может быть перспективным подходом к решению ряда задач. Во-первых, это сорбция диiodа, представляющая интерес с точки зрения эффективного удаления радиоактивного <sup>131</sup>I. Во-вторых, это селективная сорбция галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, полихлорированные бифенилы и др.) являются опасными поллютантами.

В данной работе нами был синтезирован ряд МОКП на основе иодзамещенных дикарбонновых кислот – 2-иодтерефталевой (2-I-bdc) и 5-иодизофталевой (5-I-ipa): [Zn<sub>2</sub>(2-I-bdc)<sub>2</sub>dabco] (1) (dabco = 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан), [M<sub>2</sub>(2-I-bdc)<sub>2</sub>bpe] (M = Zn (2), Co (3)) (bpe = 1,2-бис(4-пиридил)этан), [Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] (ThioTerPy = 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридин) (4), [Zn(5-I-ipa)] (5). Полученные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Изучена селективность сорбции синтезированных МОКП по отношению к смесям органических субстратов, а также их способность сорбировать диiod (I<sub>2</sub>) из газовой фазы [1-3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ 21-73-20019*

[1] Zaguzin, A. S., Sukhikh, T. S., Sakhapov, I. F., Fedin, V. P., Sokolov, M. N., Adonin, S. A // *Molecules*. 2022. 27. №. 4. 1305.

[2] Zaguzin, A. S., Sukhikh, T. S., Kolesov, B. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A // *Polyhedron*. 2022. 212. 115587.

[3] Zaguzin, A.S., Mahmoudi G., Sukhikh, T.S., Sakhapov, I.F., Zherebtsov, D.A., Zubkov, F.I., Valchuk, K.S., Sokolov, M.N., Fedin, V.P., Adonin, S.A. // *J. Mol. Struct.* 2022, 1255, 132459.

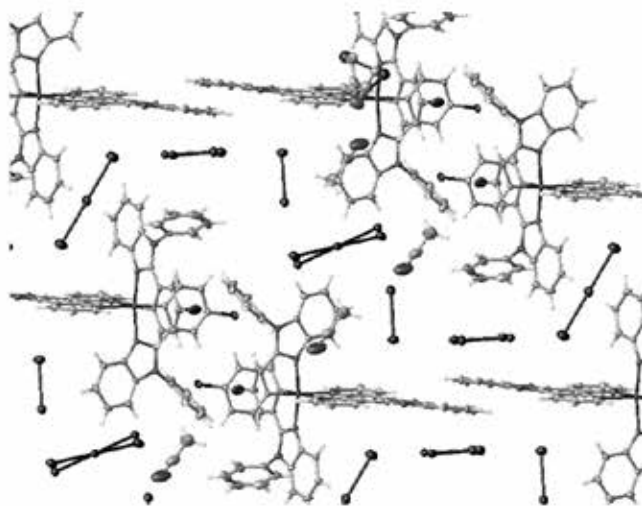
# КРИСТАЛЛОХИМИЯ КАТИОННЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С ПОЛИИОДИДНЫМИ АНИОНАМИ

Захаров А.Ю., Калле П., Беззубов С.И.

*Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН*  
*alexan.zakharov@ya.ru*

В настоящее время актуальна проблема разработки способов получения “зеленой” энергии, одним из которых является использование солнечных элементов, сенсibilизированных красителем (DSSC). Однако, в настоящее время такие ячейки имеют сравнительно небольшую энергоэффективность, что связано с рядом побочных процессов, протекающих в устройстве. Одним из таких процессов является обратный перенос электрона в паре краситель-медиатор. Для разработки эффективных и стабильных ячеек необходимы исследования прямых и побочных процессов переноса электронов, что влечет за собой необходимость создания модельной системы с эффективным пространственным разделением зарядов. Однако исследование системы «краситель-медиатор» в растворе затруднено из-за высокой подвижности частиц в жидкой среде. Мы предлагаем рассматривать кристаллы положительно заряженного красителя и противоиона медиатора в качестве модельной системы.

В работе подобраны условия кристаллизации соединений с заданной архитектурой полииодидов (от  $I_3^-$  до  $I_\infty^-$ ), систематически изучено строение полученных кристаллов. На основе анализа кристаллических упаковок широкой серии образцов предсказано, что перенос заряда может осуществляться в системах, где присутствуют полииодидные цепи. По данным литературы [1], полииодидные цепи действительно могут проводить заряд, а также являются перспективным твердым медиатором в DSSC на основе органических красителей.



*Фрагмент полииодидной цепи в структуре соединения  $[Ir(dppz)(4-Clpbi)_2] I_\infty$ .*

1. E. Tanaka, N. Robertson Polyiodide solid-state dye-sensitized solar cell produced from a standard liquid  $I^-/I_3^-$  electrolyte // J. Mat. Chem. A, 8(38), 19991-19999. DOI:[10.1039/D0TA07377F](https://doi.org/10.1039/D0TA07377F)

# РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЙ КРАСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ BODIPY ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МАРКИРОВКИ ЧСА

[Кернер А.А.](#)<sup>1</sup>, Ксенофонтова К.В.<sup>1</sup>, Молчанов Е.Е.<sup>1</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1,2</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИГХТУ, Иваново, Россия

<sup>2</sup>ИВГПУ, Иваново, Россия

arenrek@gmail.com

Разработка флуоресцентных маркеров для белковых молекул является перспективным направлением современной химической науки. В этой связи целью данной работы стал синтез, исследование спектральных свойств и флуоресцентная маркировка глобулярного белка человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) производным борфторидного комплекса дипиррометена (BODIPY), реакционноспособным по отношению к аминогруппам.

Синтез реакционноспособного сукцинимидного эфира 4-(4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-s-индацен-8-ил)-бензойной кислоты NHS-Ph-BODIPY осуществлен путем химической модификации 4-(4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-s-индацен-8-ил)-бензойной кислоты COOH-Ph-BODIPY N-гидроксисукцинимидом в присутствии активатора карбоксильной группы N,N'-дициклогексилкарбодиимида [1]. Полученное соединение охарактеризовано посредством масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Для COOH-Ph-BODIPY и NHS-Ph-BODIPY получены спектры поглощения и флуоресценции, а также рассчитаны фотофизические характеристики в ряду органических растворителей. Установлено, что данные флуорофоры обладают слабым сольватохромным эффектом.

Флуоресцентная маркировка белка проведена за счет реакции конъюгации между NHS-Ph-BODIPY (28 экв.), растворенным в диметилсульфоксиде, и ЧСА (1 экв.), растворенным в бикарбонатном буферном растворе с рН, равным 8,3, через аминогруппу радикала лизина. После завершения процесса реакционная смесь очищена от непрореагировавшего красителя посредством диализа.

Для маркированного белка получены спектры поглощения и флуоресценции, а также рассчитаны фотофизические характеристики. На основе спектров поглощения оценена степень мечения, то есть соотношение числа молекул флуорофора, приходящихся на одну молекулу белка, которая составила около четырех.

Таким образом, полученный в рамках данной работы реакционноспособный краситель на основе BODIPY является перспективным флуоресцентным маркером для целей детектирования, отслеживания и визуализации белковых молекул.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации СП-2910.2021.4 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)*

[1] Brellier M., Duportail G., Baati R. Convenient synthesis of water-soluble nitrilotriacetic acid (NTA) BODIPY dyes – Tetrahedron Letters, 2010, vol. 51, p. 1269 – 1272.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С ИОДОМ

[Киселева М.А.](#)<sup>1,2</sup>, [Захаров А.Ю.](#)<sup>1</sup>, [Беззубов С.И.](#)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН  
<sup>2</sup>Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
[marina.a.kiseleva15@gmail.com](mailto:marina.a.kiseleva15@gmail.com)

Октаэдрические бис-циклометаллированные комплексы иридия(III) с вспомогательными β-дикетонатными лигандами обладают высокой термодинамической и кинетической стабильностью, высокими квантовыми выходами фосфоресценции, что обуславливает их применение в качестве излучателей в светоизлучающих диодах, фотодинамической терапии, биоимиджинге и в качестве фотосенсибилизирующих красителей в солнечных батареях – ячейках Грэтцеля. В таких устройствах комплекс вступает в контакт с иод-содержащим медиатором (редокс-парой I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>), поэтому важно понимать природу этих взаимодействий.

В связи с этим, работа нацелена на изучение взаимодействий β-дикетонатных циклометаллированных комплексов иридия(III) с различными формами иода. В качестве модельного объекта был использован п-хлорбензимидазолный комплекс иридия(III) с ацетилацетоном. В результате исследования показано, что модельный комплекс претерпевает количественное превращение с образованием уникального координационного 1D-полимера или димерного комплекса с мостиковыми атомами иода. Установлена цепочка превращений данных веществ (схема 1), соединения охарактеризованы <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР, РФА, РСА, ТГА/ДСК.

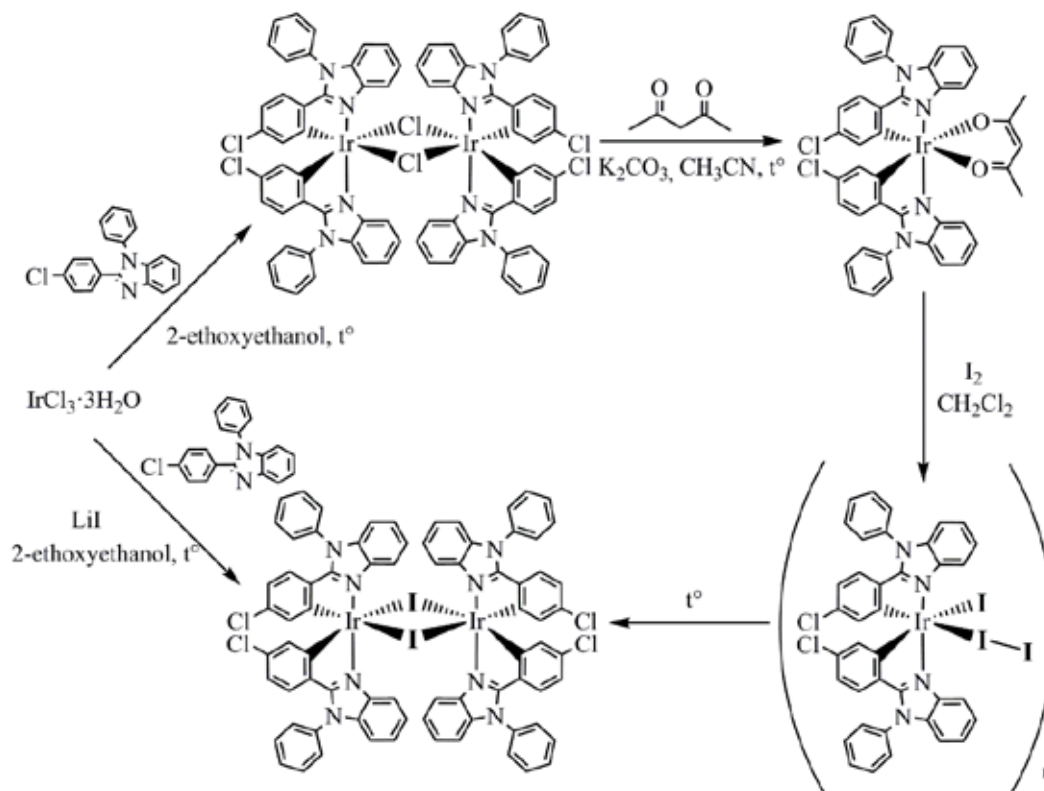


Схема 1. Последовательность проведенных превращений.

# ПРОТОНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

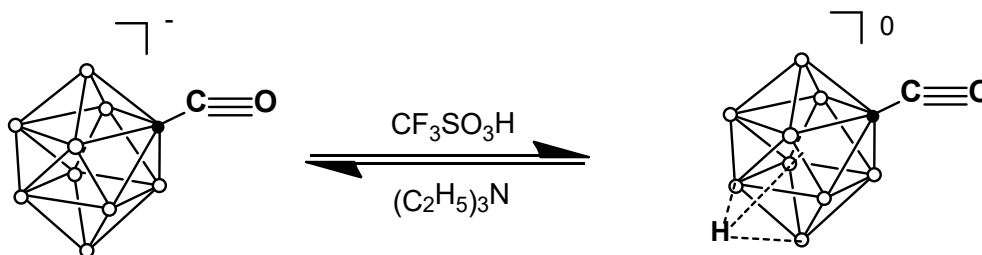
Клюкин И.Н.<sup>1</sup>, Колбунова А.В.<sup>1,2</sup>, Новиков А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва

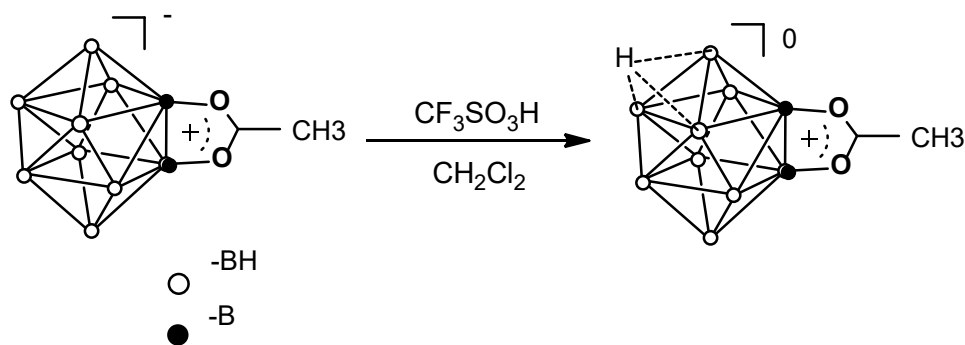
<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Факультет химии, 101000, Россия, Москва

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Россия, Санкт-Петербург  
klukinil@gmail.com

Получение протонированных комплексов *клозо*-декаборатных анионов представляет большой интерес для дальнейшей направленной функционализации кластерного остова. В данной работе нами были изучены соответствующие комплексы производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород и бор-углерод. Нами был предложен подход к получению протонированного комплекса моно-карбонильного производного *клозо*-декаборатного  $[B_{10}H_9CO^*H_{fac}]^0$ . Данный подход основывается на протонировании  $[B_{10}H_9CO]^-$  избытком трифторметансульфониевой кислоты  $CF_3SO_3H$ . При этом борный кластер протонируется количественно. Процесс протонирования носит обратимый характер, добавление основания в реакционную смесь приводит к образованию исходного моно-карбонильного производного.



Нами были изучены протонированные аналоги производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Получение данных комплексов осуществляли на основе взаимодействия карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$  с трифторметансульфониевой кислотой  $CF_3SO_3H$  в среде дихлорметана  $CH_2Cl_2$ . Контроль за ходом процесса осуществляли на основе данных  $^{11}B$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР и ИК-спектроскопии. Для полученных целевых веществ было выполнено квантово-химическое моделирование для установления основных структурных особенностей.



Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 20-73-00326.

# ФУРОАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

[Кошенкова К.А.](#)<sup>1,2</sup>, Луценко И.А.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Беккер О.Б.<sup>3</sup>, Еременко И.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

<sup>3</sup>Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

*ksenia-18.11.99@mail.ru*

Основной задачей современной медицины является противостояние вирусным и инфекционным заболеваниям. Многие годы проблема туберкулеза является одной из десяти ведущих причин смертности во всем мире. Его терапия блокируется быстрой выработкой микобактериями туберкулеза (МБТ; палочка Коха) различных видов резистентности. Одним из путей решения данной проблемы является создание биологически активных молекул с новым механизмом действия. Возможно, такими веществами могут стать комплексные соединения, содержащие эссенциальные (жизненнонеобходимые) металлы (Cu, Zn, Co, Fe, Mg и др.).

Ионом комплексообразователем была выбрана медь, поскольку является важным микроэлементом для живых организмов, участвует во всех аспектах метаболизма, включая митохондриальное окислительное фосфорилирование, детоксикацию свободных радикалов, синтез и денатурацию нейротрансмиттеров, образование пигментов, синтез соединительной ткани и метаболизм железа.

В качестве главной органической молекулы была взята 2-фуранкарбоновая кислота, фурановое ядро которой является основой ряда антибактериальных препаратов, таких как фуразолидон, фурадонин, хинифурил и др. Для усиления биологической активности использовались N-донорные лиганды - фенантролин и его производные: 1,10-фенантролин (1,10-phen), 1,7-phen, неocupроин (neocup), 5-нитро-1,10-фенантролин (5NO<sub>2</sub>phen). Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения координационных соединений меди(II) с N-донорными лигандами, определение их структуры, стабильности и биологической активности *in vitro* в отношении штаммов *M. smegmatis* (является модельным для вирулентного МБТ), *M. tuberculosis H37Rv*, *SKOV-3*.

Синтезированы моно- [Cu(fur)<sub>2</sub>L] (L=1,10-phen (**1**), 5NO<sub>2</sub>phen (**2**)) и [Cu(fur)<sub>2</sub>L(H<sub>2</sub>O)] (L = neocup (**3**)) и биядерный [Cu<sub>2</sub>(fur)<sub>4</sub>(1,7-phen)<sub>2</sub>] (**4**) комплексы. Все соединения выделены в виде монокристаллов, а структура определена методом РСА. Исследование электронных спектров поглощения при растворении комплексов в 5% растворе глюкозы и 0.9% NaCl показал их стабильность в течение двух недель.

Биологическая активность *in vitro* была исследована в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*. Наибольшую активность показал комплекс комплексы **1** (МИК = 2 мкг/диск), что в 2 раза превышает активность основного противотуберкулезного антибиотика рифампицина (МИК = 5 мкг/диск).

Кроме того, для комплекса **1** были проведены расширенные испытания - измерена противотуберкулезная активность на патогенном штамме H37Rv, противораковая активность на опухолевых клетках яичников SKOV-3 и острая токсичность на мышах (LD<sub>50</sub>=12 мкг/кг). Результаты испытаний показали высокие значения МИК – 1,48-4,44 μмоль/мл и IC<sub>50</sub> – 3.3 μмоль (в 2 раза превышает активность цисплатина (6.2 μмоль)). Таким образом, полученный комплекс **1** является кандидатом для дальнейших расширенных биологических испытаний.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 20-13-00061).*

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА В ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАНАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Кубасов А.С., Турышев Е.С.

*Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН  
fobosax@mail.ru*

Определение четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в различных средах является актуальной задачей не только с точки зрения детектирования специфических органических соединений, но и контроля производственных выбросов в водоемы. Ионметрия представляет собой экспрессный, мобильный метод, который позволяет решить эту задачу как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Использованные ранее электроды позволяют с успехом определять органические ионы с четвертичным аммонием в качестве фрагмента [1, 2]. Тем не менее, определение ЧАС с разной степенью гидрофобности и с высокой селективностью представляет интерес для практического применения таких датчиков. Предложенные нами составы ионоселективных мембран (таблица 1) можно рекомендовать для определения додецил диметил бензил аммоний хлорида в водных растворах с высокой селективностью.

*Таблица 1. Зависимость электроаналитических параметров электрода от содержания электродактивного компонента в ионоселективной мембране.*

Содержание в мембране $[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ (%) <sub>мас</sub>	Предел обнаружения (М)	Область линейного отклика р[ДДВАС]	Угловой наклон (S) мВ
0,5	$\sim 5-8 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2 - 7$	56
1,0	$3,5 \cdot 10^{-8}$	2 - 7	54,1±1
2,0	$4,3 \cdot 10^{-8}$	2 - 7	53,3±1
3,0	$4,8 \cdot 10^{-8}$	2 - 7	52,0±1
3,5	$5,1 \cdot 10^{-8}$	2 - 7	50,1±1

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации МК–207.2022.1.3*

[1] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Talanta, 2411, 2022, 123239.

[2] Kubasov A.S., Turishev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Inorganica Chimica Acta, 5141, 2021, 119992.

## ФАЗЫ ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ $R\text{Ga}_3$ ( $\text{AuCu}_3$ -ТИП) В СИСТЕМАХ $R\text{-Mn-Ga}$ ( $R = \text{Tb, Dy}$ )

**Кульчу А.Н., Халания Р. А., Верченко В. Ю., Шевельков А.В.**

*Лаборатория направленного неорганического синтеза  
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва.  
alexanderkulchu@gmail.com*

В системах  $R\text{-Ga}$  ( $R = \text{PЗМ}$ ) известно большое число фаз  $R\text{Ga}_3$ , кристаллизующихся в структурном типе  $\text{AuCu}_3$  [1]. Октаэдрические пустоты  $\text{Ga}_6$  в кристаллической структуре этого типа способны заполняться гостевыми атомами переходного металла (Т). При малом содержании переходного металла образуются, как правило, неупорядоченные фазы  $\text{RT}_x\text{Ga}_3$  ( $x < 0,25$ ), тогда как при  $x = 0,25$  возможно образование сверхструктуры  $\text{R}_4\text{TGa}_{12}$  [2]. В таких фазах подрешетка d-металла часто не является магнитоактивной. Однако, известны фазы с Mn, такие как  $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ , в которых атомы марганца упорядочиваются ферромагнитно при достаточно высокой температуре порядка 160-225 К [3], что представляет возможность исследования взаимного влияния двух магнитных подсистем. В данной работе были синтезированы монокристаллы новых фаз  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ), установлены их кристаллические структуры и исследованы магнитные свойства.

Монокристаллы  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  и  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ) выращивали из расплава с использованием избытка галлия в качестве флюса. Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы  $\text{RMn}_x\text{Ga}_3$  можно описать в рамках структурного типа  $\text{CaTiO}_3$  ( $Pm\text{-}3m$ ,  $a = 4,2694 \text{ \AA}$  для  $\text{TbMn}_{0,16}\text{Ga}_3$  и  $a = 4,2616 \text{ \AA}$  для  $\text{DyMn}_{0,14}\text{Ga}_3$  соответственно). Частичное замещение Ga на Ge привело к получению фаз  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$  ( $R = \text{Tb, Dy}$ ;  $y \approx 0,5\text{-}2,5$ ) структурного типа  $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$  с большим содержанием Mn ( $Im\text{-}3m$ ,  $a = 8,582(3) \text{ \AA}$  для  $\text{Tb}_4\text{MnGa}_{8,8}\text{Ge}_{3,2}$  и  $a = 8,559(1) \text{ \AA}$  для  $\text{Dy}_4\text{MnGa}_{9,6}\text{Ge}_{2,4}$ ). Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости полученных соединений показало, что подрешетка PЗМ упорядочиваются антиферромагнитно при  $T_N$  порядка 15-20 К. При более высокой температуре (110-225 К) в данных фазах также наблюдается еще один фазовый переход, который имеет ферромагнитную природу и предположительно связан с упорядочением подрешетки атомов марганца. Стоит отметить, что температура этого перехода значительно зависит от состава и наибольшая в случае, фаз  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ , что может быть связано как с большим числом внедренных атомов Mn, так и с их упорядочением в фазах  $\text{R}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ .

[1] Yatsenko S.P., Semyannikov A.A., Semenov B.G. *Journal of the Less Common Metals* 64 (1979) 185-199.

[2] Slater B. R., Bie H., Stoyko S. S., Bauer E. D., Thompson J. D., Mar A. *Journal of Solid State Chemistry* 196 (2012) 409-415.

[3] Francisco M. C., Malliakas C. D., Piccoli P. M. B. *Journal of American Chemistry Society* 132 (2010) 8998-9006.



# ОКСОМЕТАЛЛАТЫ ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ

[Лагунова В.И.](#)<sup>1,2</sup>, Филатов Е.<sup>1</sup>, Плюснин П.Е.<sup>1</sup>, Коренев С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

varvara@niic.nsc.ru

Комплексные соли, содержащие в своем составе одновременно два и более металлов, являются перспективными предшественниками для получения полиметаллических наноразмерных систем. Удобство использования именно гетерометаллических комплексных солей в качестве прекурсоров связано с простотой их синтеза за счет низкой растворимости, а также с возможностью «настраивать» характеристики продуктов термического разложения комплексных соединений путем варьирования состава солей, а также условий их термодеструкции. Как известно, наноразмерные частицы нашли применение во многих областях науки и техники за счет широкого спектра свойств, поэтому возможность целенаправленно получать наночастицы с необходимыми характеристиками путем термического разложения соединений–предшественников выделяет данный способ получения наноразмерных биметаллических частиц среди других подходов.

В ходе проделанной работы синтезированы новые комплексные соли серии  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{QO}_4$  ( $\text{Q} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), а также соединения, содержащие полиоксометаллаты  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_5\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_4$ . Установлено, что комплексные соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$  являются изоструктурными. На основе данного вывода, а также учитывая, что металлы Cr, Mo и W обладают близкими параметрами элементарной ячейки, была получена серия твердых растворов на основе комплексных солей ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{WO}_{4-x}(\text{MoO}_4)_{(1-x)})$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{WO}_{4-x}(\text{CrO}_4)_{(1-x)})$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{MoO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{(1-x)}$ ) и полнопрофильным методом установлен их состав. Проведено подробное изучение термического поведения всех соединений в различных атмосферах с установлением промежуточных и конечных продуктов термодеструкции, а также выявлены зависимости состава продуктов от режима термодеструкции. На основе полученных данных о термоллизе в окислительной атмосфере подобраны оптимальные условия для получения би- и триметаллических металлоксидных наноразмерных частиц и исследована их каталитическая активность в реакции полного окисления угарного газа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-23-00672*

# СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(I) С НОВЫМИ ЗАМЕЩЕННЫМИ ПИРАЗОЛО[1,5-*a*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНАМИ

Малахова Ю.А.<sup>1,2</sup>, Березин А.С.<sup>2</sup>, Воробьев А.Ю.<sup>3</sup>, Санникова В.А.<sup>3</sup>, Виноградова К.А.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия  
y.malakhova@g.nsu.ru

Технология OLED за последние годы показала огромный потенциал, но до сих пор остаются нерешёнными некоторые проблемы, например, получение синих люминофоров с большим сроком службы и ярких красных люминофоров. Часто используемым для люминесцирующих соединений лигандом является 1,10-фенантролин: он обладает хорошей координационной способностью и имеет плоское строение, а его функционализация позволяет существенно улучшать эмиссионные свойства получаемых комплексов. С помощью новой методики [1] можно легко синтезировать производные пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина (Сх.1), что позволяет достаточно широко варьировать заместители в положениях 2 и 3 пиразольного цикла. Цель данной работы – синтез серии комплексов меди(I) с новыми замещёнными пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролинами L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> (Сх.1), их характеристика физико-химическими методами и исследование фотолюминесцентных свойств в твёрдом состоянии.

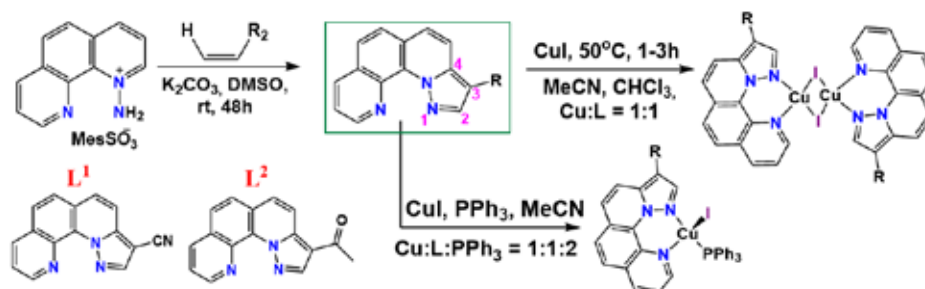
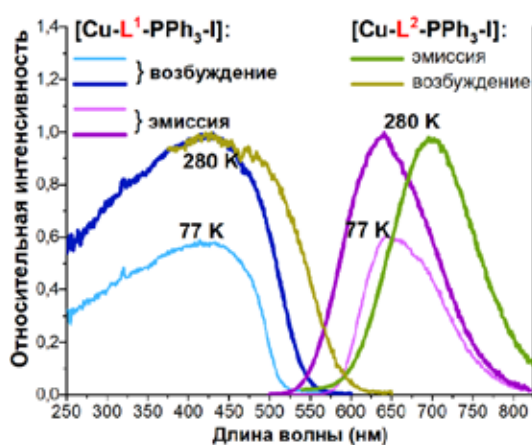


Схема 1. Синтез производных пиразоло[1,5-*a*][1,10]фенантролина и комплексов иодида меди(I) с ними.



Комплексы  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{I}_2]$  и  $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  имеют биядерное строение, комплексы  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{PPh}_3\text{I}]$  являются мооядерными, во всех комплексах атомы меди имеют искаженно-тетраэдрическое строение. Люминесцентные свойства комплексов исследованы в твёрдом состоянии. Положения максимумов в спектрах возбуждения и эмиссии комплексов  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{PPh}_3\text{I}]$  и  $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{PPh}_3\text{I}]$  сильно отличаются –  $\lambda_{\text{em}} = 640$  нм ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм) и  $\lambda_{\text{em}} = 720$  нм ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм) соответственно (Рис. 1). Такой батохромный сдвиг может быть результатом различного электронного строения ацетильной и нитрильной групп в положении 2 пиразольного цикла в соединениях L<sup>1</sup>.

Рисунок 1. Спектры возбуждения и эмиссии соединений  $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{PPh}_3\text{I}]$  и  $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{PPh}_3\text{I}]$  в твёрдом состоянии.

# ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) И АНИОНОВ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

[Матюхина А.К.](#)<sup>1</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>1</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Кискин М.А.<sup>1</sup>, Еременко И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

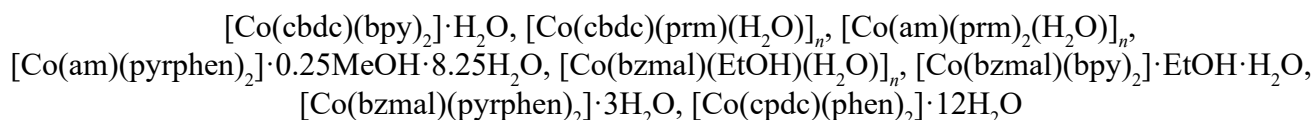
[matyukhinaanya@gmail.com](mailto:matyukhinaanya@gmail.com)

Моноядерные комплексы, проявляющие медленную магнитную релаксацию, относятся к классу моноионных магнетиков (SIM). В настоящее время они находятся в центре внимания исследователей в области молекулярного магнетизма из-за их потенциальных приложений для хранения данных с высокой плотностью, спинтроники и квантовых вычислений [1]. SIM обычно характеризуются большим аксиальным расщеплением в нулевом поле (ZFS), которое представляет основной анизотропный вклад в спиновый гамильтониан (SH):

$$\hat{H} = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) + \mu_B B g \hat{S}$$

SH также включает ромбический вклад ZFS и анизотропный член, определяемый g-тензором. Именно параметры SH влияют на характер и силу магнитной анизотропии, и следовательно, — на магнитные свойства комплексов.

Были получены комплексы



(где H<sub>2</sub>cbdc = циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота, bpy = 2,2'-бипиридин, prm = пиримидин, H<sub>2</sub>am = аллилмалоновая кислота, pyrphen = пиазино[2,3-f][1,10]-фенантролин, H<sub>2</sub>bzmal = бензилмалоновая кислота, H<sub>2</sub>cpdc = циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота). Для комплексов [Co(bzmal)(EtOH)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> и [Co(bzmal)(bpy)<sub>2</sub>]·EtOH·H<sub>2</sub>O были исследованы магнитные свойства при переменном поле, что позволило рассчитать барьеры перемагничивания (8.7 К и 8.6 К соответственно).

Атомы Co(II) во всех полученных комплексах находятся в псевдо-октаэдрическом окружении (рис. 1), для которого характерны положительные значения аксиального параметра. Однако несмотря на D > 0, октаэдрические комплексы способны проявлять медленную магнитную релаксацию при приложенном магнитном поле [2]. Для полученных соединений проводились *ab initio* расчеты параметров SH, позволяющие проследить корреляцию между структурой и магнитными свойствами.

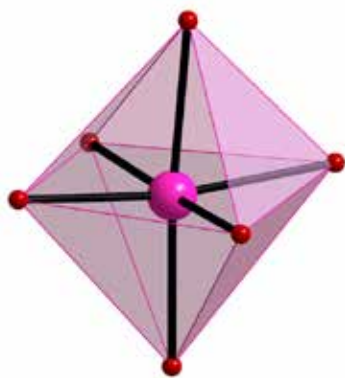


Рис. 1. Полиэдр OC-6

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-73-10181

[1] A.V. Paliy, D.V. Korchagin et al. Single-Ion magnet Et<sub>4</sub>N[CoII(hfac)<sub>3</sub>] with nonuniaxial anisotropy: synthesis, experimental characterization, and theoretical modeling. – Inorg. Chem. 2016. 55. 9696–9706;

[2] E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matyukhina et al. Cobalt(II) complexes based on benzylmalonate anions exhibiting field-induced single-ion magnet slow relaxation behavior. — Crystals. 2020. 10. 1130–1144.

# ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА И ЦИНКА – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Михайлов А.А., Медведев А.Г., Мельник Е.А., Трипольская Т.А., Приходченко П.В.

*Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН  
mikhaylov.alex.chem@gmail.com*

Наноматериалы на основе диоксида олова и оксида цинка находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе, в качестве активного материала в газовых сенсорах. Разработка новых подходов для синтеза материалов определенной морфологии и состава, обладающих высокой чувствительностью, пониженными рабочими температурами, селективностью по отдельному компоненту газовой смеси и низким временем отклика, до сих пор остается актуальной. Использование пероксосоединений олова(IV) и цинка в качестве исходных соединений позволяет легко изменять состав и морфологию конечного материала, в том числе регулировать размер кристаллитов, что создает возможности для получения активных компонентов для газовых сенсоров с оптимальными характеристиками. Кроме того, наличие пероксида в исходных соединениях позволяет легко химически модифицировать материал, например проводить допирование материала различными элементами за счет их взаимодействия с пероксогруппами, которые содержатся в промежуточном продукте.

Использование подобных подходов для синтеза композиционных материалов на основе оксидов и сульфидов р-элементов для анодов метал-ионных аккумуляторов [1, 2] позволяет получать ячейки с высокими показателями электрохимической емкости и стабильности в процессе циклирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00224)*

[1] *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Edison E., Srinivasan M., Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Lev O.* Green synthesis of a nanocrystalline tin disulfide-reduced graphene oxide anode from ammonium peroxostannate: a highly stable sodium-ion battery anode –ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 5485–5494.

[2] *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Buldashov I.A., Fazliev T.M., Mel'nik E.A., Tripol'skaya T.A., Sladkevich S., Nikolaev V.A., Lev O., Prikhodchenko P.V.* Green synthesis of zinc sulfide-reduced graphene oxide composite and its application in sodium-ion batteries. — J Alloys and Compounds. 2022, accepted

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ РУТЕНИЯ

[Мухачева А.А.](#)

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

*mukhacheva@niic.nsc.ru*

Полиоксометаллаты, представляющие собой полиядерные оксо или гидроксокомплексы, как правило, состоят из переходных металлов 5 и 6 группы (V, Nb, Ta, Mo, W). Такие соединения интересны за счёт их богатых окислительно-восстановительных свойств, способности к катализу, фотокатализу, электрокатализу. В этом ключе гибридные комплексы ПОМ, содержащие благородные металлы, вызывают особое внимание, поскольку такие системы должны приводить к синергетическому эффекту, делая их высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций. Кроме того, благородные металлы в составе ПОМ помогают стабилизировать эти непростые системы: соединения становятся устойчивыми в водных растворах, несмотря на общую тенденцию ПОМ к перестройкам и превращениям в зависимости от pH, температуры, концентрации.

Данная работа была направлена на изучение координации рутения к ПОМ разной структуры. При этом рутений несёт на себе дополнительный органический лиганд, завершающий его координационную сферу. Такие комплексы принято считать гибридными, благодаря наличию чисто неорганической (ПОМ) и металлоорганической (или металл-органической) частей. Так, например, была продемонстрирована координация катионных металлоорганических фрагментов  $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$  к полиоксониабату типа Кеггина. Полиоксониабат координирует от 3 до 5 таких группировок по данным РСА, ВЭЖХ-ИСП-АЭС, ВЭЖХ-ЭСИ-МС и других физико-химических методов анализа. Два фрагмента  $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$  может координировать и октавольфрамат, образующийся в ходе самосборки в растворе. При этом кристаллы, выращенные из водных растворов при различных pH, имеют различную кристаллическую упаковку. При кислых и нейтральных pH анионы выстраиваются так, что в упаковке наблюдаются  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия бензольных колец, в то же время, при щелочных pH они отсутствуют. Для полученных металлоорганических гибридных ПОМ были изучены электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии.

Другим направлением работы было изучение трансформаций лигандов при атоме рутения в составе ПОМ  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ . В ходе синтетических процедур, направленных на модификацию лиганда внутри сферы рутения, удалось получить несколько комплексов с координированными к нему органическими группировками, в том числе гетероциклами. Эти процессы были изучены в двух растворителях, что влияло на путь реакции и конечные продукты. Кроме того, исследованы электрохимические свойства, которые показали обратимое окисление-восстановление пары  $Ru^{III}/Ru^{II}$  в составе всех полученных соединений.

Гибридные соединения, полученные в этой работе, интересны не только с академической точки зрения, но и в контексте развития химии ПОМ, в том числе, ПОМ, содержащих благородные металлы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 19-73-10027*

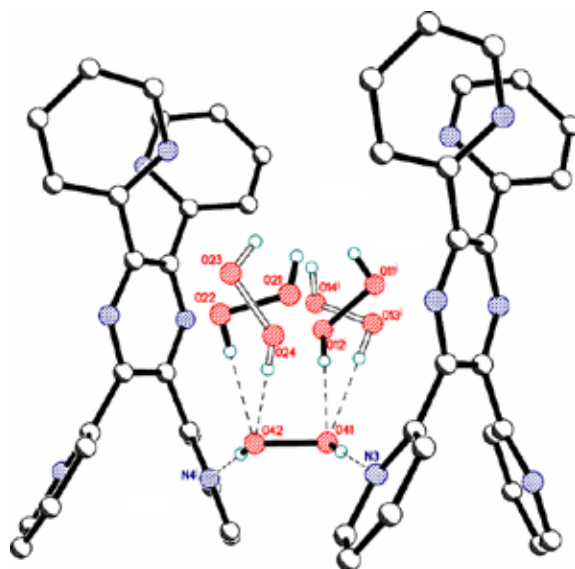
# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОКСОСОЛЬВАТА 2,3,5,6-ТЕТРАКИС(ПИРИДИН-2-ИЛ)ПИРАЗИНА $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$

**Навасардян М.А., Беззубов С.И., Кузьмина Л.Г., Приходченко П.В., Чураков А.В.**

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

*navasardyan@igic.ras.ru*

Структура пероксосольвата 2,3,5,6-тетракис(пиридин-2-ил)пиразина  $C_{24}H_{16}N_6 \cdot 4.75H_2O_2$  состоит из органического коформера и шести кристаллографически независимых молекул пероксида водорода. Четыре молекулы пероксида водорода занимают общие положения и имеют скошенную геометрию, две другие лежат на центрах инверсии. Три из шести молекул  $H_2O_2$  являются перекрестно-разпорядоченными по двум положениям с соотношениями заселенностей 0.846(9)/0.154(9), 0.75(2)/0.25(2) и 0.891(9)/0.109(9).



*Рис. 1. Водородные связи, образуемые молекулой пероксида водорода.*

*Минорные компоненты разупорядоченности изображены открытыми линиями. Водородные связи обозначены штриховыми линиями. Операция симметрии  $i: x, 1+y, z$ .*

Две упорядоченные молекулы пероксида водорода образуют четыре водородные связи (две в качестве донора и две в качестве акцептора водорода) по типу [2,2] (Рис. 1). Такое координационное окружение молекул пероксида водорода является наиболее распространенным в органических пероксосольватах. Напротив, неупорядоченные или частично заселенные молекулы пероксида водорода участвуют только в двух или трех водородных связях с соседними молекулами пероксида, но не с органическим коформером. В кристалле все шесть молекул пероксида водорода связаны в водородно-связанные цепи, параллельные оси  $a$ . Пероксидные цепочки связаны с органическими молекулами посредством водородных связей  $HOO-H \dots N$ . Несмотря на ароматическую природу органического коформера, в структуре не наблюдаются ни  $\pi$ - $\pi$  стэкинг, ни Т-образные  $C-H \dots \pi$  межмолекулярные взаимодействия. Таким образом, водородная связь играет доминирующую роль в кристаллической упаковке. [1]

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-00762 и 20-03-00449*

[1] M. A. Navasardyan, S. I. Bezzubov, L. G. Kuz'mina, P. V. Prikhodchenko and A. V. Churakov. Crystal structure of 2,3,5,6-tetrakis(pyridin-2-yl)pyrazine hydrogen peroxide 4.75-solvate. *Acta Cryst.*, 2017, **E73**, 1793–1796.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРИДИНПЛАТИНЫ(II)

**Нестеренко М.Ю.<sup>1</sup>, Максимова А.Д.<sup>1</sup>, Макаревич Ю.Е.<sup>1</sup> Якушев И.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

alena.gavrent@gmail.com

Химия координационных соединений платины представляют собой активно развивающееся направление синтетической химии ввиду практического интереса к их каталитическим и медицинским применениям [1]. Предыдущие исследования [2] демонстрируют, что введение в структуру карбоксилатных групп ведет к повышению растворимости соединений в воде, снижению общей токсичности, что способствует их применению в качестве лекарственных препаратов.

Ранее был разработан новый подход к синтезу тетрапиридиновых моноядерных комплексов платины(II) из доступного тетрахлороплатинита калия  $K_2[PtCl_4]$  реакциями осаждения промежуточного вещества *цис*- $[PtPy_2]Cl_2$ , вытеснения хлора лигандами пиридина и последующим обменом хлорид-анионов на карбоксилатные анионы с получением катионно-анионных комплексов, в результате чего был синтезирован ряд структур с различными анионами схожего строения (рис 1).

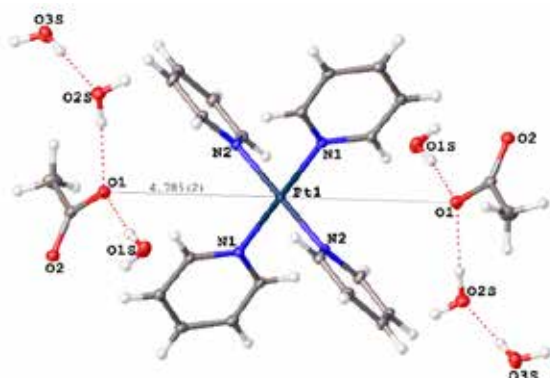


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса ацетата тетрапиридинплатины(II)

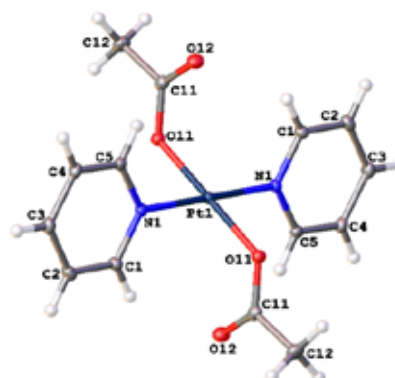


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса диацетатадипиридинплатины(II)

Следующей задачей исследования стало получение из предшествующих катионно-анионных комплексов моноядерных структур *транс*-строения с замещением пиридиновых лигандов на карбоксилатные путем термического разложения исходных соединений с получением дипиридиновых производных платины(II) (рис. 2). Ряд соединений такого строения в дальнейшем будет исследован на потенциальную цитотоксическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

[1] Rosenberg, B., Vancamp, L., Trosko, J. E., & Mansour, V. H., Nature. 1969. V. 222. N. 5191. P. 385-386

[2] Yaru Li, Zirun Sun, Yujun Cui, Heming Zhang, Shunjie Zhang, Xinyu Wang, Shengnan Liu, Qingzhi Gao, Bioorganic Chemistry, Volume 107, February 2021, 104636

# НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АНИОНОВ $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

**Неумолотов Н.К.,** Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

ИОНХ РАН им. Курнакова, Москва, РФ

*neumolotovn@gmail.com*

В данной работе представлен метод получения связи В-Ф в клозо-декаборатном анионе путем взаимодействия соли аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с различными источниками фторид ионов. Известные методики фторирования борных кластеров основываются на использовании безводной плавиковой кислоты или фторирующего агента F-TEDA (Selectfluor). Однако, в случае клозо-декаборатного аниона использование безводной HF приводит к деструкции кластера с образованием солей аниона  $BF_4^-$ , а не к образованию фторпроизводных клозо-декаборатного аниона [1]. F-TEDA, в свою очередь, позволяет получать фторпроизводные клозо-декабората, однако, приводит к образованию региоизомеров  $[B_{10}H_{10-n}F_n]^{2-}$  [1,2].

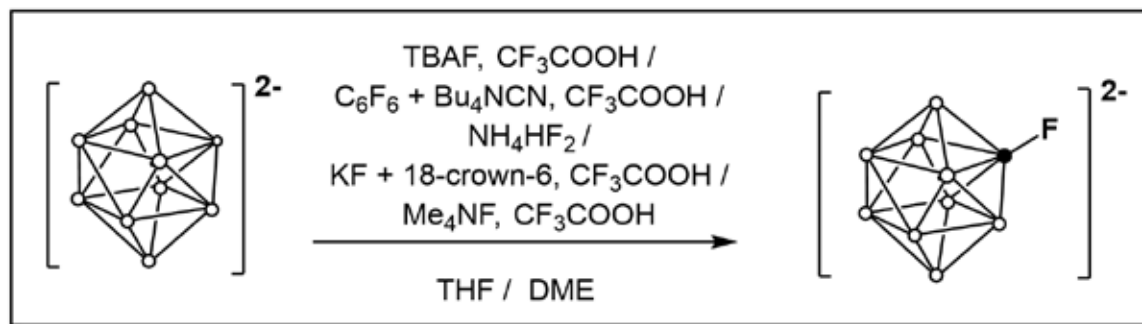


Рис. 1. Условия реакций фторирования аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ .

Опробованные системы (рис.1) на основе  $Bu_4NF$ ,  $Me_4NF$ ,  $NH_4HF_2$  и  $C_6F_6$  /  $Bu_4NCN$  привели к образованию моно-фтор производного в мягких условиях в кислой среде. Реакции протекали при комнатной температуре в системе гексафторбензол / цианид тетрабутиламмония и при нагревании во всех других системах в течение двух часов в среде циклических эфирных растворителей. Продукты были охарактеризованы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00450)*

[1] S.Ivanov, S. Miller and S. Strauss, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 6914-6915

[2] K.Zhizhin, A. Zhdanov and N. Kuznetsov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, Vol 55, No 14, 2089-2127



# СТРУКТУРНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФРАГМЕНТА [M(FUR)<sub>2</sub>L<sub>x</sub>] (M = Co, Ni; FUR = 2HFUR; L = Hdmpz, DPE; X = 2,4)

Новикова В.М.,<sup>1</sup> Уварова М.А.,<sup>2</sup> Луценко И.А.,<sup>2</sup> Кискин М.А.,<sup>2</sup> Бабешкин К.А.,<sup>2</sup>  
Ефимов Н.Н.,<sup>2</sup> Еременко И.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МФТИ, г. Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва  
novikova.victorija.2000@yandex.ru

Карбоксилаты переходных металлов способны формировать комплексы различной размерности, в зависимости от природы дополнительного лиганда и условий реакции. Разработка путей синтеза карбоксилатных комплексов и исследование их термической стабильности, магнитных свойств является актуальным направлением в настоящее время.

Целью данной работы является изучение закономерностей формирования комплексов различной ядерности при взаимодействии фууроатов кобальта и никеля с N-донорными лигандами. В результате обнаружено, что реакции фууроатов Co(II) и Ni(II) с 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) (1:2) в гексане приводят к мооядерным комплексам – октаэдрическому [Ni(fur)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>] (**1**) и тетраэдрическому [Co(fur)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>] (**2**). В случае избытка лиганда, атом кобальта координирует 4 молекулы Hdmpz, формируя октаэдрическое окружение в [Co(fur)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>4</sub>] (**3**). При медленной диффузии раствора дипиридилэтилена (dpe) в растворы фууроатов Co(II) и Ni(II) в ацетонитриле формируются координационные 2D полимеры, [Ni(fur)<sub>2</sub>(dpe)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**) и [Co(fur)<sub>2</sub>(dpe)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**5**), представляющие собой МОФ/МОКП (Рис. 1).

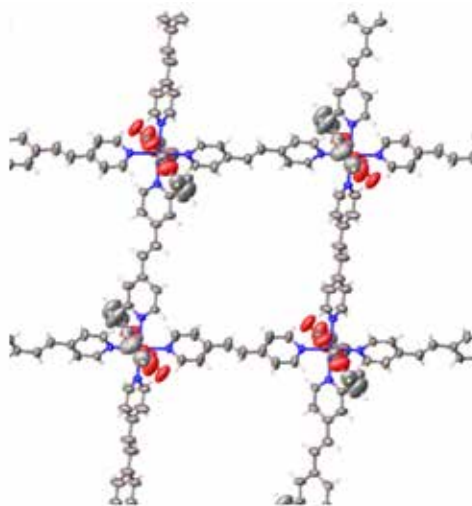


Рис. 1 Структура комплекса **4**

Для комплексов **3–5** изучены магнитные свойства путем измерения молярной магнитной восприимчивости в интервале 300–2 К. Значение  $\chi T$  для **3** при 300 К (3.02 см<sup>3</sup>/моль), содержащего Co<sup>2+</sup>, значительно превышает теоретическое для одного магнитно-изолированного иона Co<sup>2+</sup> (1.90 см<sup>3</sup>/моль). Такое различие, скорее всего, вызвано большим вкладом спин-орбитального момента в общий магнитный момент Co<sup>2+</sup>. Термическое поведение **1–5**, проанализированное методом синхронного термического анализа (СТА), показало устойчивость соединений выше 100 °С, а разложение органической части заканчивается при 400 °С.

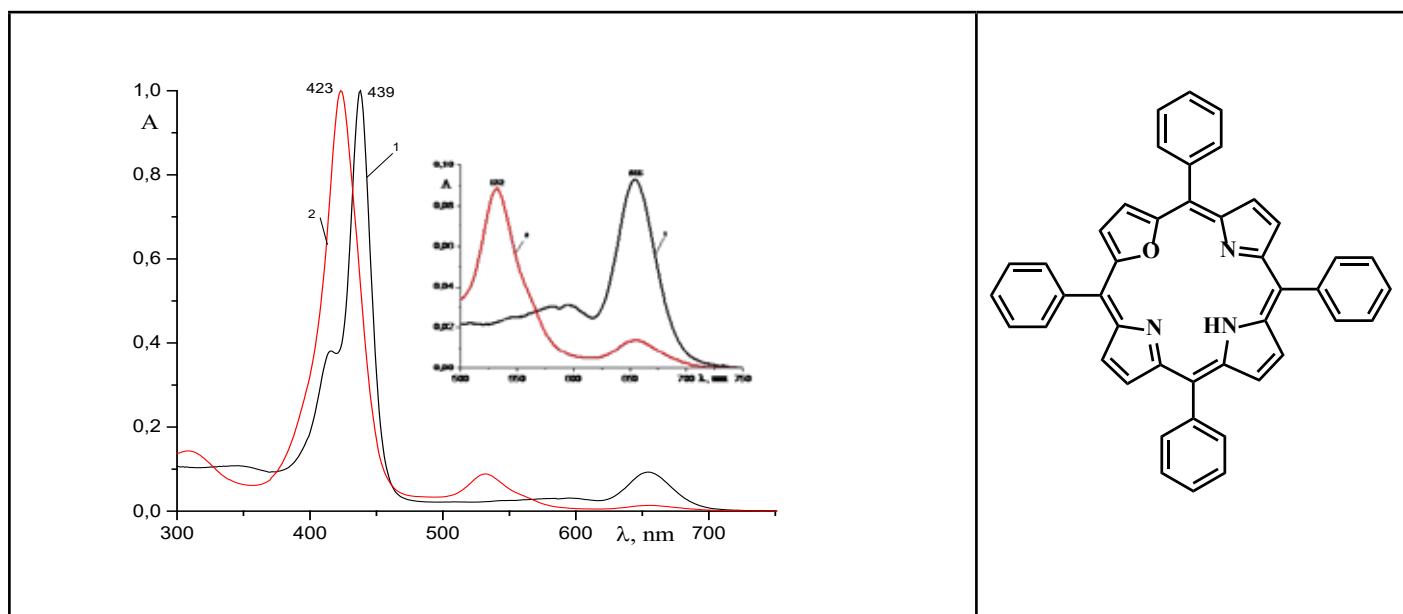
# СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСАЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ С ОДНОВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Плотникова А.О., Пуховская С.Г.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

*plotnikova\_ao@isuct.ru*

Порфирины играют важную роль в процессах жизнеобеспечения человека: фотосинтез, перенос кислорода, транспорт электронов [1]. Многообразие соединений данного класса обусловлено уникальными свойствами порфиринов и позволяет синтезировать соединения с заданными свойствами. Модификация порфиринового ядра приводит к соединениям с очень интересными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов. В частности, гетероатомные порфирины обладают способностью стабилизировать катионы металлов в необычных степенях окисления, которые невозможно достичь с классическими порфиринами. В данной работе было проведено спектральное исследование образования комплексов оксазамещённых производных тетрафенилпорфирина, содержащих в реакционном центре донорные атомы кислорода с одновалентными катионами металлов, а именно, с Cu(I) и Ag(I).



*Рис. 1. Электронные спектры исследованного порфирина  
и его металлокомплекса в уксусной кислоте:*

*1- ТФП; 2- AgТФП; структура 21-окса-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина*

Образование металлокомплексов сопровождается протеканием окислительно-восстановительных процессов, которые возможны за счёт стабилизации, полученного комплекса ароматической системой макроцикла.

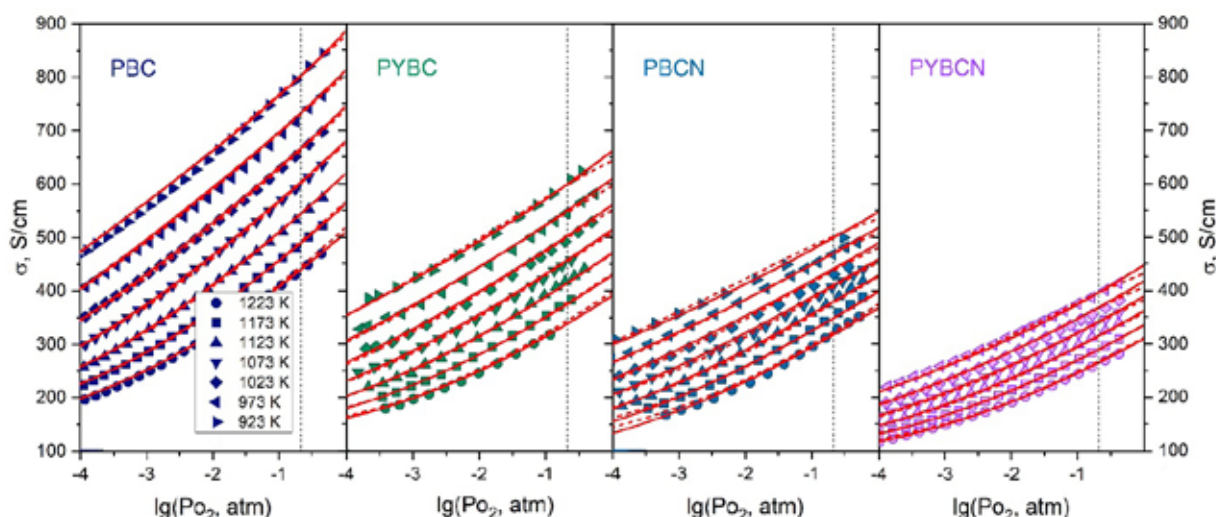
[1] Vicente, M.G.H., Smith, K.M.: Syntheses and functionalizations of porphyrin macrocycles. Curr. Org. Synth. (2014). <https://doi.org/10.2174/15701794113106660083>

# ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ОКСИДНЫХ ФАЗАХ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

**Политов Б.В., Сунцов А.Ю.**

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
politoffboris@yandex.com*

На сегодняшний день одними из перспективных соединений являются слоистые кобальтиты с общей формулой  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где Ln – редкоземельный элемент. Данные оксиды обладают широким спектром самых разнообразных свойств – высокой ионной и электронной проводимостью, прекрасной каталитической активностью и огромной нестехиометрией [1]. Несмотря на интенсивное изучение функциональных характеристик этих материалов, интерпретация механизмов электропереноса является противоречивой и остается предметом дискуссий. В рамках настоящей работы были изучены транспортные характеристики кобальтитов с общей формулой  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{6-\delta}$ .



*Рис. 1. Проводимость соединений из серии твердых растворов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе*

По результатам проделанной работы было показано, что ни одна из существующих математических моделей не в состоянии адекватно описать изменение проводимости слоистых кобальтитов при вариации внешних условий. Поэтому, была разработана новая модель, учитывающая особенности строения оксидов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{6-\delta}$ . Результаты расчетов, приведенные на рис. 1, позволяют добиться хорошего соответствия с экспериментальными данными. Кроме того, были обнаружены устойчивые корреляции между энергией интеркаляции молекулярного кислорода в кристаллическую структуру кобальтитов и их электропроводностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-30051*

[1] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian and T. Sasaki, Nature, 2003, 422, 53–55.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Pt(II) И Pd(II) В РЕАКЦИИ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

**Попова А.С.<sup>1,2</sup>, Шаповалов С.С.<sup>2</sup>, Огаркова Н.К.<sup>1</sup>, Култышкина Е.К.<sup>1</sup>, Якушев И.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

*a.popova1701@gmail.com*

Каталитическое окисление 1,2-диалкиларинов – наиболее предпочтительный метод получения диарил-1,2-дикетоннов, которые широко используются для синтеза фармацевтических агентов и других органических материалов с практически полезными свойствами [1]. Эффективными катализаторами такого процесса являются соединения палладия(II) в присутствии различных окислителей и добавок [2, 3]. В работе исследовано влияние гетерометаллических комплексов палладия и платины ( $[Pt^{II}M^{II}(OOCMe)_4]$ ,  $[Pd^{II}M^{II}(OOCMe)_4]$  и др.), а также гомогенных катализаторов на основе смесей солей благородного и неблагородного металлов, на процесс окисления дифенилацетилена до 1,2-дифенилдикетона (бензила).

Исследование каталитического окисления дифенилацетилена в растворах ДМСО в качестве реакционной среды в присутствии ряда гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия и платины  $[M_1(\mu-OOCMe)_4M_2L]$ , где  $M_1 = Pd, Pt$ ;  $M_2 = Fe, Ni, Mn, Cu, In, Co, Zn$ ,  $L = O, H_2O, OOCMe$ , показало, что активность этих соединений не высока и выходы бензила не превышают 30%, и наибольшей активностью обладают  $[Pt_2Fe_2O(OOCMe)_8]$  (67 %) и взятый для сравнения  $[PPN_2Pd_2Cl_6]$  (76 %). Аналогично, мооядерные комплексы  $[Pd(L)_2(OOCMe)_2]$  ( $L$  – пиридин, 3,4-лутидин, 2,6-лутидин, 2,4,6-триметилпиридин, 2-гидроксиэтилпиридин) не показали себя активными катализаторами окисления: выход продукта не превышает 46 %, в основном происходит образование 2,3-дифенил-1-инденона.

Однако окисление дифенилацетилена в присутствии хлорида и ацетата палладия(II) с добавкой  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  также протекает с высокими выходами (80 и 59 %). В качестве побочного продукта наблюдается образование 2,3-дифенил-1-инденона.

Таким образом, показано протекание реакции окисления дифенилацетилена в 1,2-дифенилкетон в присутствии ряда соединений палладия(II) и платины(II); наилучший выход продукта наблюдается для биядерного комплекса  $[PPN_2Pd_2Cl_6]$  и биметаллической системы  $PdCl_2/SnCl_2 \cdot 2H_2O$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).*

[1] S. K. Singh, V. Saibaba, V. Ravikumar, et. al, Bioorg. Med. Chem., **2004**, 12, 1881.

[2] J. Muzart, J. Mol. Cat. A Chem., **2011**, 338, 7.

[3] Шаповалов С.С., Попова А.С., Столяров И.П., и др. Коорд. химия, **2022**, в печати

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛООСТАВАМИ $\{Co_2Ln\}$ И $\{Co_2Li_2\}$

Рубцова И.К., Николаевский С.А., Воронина Ю.К., Бабешкин К.А., Ефимов Н.Н.,  
Кискин М.А., Ерёменко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
i.rubczowa2014@yandex.ru*

Направленный дизайн новых веществ, обладающих эффектом магнитного упорядочения на молекулярном уровне (мономолекулярный магнетизм), является одним из наиболее актуальных направлений современной координационной химии. Для получения мономолекулярного магнетика необходимо использовать парамагнитный ион металла, обладающий анизотропией магнитных свойств. Анизотропия может быть дополнительно увеличена за счёт создания определённых типов координационных полиэдров при связывании лигандов ионом металла. Ещё одним инструментом по улучшению эффективности молекулярных магнетиков является увеличение полного спина системы.

Карбоксилатные лиганды используются для увеличения магнитной анизотропии ионов металлов с момента характеристики первого мономолекулярного магнетика. Удобными объектами для дизайна мономолекулярных магнетиков являются 3d-4f-гетерометаллические карбоксилатные комплексы. Анизотропия ионов 3d-металлов может быть настроена за счёт использования эффектов лигандного окружения, тогда как вариация ионов 4f-металлов позволяет осуществлять плавную настройку полного спина системы. Другие представители класса гетерометаллических комплексов могут одновременно содержать катионы 3d-металлов и лития. Диамагнитные катионы лития позволяют разносить парамагнитные катионы 3d-металлов в пространстве, что при определённых условиях может оказывать положительное влияние на эффективность соответствующих молекулярных магнетиков.

В результате серии трехстадийных синтезов были получены гетерометаллические комплексы на основе анионов 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты состава  $[Co_2La(NO_3)(bzo)_6(Py)_4]$ ,  $[Co_2La(NO_3)(bzo)_6(3Ph-Py)_4]$ ,  $[Co_2La(bzo)_7(Hbzo)(4Ph-Py)_3]$  и  $[Co_2La(bzo)_7(quin)_4]$ .

Взаимодействием пивалатов  $[Co(piv)_2]_n$ ,  $Li(piv)$ , 3- или 4-цианобензойной кислоты и хиолина синтезированы гетерометаллические комплексы состава  $[Co_2Li_2(3-cba)_6(quin)_2]$  и  $[Co_2Li_2(4-cba)_6(quin)_2] \cdot 2MeCN$ .

Строение всех указанных соединений однозначно установлено методом РСА.

Были проведены магнетохимические исследования полученных комплексов. Установлено, что комплексы  $[Co_2La(NO_3)(bzo)_6(Py)_4]$ ,  $[Co_2La(NO_3)(bzo)_6(3Ph-Py)_4]$ ,  $[Co_2Li_2(3-cba)_6(quin)_2]$  и  $[Co_2Li_2(4-cba)_6(quin)_2] \cdot 2MeCN$  являются молекулярными магнетиками.

В докладе будут отражены особенности синтеза и строения указанной серии соединений. Магнитные свойства будут обсуждены во взаимосвязи с параметрами пространственной и электронной структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-13-00436).*

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-СУЛЬФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЛИТИЯ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Синайская А.И., Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Смирнов С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
annasinay2000@gmail.com

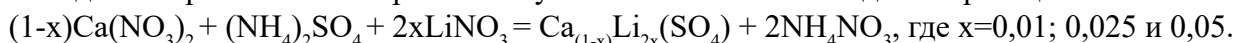
Биоцементы на основе сульфата кальция (СК) активно используются в хирургии для заполнения костных дефектов. Такие материалы способны к биодеградации в процессе формирования костной ткани, взамен утраченной [1].

Преимуществом СК является его низкая стоимость, простота хранения, легкодоступность и высокая механическая прочность. При этом СК является биосовместимым и биорезорбируемым материалом.

Тем не менее, скорость резорбции цементов на основе СК выше, чем скорость образования новой костной ткани, а его склонность к остеогенезу невысока, что усложняет его использование в реконструктивно-восстановительной хирургии [2, 3]. Регулировать их свойства можно посредством введения в СК различных катионов или анионов. Одним из таких катионов может выступать литий. Литий играет важную роль в физиологических процессах, происходящих в организме и способствует правильному формированию костной ткани и кровеносных сосудов.

Таким образом целью работы была разработка и исследование новых СК материалов, содержащих ионы лития в количестве 1, 2,5 и 5 мол. %.

Исходные порошковые материалы получали химическим методом по реакции:



Вторым методом получения порошковых материалов является твердофазный способ по реакции:

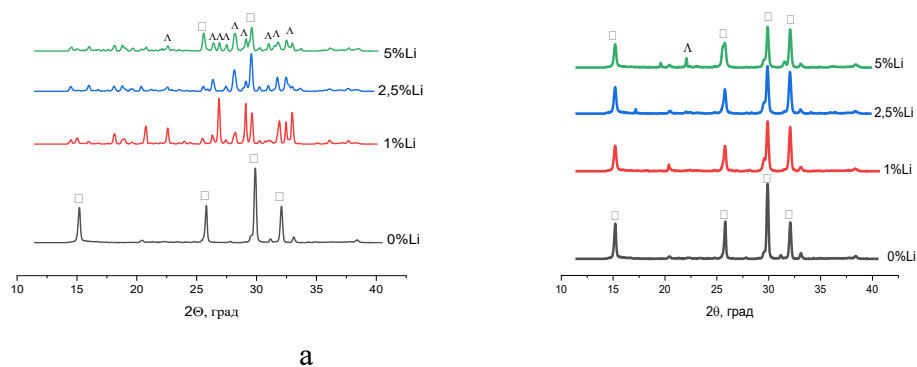
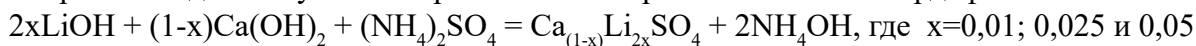


Рис.1. Дифрактограмма порошковых материалов полученных химическим (а) и твердофазным (б) способами, где ◆ -  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , ^ -  $(\text{Li})_2\text{SO}_4$ .

По данным рентгенофазового анализа, в материалах, полученных химическим методом, основными фазами являются полуводный сульфат кальция и сульфат лития (рис.1а). При этом с увеличением содержания катионов лития, увеличивается интенсивность пиков, принадлежащих сульфату лития.

Твердофазным методом были получены литий-содержащие порошки на основе полуводного сульфата кальция. Однако при введении 5 мол.% катионов лития был получен композиционный материал на основе системы сульфат кальция – сульфат лития (рис. 1б).

Таким образом, были разработаны новые материалы на основе СК, которые могут найти свое применение в области реконструктивно – восстановительной хирургии.

Список используемой литературы:

1. В.В. Смирнов. Костные цементы на основе магнийзамещенных сульфатов кальция/ В.В. Смирнов, Д.Р. Хайрутдинова, С.В. Смирнов, О.С. Антонова, М.А. Гольдберг, член-корреспондент РАН С.М. Баринов // Доклады Академии Наук. – 2019. – Т. 485. - № 1. – С. 48-52.
2. Е.Ю. Плотников. Соли лития – простые, но магические / Е.Ю. Плотников, Д.Н. Силачев, Л.Д. Зорова, И.Б. Певзнер, С.С. Янкаускас, С.Д. Зоров, В.А. Бабенко, М.В. Скулачев, Д.Б. Зоров // Биохимия. – 2014. – Т. 79. - № 8. – С. 932-943.
3. ХАЙРУТДИНОВА, Д., ГОЛЬДБЕРГ, М., КРОХИЧЕВА, П., АНТОНОВА, О., ТЮТЬКОВА, Ю., СМИРНОВ, С., Баринов С.М., КОМЛЕВ, В. (2021). Особенности растворимости и цитосовместимости *in vitro* костных цементов на основе сульфата кальция, содержащих фосфат-ионы //Материаловедение. – 2021. – №. 6. – С. 39-48.

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (Dy, Ho) С *o*-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Синица Д.К., Пушкаревский Н.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. Николаева, Новосибирск, РФ  
sinitsa@niic.nsc.ru

Орто-бензохиноны играют важную роль в координационной химии, поскольку эти лиганды, находясь в координационной сфере металла, способны обратимо принимать один или два электрона с образованием анион-радикальной (ISQ<sup>-</sup>) и дианионной (AP<sup>2-</sup>) формы, соответственно. Менее изучены их ближайшие аналоги – *o*-иминобензохиноны. Восстановительный потенциал *o*-иминохинонов находится между таковых для *o*-хинонов и *o*-дииминов, что существенно увеличивает разнообразие получаемых комплексов с *o*-иминосемихиноном в условиях, где *o*-хиноны восстанавливаются до дианионного состояния, а диимины остаются в нейтральном. Наличие заместителя при донорном атоме азота позволяет менять стерическую загруженность в молекуле лиганда за счет использования различных заместителей. Комплексы лантаноидов представляют интерес с точки зрения структурных и магнитных особенностей. Учитывая большую магнитную анизотропию и высокий магнитный момент ионов лантаноидов [1], их комплексы с *o*-иминохиноновыми лигандами в радикальном состоянии могут проявлять интересное сочетание магнитных и окислительно-восстановительных свойств.

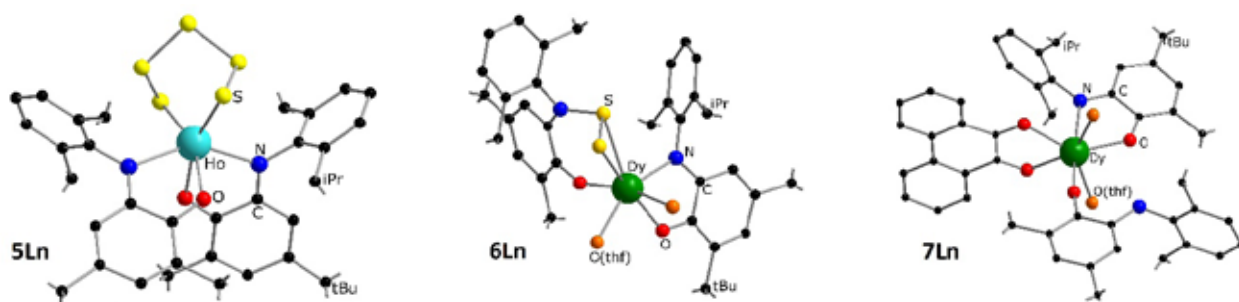


Рис. 1. Полученные комплексы лантаноидов с иминохиноновым лигандом (по данным РСА, лиганды показаны в упрощенном виде)

Данная работа посвящена разработке методов синтеза, определению структур и восстановительной активности комплексов лантаноидов (Ln = Dy, Ho) с лигандом 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (dippIQ). Мы получили гомолигандные комплексы [Ln(dippIQ)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>] (**1Ln**), восстановление которых 2 или 4 эквивалентами KС<sub>8</sub> приводит к [Ln(dippISQ)<sub>2</sub>I(thf)<sub>2</sub>] (**2Ln**) или [KLn(dippAP)<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**3Ln**), соответственно. Добавление 3 эквивалентов KС<sub>8</sub> привело к смешанолигандному комплексу [Ln(dippAP)(dippISQ)(thf)<sub>2</sub>] (**4Ln**). Для проверки восстановительных свойств комплексов, в качестве окислителей были взяты сера и фенантренхинон (PhenQ). В результате восстановления серы **3Ln** образуется комплекс с S<sub>5</sub><sup>2-</sup> в координационной сфере, [Ln(dippISQ)<sub>2</sub>(S<sub>5</sub>)]<sup>-</sup> (**5Ln**). Похожая реакция, но с комплексом **4Ln** приводит к внедрению цепочки из двух атомов серы по связи N–Ln с формированием нового типа лиганда (dippAP)S<sub>2</sub><sup>2-</sup> и образованию комплекса [Ln(dippISQ){(dippAP)S<sub>2</sub>}(thf)<sub>2</sub>] (**6Ln**). Реакция **4Ln** с PhenQ приводит к его одноэлектронному восстановлению и образованию гетеролигандного комплекса [Ln(dippISQ)(dippISQ)(PhenSQ)(thf)<sub>2</sub>] (PhenSQ – фенантрисемихинон) (**7Ln**). Обсуждаются возможные маршруты реакций, приводящие к указанным соединениям.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-23-00983)

[1] D. K. Sinitsa, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, Polyhedron, 2021, 195, 114967.



# ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Смирнов Д.Е.<sup>1,2</sup>, Жарова А.О.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

<sup>2</sup>МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет

danza4077@gmail.com

Циклометаллированные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены как потенциальная замена комплексам рутения(II) в качестве фотосенсибилизатора в солнечных элементах Гретцеля. На данный момент, основными проблемами внедрения этих комплексов является недостаточное светопоглощение в видимой области спектра и высокие окислительно-восстановительные потенциалы.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы, содержащие в качестве циклометаллированных (C<sup>^</sup>N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. При этом модификации подвергался только циклометаллированный фрагмент бензимидазола. Заменяя C<sup>^</sup>N лиганды на 2-арил-1-бензилбензимидазолы, появляется возможность варьировать заместители как в бензимидазольном, так и в циклометаллированном фрагменте, что позволяет расширить уже существующие гипотезы о влиянии заместителей на свойства комплексов. В данной работе была проведена модификация лигандов путем введения атомов галогенов в бензимидазольный фрагмент с целью изучить влияние электрон-акцепторных заместителей в лигандах на итоговые свойства комплексов. В качестве дополнительного (N<sup>^</sup>N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался одним из наиболее оптимальным для рутениевых аналогов.

Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы и охарактеризованы <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопией C<sup>^</sup>N лиганды. После этого, из хлорида иридия(III) были получены димерные нейтральные комплексы [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> из которых были синтезированы циклометаллированные комплексы иридия [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(N<sup>^</sup>N)]<sup>+</sup>.

Полученные комплексы были охарактеризованы <sup>1</sup>H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентной спектроскопией. Для всех целевых комплексов были получены монокристаллы, изученные при помощи рентгеноструктурного анализа.



Рис. 1. Комплексы, исследованные в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-23-01171

# КРИСТАЛЛОХИМИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-(9-АНТРАЦЕНИЛ)-1-ФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Татарин С.В.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория Кристаллохимии и Рентгеноструктурного Анализа ИОНХ РАН

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

tatarin.sergei@yandex.ru

Расширение сопряженной системы лигандов считается эффективным инструментом для улучшения фотофизических свойств соответствующих металлокомплексов. Однако использование избыточно стерически затрудненных лигандов может влиять на геометрию, реакционную способность и даже состав целевых соединений. В частности, в случае использования 2-(9-фенантренил)-1-фенилбензимидазола в реакции циклометаллирования в качестве побочного продукта образуется нетипичный для химии иридия (III) моно-циклометаллированный комплекс. Основываясь на этом результате, мы предположили, что при замене фенантренового фрагмента на более жесткий антраценовый могут быть получены комплексы, обладающие нехарактерным составом и строением, и, как следствие, новым набором свойств.

В данной работе изучена реакционная способность 2-(9-антраценил)-1-фенилбензимидазола и показано, что подбором условий реакции и дополнительного лигандного окружения можно получить как моно-циклометаллированный комплекс, где ион иридия(III) находится в уникальном координационном окружении с геометрией квадратной пирамиды, так и нециклометаллированный комплекс, в молекулярной структуре которого наблюдается сильный внутримолекулярный  $\pi$ -стэкинг. Этот комплекс характеризуется неожиданно высокой инертностью, в частности, даже в присутствии трифлата серебра замещения хлорид-анионов не происходит, и вместо этого образуется трехъядерный комплекс с каркасом  $\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ag}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ir}$ , в котором ион серебра(I) находится в нехарактерной геометрии тригональной антипризмы.

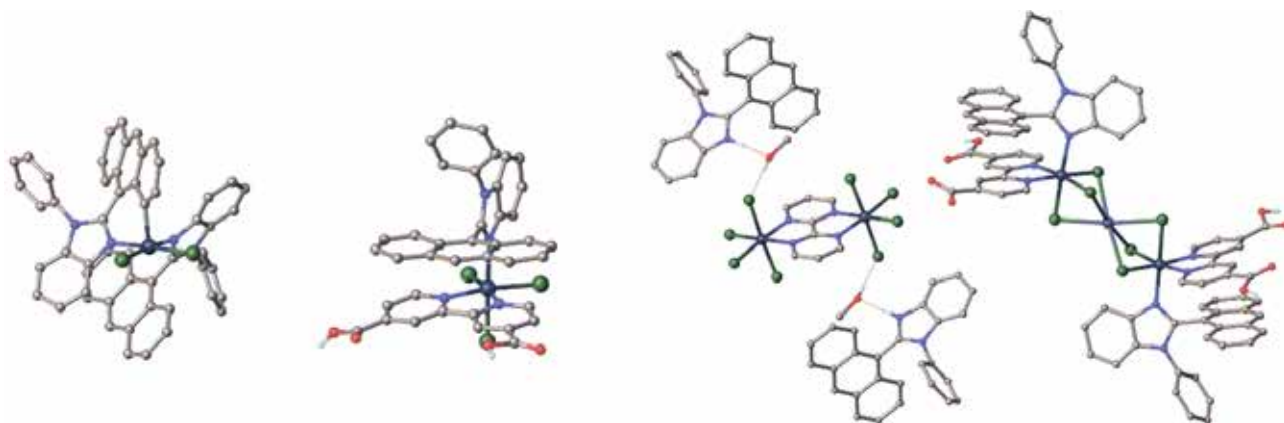


Рис. 1. Кристаллические структуры комплексов иридия(III), содержащих 2-(9-антраценил)-1-фенилбензимидазол

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-23-01171

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЩИХ МЕСТНЫХ АНЕСТЕТИКОВ С ПОМОЩЬЮ НОВОГО ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МЕМБРАННОГО ДАТЧИКА

**Турьшев Е.С., Копытин А.В., Кубасов А.С.**

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН  
tyrishev@gmail.com*

Обнаружение местноанестезирующих препаратов имеет большое значение при анализе фармацевтических, клинических и судебно-медицинских образцов. Разработан простой и чувствительный потенциометрический анализ, пригодный для обнаружения общих местных анестетиков (МА) двух типов, а именно: аминоэфирных анестетиков (прокаин) и аминокамидных анестетиков (лидокаин, артикаин) [1].

В качестве детектора используется новый высокочувствительный сенсор на основе поливинилхлоридной матричной мембраны, включающей ионно-парные комплексы протонированного прокаина с 2-[бис-октадецилсульфо]-клозо-декаборатом. Для улучшения аналитических характеристик сенсора в качестве липофильной добавки предложен ассоциат тетрадодециламмония – 2-[бис-октадецилсульфо]-клозодекабората [2].

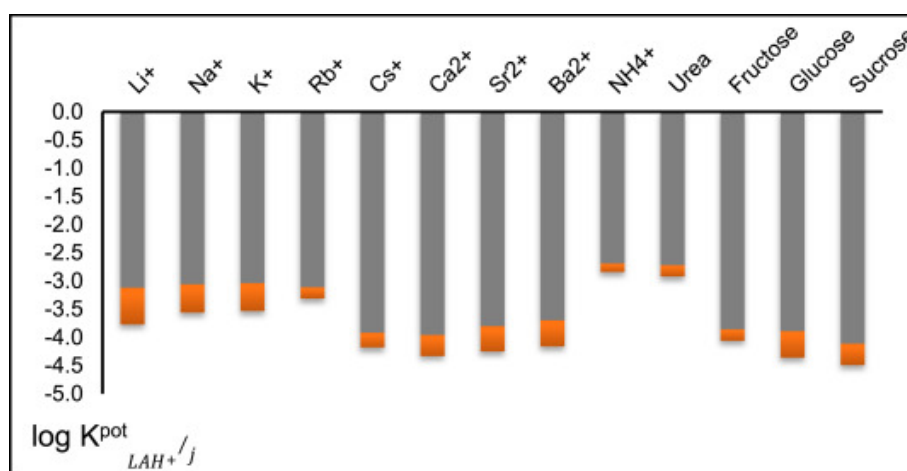


Рис. 1. Влияние введения липофильной добавки в мембранную фазу на улучшение потенциометрической селективности.

Показано, что новый мембранный сенсор на ПВХ-матрице на основе ионно-парных комплексов  $\text{ProH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  и  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  в качестве активных компонентов мембраны пригоден для обнаружения катионных форм местных разных типов, и пока он показывает самый низкий предел обнаружения, до 0,02–0,5 мкМ, среди доступных аналогов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований*

[1] Kubasov A.S., Turishev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Inorganica Chimica Acta, 5141, 2021, 119992.

[2] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Talanta, 2411, 2022, 123239.

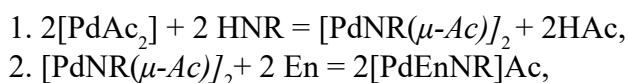
# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd (II) С НИЛЬСКИМ КРАСНЫМ

Феоктистова В.А., Пузык М.В.

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена,  
факультет химии, Санкт-Петербург, Россия  
vik.feok.108@mail.ru*

Лазерный краситель 9-диэтил-амино-5Н-бензо[а]феноксазин-5-он (нильский красный) обладает сильно-выраженным сольватохромизмом и является типичным циклометаллирующим лигандом [1, 2]. Для него известно несколько β-дикетонатных комплексов Pd(II) и Pt(II), люминесцирующих в районе 700 нм. Данное свойство может быть востребовано при разработке новых препаратов, применяемых для химиотерапии при онкозаболеваниях.

Цель исследования – разработка методики синтеза и изучение спектрально-люминесцентных свойств аминного комплекса [PdEnNR]Ac, где En – *этилендиамин*, NR- *депротонированная форма нильского красного*. Синтез данного соединения состоял из двух стадий. На первой стадии (уравнение 1) к 10 мг ацетата палладия, растворенного в 2 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 14 мг нильского красного. И, как результат, наблюдали образование темно-синего димера [PdNR(μ-Ac)]<sub>2</sub>. На второй стадии (уравнение 2) к полученному димеру приливали 5 мл водного раствора, содержащего эквивалентное количество этилендиамина. Наблюдали образование светло-синего раствора комплекса [PdEnNR]Ac.



*Растворитель удаляли медленным упариванием.* Выход продукта реакции составил ~90%. Состав внутренней и внешней сферы комплексов доказали совокупностью современных спектральных методов (ИК-, ЯМР-спектроскопии).

В отличие от известных β-дикетонатных комплексов Pd(II) с Nile Red ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 638\text{-}712$  нм) [2] люминесценция полученного этилендиаминового комплекса батохромно смещена ( $\lambda_{\text{макс}} = 730$  нм). Также было установлено снижение интенсивности люминесценции комплекса в кислых растворах. Детали спектральных исследований будут представлены в докладе на конференции.

*Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке  
Минпросвещения России (проект № FSZN-2020-0026).*

[1]. Самсонова Л.Г., Селиванов Н.И., Копылова Т.Н. Спектральные свойства нильского красного в растворах и тонких пленках. // Опт. и спектр. 2014, том 116, №1, с. 79.

[2]. La Deda M., Ghedini M., Aiello I., Pugliese T., Barigeletti F., Accorsi G. Organometallic emitting dyes: Palladium (II) Nile red complexes. // J. of Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 857.

# МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ РЗЭ(III) С ЛИГАНДАМИ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

Юдина Ю.А.<sup>1,2</sup>, Демаков П.А.<sup>2</sup>, Дыбцев Д.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

<sup>2</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск  
y.yudina@g.nsu.ru

Тиофенсодержащие лиганды содержат электронодонорные полярные гетероциклы, способные эффективно поглощать и передавать энергию излучения в оптическом диапазоне, что делает их эффективными сенсбилизаторами. Наличие тяжелого атома серы в таком лиганде приводит к улучшению сорбционных характеристик пористого координационного полимера.

Координационные соединения f-элементов занимают особое место среди современных люминесцентных материалов. Катионы лантаноидов демонстрируют уникальную узкополосную эмиссию, положение полос которой слабо зависит от природы лигандов. Комбинирование катионов лантаноидов с лигандами тиофенового ряда является способом получения материалов с ценными сорбционными и люминесцентными свойствами.

Целью работы являются синтез и исследование МОКП на основе линейных лигандов тиофенового ряда тиено[3,2b]тиофендикарбоновой (транс- $H_2$ ttdc) и тиено[2,3b]тиофендикарбоновой (цис- $H_2$ ttdc) кислот (рис. 1) и ионов РЗЭ(III), перспективных для люминесцентных приложений.

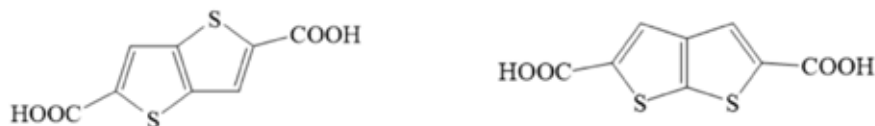


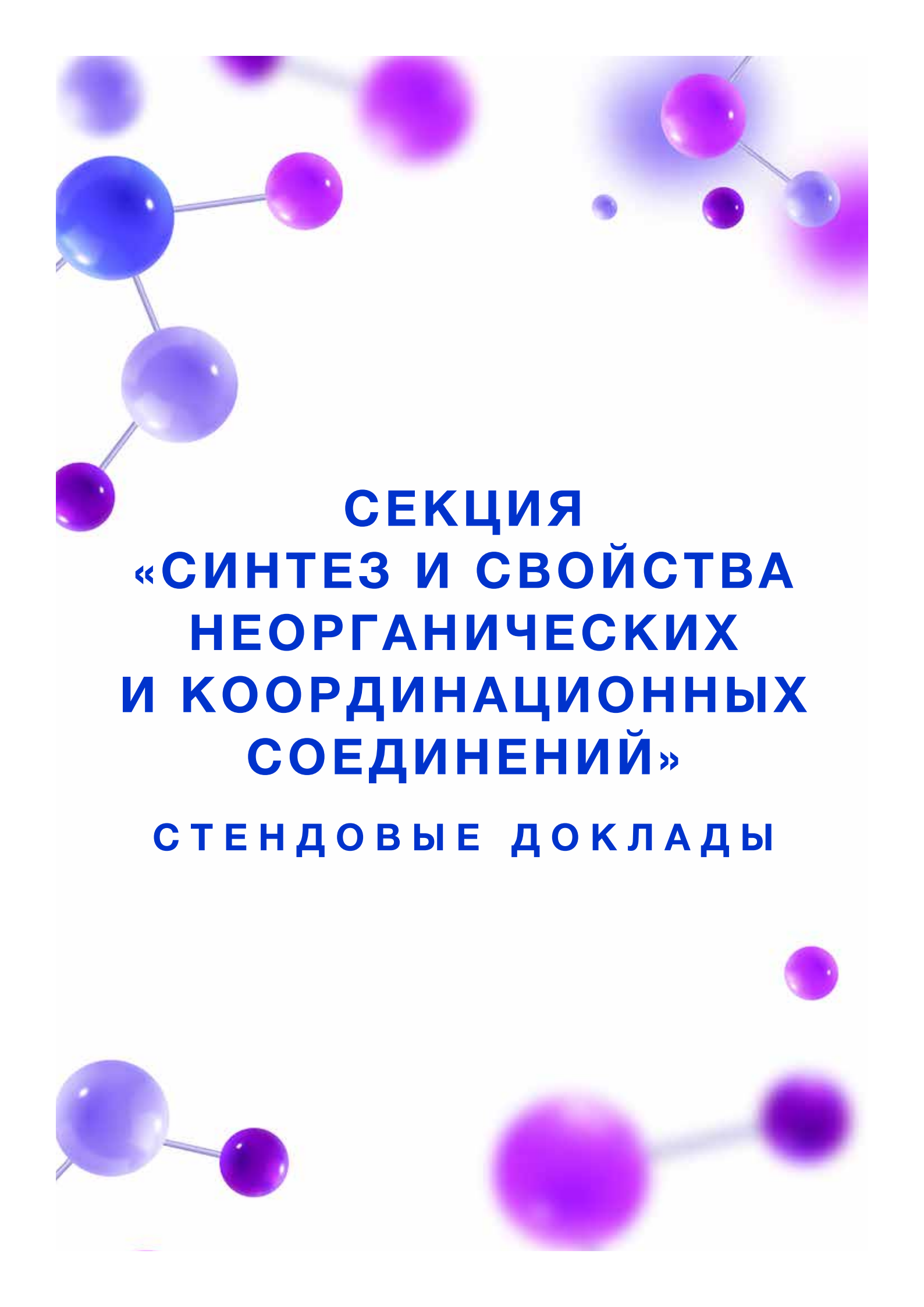
Рис. 1 Цис- (слева) и транс- $H_2$ ttdc (справа)

Установлены кристаллические структуры пяти новых соединений:  $[Tb_2(DMF)_4(цис-ttdc)_3] \cdot 2,5DMF$  (1);  $[Ln_2(DMF)_4(транс-ttdc)_3] \cdot 4DMF$  ( $Ln = Y$  (2), La (3), Tb (4));  $[Lu_2(H_2O)_2(транс-ttdc)_3] \cdot 4DMF$  (5). Соединения получены в чистом виде и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализа.

Для соединений 2-5 выявлена голубая лиганд-центрированная эмиссия при  $\lambda_{возб} = 380$  нм в твердом теле и в разбавленных суспензиях. Для соединения тербия(III) 4 исследовался люминесцентный отклик на различные донорные и акцепторные молекулы. В результате выявлено тушение эмиссии 4 коричневым альдегидом и хинолином в разбавленных растворах. Полученные данные позволяют считать охарактеризованную серию тиенотиофендикарбоксилатов РЗЭ(III) перспективной в люминесцентных и сенсорных приложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-13-00203

[1] Демаков П.А., Рядун А.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Структура и люминесцентные свойства металл-органических координационных полимеров европия(III) с лигандами тиофенового ряда // Журн. структ. хим. 2020. Т. 61. №12, С.2072



**СЕКЦИЯ  
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ»  
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

# СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Аккулева К.Т., Грачева А.Е., Захарова Н.В.

*Кафедра ХНУМЭТ СПбГТИ(ТУ)*

*akkuleva.k@gmail.com*

В настоящее время газовые датчики и сенсоры активно применяются во многих важнейших отраслях производства: угледобывающая и нефтеперерабатывающая промышленности, медицина, транспорт, противопожарная безопасность, экологический мониторинг окружающей среды и промышленных зон и т.д. [1]. Повышение требований к измерительным датчикам, а также возникновение новых задач, связанных с использованием газовых сенсоров, требует проведение дополнительных исследований в направлении поиска новых и оптимизации существующих технологий получения газочувствительных материалов. Перспективным для решения поставленных задач является применение метода молекулярного наплаивания (МН) для формирования поверхности заданного состава и строения [2]. В качестве газочувствительного тонкого слоя используют бифункциональные покрытия, состоящие из оксидов металлов, например ванадия и титана. Повышенный интерес к этим оксидам обусловлен их физико-химическими, полупроводниковыми свойствами, такими как теплопроводность, электропроводность, способность к окислительно-восстановительным реакциям и широким диапазоном их валентности.

С использованием метода МН были синтезированы титан-ванадиевые оксидные пленки на поверхности компонентов керамических сенсорных датчиков, путем многократной (300, 450 и 600 раз), попеременной обработки подложки по методу МН парами  $TiCl_4$  ( $VOCl_3$ ) и дистиллированной воды в проточно-вакуумной установке при  $P=10^3$  Па и  $T=220^\circ C$ .

По данным электронной спектроскопии диффузного отражения в составе синтезированных пленок формируются тетраэдрически координированные комплексы диоксида титана анатазной модификации и структуры с координационным состоянием атомов ванадия, характерным для него в алюмованадатах вида  $nAl_2O_3 \cdot mVO_x$ , что хорошо согласуется с данными РФЭС. Полученные двухкомпонентные покрытия на поверхности сенсорного датчика показали отклик на  $O_2$  при 200 С и на СО при низких концентрациях 100 ppm, а также селективный отклик на  $NH_3$ ,  $H_2$ , бензол,  $H_2S$  и  $NO_2$ .

*Работа выполнена с использованием оборудования Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наплаивания СПбГТИ(ТУ)  
(Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).*

[1] Сигаев А.П. Высокочувствительные элементы сенсоров в составе газочувствительных наноструктур и тонкопленочных электролюминесцентных излучателей – М.: НиКа. 2018.

[2] Малыгин, А.А. Функциональные наноматериалы типа «ядро-оболочка», синтезированные методом молекулярного наплаивания – М.: Научный мир. 2015.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЗИТОВ «ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА – ОДНОСТЕННАЯ УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА»

Анучин Н.М., Еняшин А.Н.

Лаборатория квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН  
niko-anuchin@yandex.ru

Несмотря на значительный прогресс в понимании механизмов образования, электронных и структурных свойств эндоэдральных комплексов углеродных нанотрубок с ионными соединениями, как теоретические, так и экспериментальные сведения о модуляции механических свойств нанотрубок в составе таких комплексов отсутствуют. В настоящей работе теоретически рассмотрено деформационное поведение представительного класса эндоэдральных комплексов одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с галогенидами KI, KCl, NaI. С использованием метода функционала электронной плотности в зонном варианте делается прогноз величин модуля Юнга наноструктур, как функции хиральности ОУНТ и наличия точечных дефектов в решётке инкапсулята (Рис. 1). В кластерном варианте методом теории функционала плотности в приближении сильной связи на примере композитов NaI@ОУНТ(14,0), NaI@ОУНТ(15,0) и NaI@ОУНТ(8,8) рассмотрены деформации растяжения, изгиба, кручения: рассчитаны модули Юнга, модули сдвига и пределы прочности.

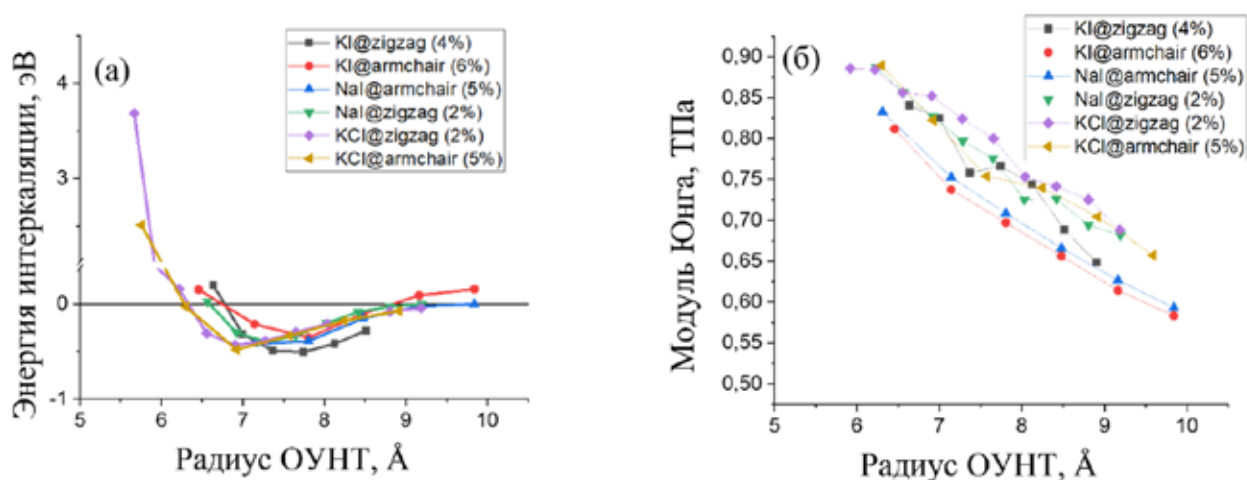


Рис.1 (а) Образование эндоэдральных комплексов ОУНТ с наностержнями галогенидов определяется параметром решётки галогенида и радиусом ОУНТ: наиболее оптимальными для внедрения KCl, NaI и KI являются ОУНТ с радиусами 7.0 Å, 7.3 Å и 7.5 Å, соответственно. (б). Модуль Юнга для эндоэдральных комплексов ОУНТ с наностержнями разных галогенидов в зависимости от радиуса ОУНТ. В скобках приведен фактор несоответствия между параметрами решёток индивидуальных галогенидов и ОУНТ. Обнаружено, что продольная упругость комплексов систематически падает в зависимости от радиуса ОУНТ, тогда как у родительских полых ОУНТ модуль Юнга в общем случае слабо зависит от радиуса.

[1] Pal G., Kumar S. Mechanical properties of isolated carbon nanotube // Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale. Elsevier Inc., 2018. P. 173–199.



# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ

Дзибло У.Д., Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Еременко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОХ РАН, Москва

*U.dzib@yandex.ru*

Ацилгидразоновые лиганды вызывают большой интерес в области медицинской химии благодаря широкому спектру их биологических свойств, таких как антибактериальная и противовирусная активность, цитотоксичность в отношении раковых клеток, противовоспалительная и пролиферативная активность, а также возможность выступать в качестве антиоксидантных агентов [1]. Однако комплексы переходных металлов с такими лигандами обладают не меньшей биологической активностью. Причем присутствие ионов металла обеспечивает более высокую липофильность, за счет которой усиливается взаимодействие комплексов с клеточными мембранами [2].

Наличие ароматических фрагментов позволяет наиболее устойчиво связываться с белковыми структурами организма, например, с молекулами ДНК за счет наличия невалентных взаимодействий [3]. Поэтому в данной работе были получены и структурно охарактеризованы комплексы 3d-металлов с ароматическими ацилгидразонами —  $N'$ -(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)изоникотиногидразидом ( $H_2L^1$ ),  $N'$ -(2-гидрокси-3-метокси-бензилиден)никотиногидразидом ( $H_2L^2$ ) и  $N'$ -(2-метоксибензилиден)изоникотиногидразидом ( $HL^3$ ) (рис. 1). Была изучена зависимость строения комплексов от условий реакции и от используемого лиганда.

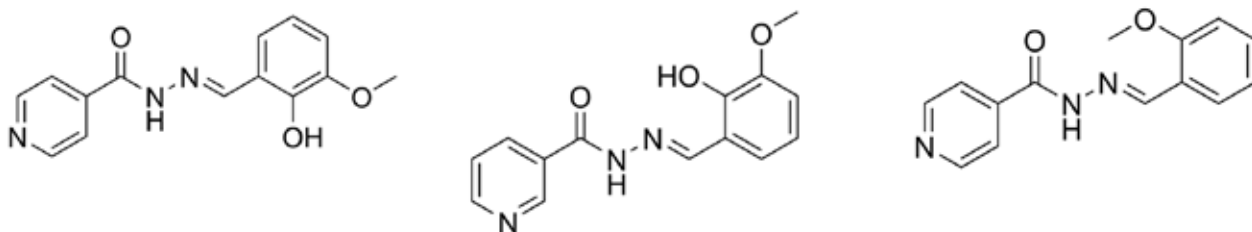


Рис. 1. Строение ацилгидразонов  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$ ,  $HL^3$

[1] P.C. Sharma, D. Sharma, N. Saini et al. Hydrazone comprising compounds as promising anti-infective agents: chemistry and structure-property relationship – Materials Today Chemistry. 2020. 18. 100349–100370;

[2] A.Z. El-Sonbati, W.H. Mahmoud, G.G. Mohamed et al. Synthesis, characterization of Schiff base metal complexes and their biological investigation. – Applied Organometallic Chemistry. 2019. e5048–5064;

[2] S. Delaney, M. Pascaly, P.K. Bhattacharya et al. Oxidative damage by ruthenium complexes containing the dipyrrophenazine ligand or its derivatives: a focus on intercalation. – Inorganic Chemistry. 2002. 41. 1966–1974.

## ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СВИНЦА(II) С ПИПЕРАЗИНОМ

**Жуков М.Д., Быков А.В., Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Лысенко К.А., Шевельков А.В.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
maksimalmail@mail.ru*

В последнее время благодаря бурному развитию перовскитной фотовольтаники значительно возрос интерес к галогенидным комплексам металлов 14-15 групп с органическими катионами, ввиду огромного разнообразия их анионных подструктур, а также ряда потенциальных функциональных свойств, таких как нелинейно-оптическая активность, светопоглощение, термо- и фотохромизм, люминесценция и полупроводниковые свойства. В данной работе на примере одного катиона исследуется влияние условий синтеза на состав и строение образующихся соединений. Нами был выбран пиперазин (1,4-диазациклогексан, Pipe) – сильное азотистое основание, способное выступать в качестве темплата при формировании структур.

Синтезы целевых иодоплумбатов проводили кристаллизацией из водных растворов иодоводородной кислоты. При этом варьировались условия синтеза, такие как температура, концентрация  $\text{HI}$ , а также соотношение реагентов. Были получены соединения составов  $(\text{PipeH}_2)_2\text{PbI}_5(\text{I})\cdot\text{H}_2\text{O}$  [1],  $(\text{PipeH}_2)_2\text{PbI}_6$  [2] и  $(\text{PipeH}_2)_4\text{Pb}_2\text{I}_{11}(\text{I})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Для первых двух соединений ранее была установлена только кристаллическая структура, поэтому в нашей работе впервые исследовались термическая стабильность и люминесцентные свойства. Кроме того, был проведен анализ зависимости ширины запрещенной зоны от строения комплексного аниона. Определена структура ранее неизвестного соединения –  $(\text{PipeH}_2)_4\text{Pb}_2\text{I}_{11}(\text{I})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $a=27.2912(12)$  Å,  $b=8.8552(4)$  Å,  $c=10.1549(6)$  Å,  $V=2454.12(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $R = 3.84\%$ ). В нем дискретные комплексные анионы  $\text{Pb}_2\text{I}_{11}^{7-}$ , представляющие собой два октаэдра, имеющих общую вершину, связаны в трехмерную структуру с помощью водородных связей  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{I}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{I}$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280*

[1] Mokhnache O., Boughzala H. Crystal structure of a new hybrid compound based on an iodidoplumbate(II) anionic motif // Acta Cryst., 2016. E72, 56-59.

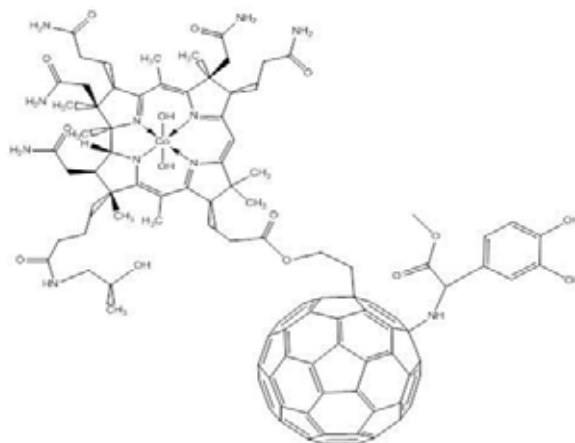
[2] Li F., Deng X., Qi F., Li Z., Liu D., Shen D., Qin M., Wu S., Lin F., Jang S.-H., Zhang J., Lu X., Lei D., Lee C.-S., Zhu Z., Jen A. K.-Y. Regulating surface termination for efficient inverted perovskite solar cells with greater than 23% efficiency // J. Am. Chem. Soc., 2020. 142: 20134-20142.

# СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛАЛАНИНА И ВИТАМИНА В<sub>12</sub>

Колесников А.С., Шепета Н.Ю., Романова В.С., Кочетков К.А.

Лаборатория гомолитических реакций элементоорганических соединений ИХЭОС РАН  
alecskolesnikov@mail.ru

Сахарный диабет 2 типа (СД2) до сих пор остается одной из серьезных проблем современной медицины, что обуславливает актуальность изучения антидиабетической активности потенциально новых лекарственных препаратов. Было установлено [1], что производные леводопы (*N*-3-гидрокси-*L*-тирозина) обладают антигипергликемической активностью, а фуллереновые производные имеют выраженные мембранотропные свойства, проявляют антиоксидатную и антирадикальную активность, значительно повышают устойчивость к окислительному стрессу *in vitro* и *in vivo*, влияют на каталитическую активность ряда ферментов, обладают низкой токсичностью, оказывают протекторное действие на животных с экспериментальными моделями сахарного диабета или его осложнений.



**Рис. 1.** Производное *ε*-СООН-дигидроксикобинамида и *N*-(моногофуллеренил)-3,4-дигидроксифенилаланина

Ранее в ИХЭОС РАН академиком Вольпиным и сотр. был разработан метод каталитической терапии рака на примере системы «Аскор», состоящей из каталитически активного гидроксикобаламина, способного накапливаться в опухоли, и природного субстрата — аскорбиновой кислоты [2].

Также в ИХЭОС была продемонстрирована принципиальная возможность синтеза кобаламин-фуллереновых конъюгатов [3], способных образовывать активные формы кислорода и обладающих каталитической активностью.

Мы предположили, что соединение (рис.1), полученное из леводопы, витамина В<sub>12</sub> и фуллерена получит совершенно новые свойства, которые можно будет использовать не только для терапии диабета 2-го типа, но и против болезни Альцгеймера.

[1] Солдатова Ю.В. Физико-химические механизмы действия водорастворимых пентааминокислотных производных фуллерена C<sub>60</sub> на экспериментальные мишени сахарного диабета 2 типа: дис. канд. биол. наук. — Черноголовка 2021. — 118 с.

[2] Вольпин М. Е., Крайнова Н. Ю., Левитин И. Я. и др. Соединения В12 в сочетании с аскорбиновой кислотой как потенциальные противоопухолевые агенты // М. : Российский химический журнал. – 1998. – С. 116-127.

[3] Романова В.С., Шепета Н.Ю., Клеменкова З.С. и др. Синтез биологически ориентированных комплексов на основе фуллерена и производного витамина В12 // М. ИХЭОС OPEN. – 2019. – Т.2, №2. - С. 41-44.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИНДАТА МАГНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 4–1346 К

**Кондратьева О.Н.<sup>1</sup>, Смирнова М.Н.<sup>1</sup>, Никифорова Г.Е.<sup>1</sup>, Гуревич В.М.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия  
olga.kondratieva@igic.ras.ru

В настоящей работе впервые сообщается о результатах экспериментального исследования температурной зависимости теплоемкости индата магния. Это соединение относится к сложным оксидам  $AB_2O_4$ , обладающим кубической кристаллической решеткой типа шпинели. Благодаря своим оптическим и электрическим характеристикам материалы на основе  $MgIn_2O_4$  могут быть использованы в качестве прозрачных проводящих электродов [1]. Образец шпинели был синтезирован с помощью высокотемпературного отжига смеси нанокристаллических  $MgO$  и  $In_2O_3$ , образовавшейся в результате термического разложения гелеобразного прекурсора на основе глицина и нитратов магния и индия. Однофазность и химический состав порошка были подтверждены методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментальная кривая теплоемкости  $C_{p,m} = f(T)$   $MgIn_2O_4$ , полученная в результате объединения данных релаксационной (РК), адиабатической (АК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показана на рис. 1.

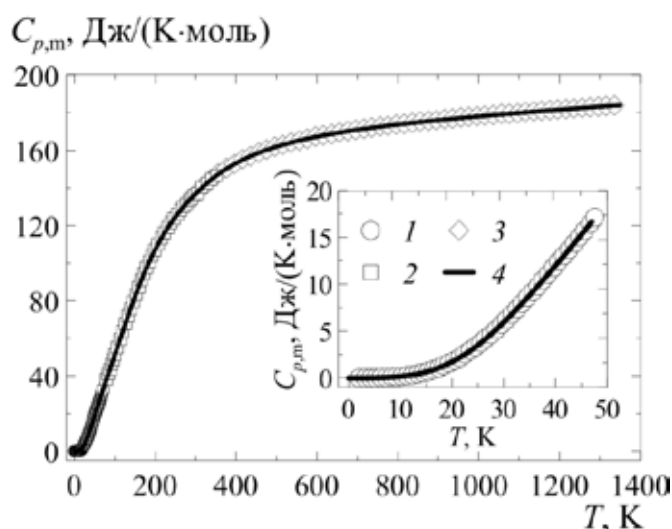


Рис. 1. Зависимость теплоемкости  $MgIn_2O_4$  от температуры: 1, 2 и 3 – экспериментальные данные, полученные методами РК, АК и ДСК; 4 – аппроксимирующая кривая.

Установлено, что аномалии на кривой теплоемкости, которые могут быть обусловлены наличием фазовых переходов, отсутствуют. С использованием зависимостей  $C_{p,m} = f(T)$  и  $C_{p,m}/T = f(T)$  в диапазоне от 0 до 1346 К были рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций – приращения энтальпии  $\Delta_0^T H_m^\circ(T)$  и энтропии  $\Delta_0^T S_m^\circ(T)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 20-73-00241).

[1] Ueda N., Omata T., Hikuma N. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. 1954.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И N-ДОНОРНЫМИ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Коптяева А.Г.<sup>1</sup>, Захаров А.Ю.<sup>2</sup>, Беззубов С.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт Общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

n310500@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) могут быть использованы как красители в солнечных панелях [1]. Изучать модельные системы – соли, содержащие катионы – комплексы иридия(III), и анионы – различные полииодиды – удобно в кристаллическом состоянии. Для этой цели хорошо подходят комплексы иридия(III) с лигандами, содержащими галогеновые заместители.

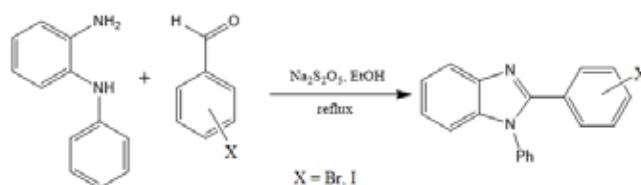


Рис. 1. Схема синтеза 2-арилбензимидазолов

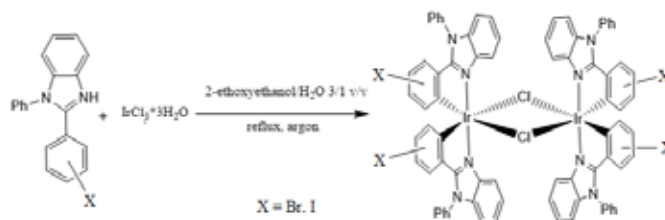


Рис. 2. Схема синтеза димерных комплексов иридия(III)

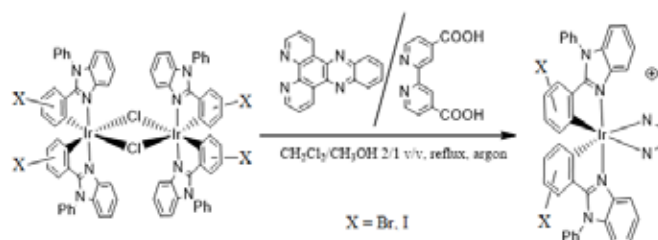


Рис. 3. Схема синтеза катионных комплексов иридия(III)

Схемы синтеза таких соединений приведены на рис. 1-3. Данные соединения были получены и охарактеризованы с помощью <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также были изучены оптические свойства комплексов.

[1] Билялова А.А., Татарин С.В., Калле П., Смирнов Д.Е., Жаринова И.С., Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Беззубов С.И. Синтез, строение, оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилфенантроимидазолами и дибензоилметаном // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64. – С. 172-180.

# ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА С ЛИНКЕРНЫМИ C=N ИЛИ N=N ГРУППАМИ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ

**Кхан Н.А.<sup>1</sup>, Короленко С.Е.<sup>2</sup>, Кубасов А.С.<sup>2</sup>, Матвеев Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Малинина Е.А.<sup>2</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

<sup>2</sup>Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН  
nadya.khan@mail.ru

Современная координационная химия направлена на получение соединений, имеющих перспективные практические применения. Среди них особый интерес представляют комплексы переходных металлов, в частности меди, с бензимидазолами и их производными, обладающими широким спектром свойств.

В настоящей работе в рамках систематического исследования изучен процесс комплексообразования меди с N-донорными гетероциклическими органическими лигандами-люминофорами (1-метилбензимидазол-2-ил-метиленианилин (L<sup>1</sup>), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол (L<sup>2</sup>) и 1бензилбензимидазол-2-ил-метиленианилин (L<sup>3</sup>)) в присутствии неорганических анионов-лигандов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>.

Установлено, что в отсутствие окислительно-восстановительной реакции (ОВР) при взаимодействии сульфата меди(II) с лигандами L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> в N,N-диметилформамиде (DMF) образуются димерный [Cu<sub>2</sub>(μSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] и полимерный [Cu(μ-SO<sub>4</sub>)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> комплексы меди(II), не содержащие органических лигандов. В условиях протекания ОВР на состав и строение полученных соединений оказывает влияние природа органического лиганда, используемый растворитель и природа неорганического аниона. При взаимодействии хлорида меди(I) CuCl с лигандами L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> в ацетонитриле (CH<sub>3</sub>CN) происходит окисление Cu<sup>I</sup> до Cu<sup>II</sup>, в результате выделены моноядерные комплексы [Cu<sup>II</sup>LCl<sub>2</sub>]. При проведении аналогичной реакции комплексообразования с лигандом L<sup>3</sup> также происходит окисление Cu<sup>I</sup> до Cu<sup>II</sup>, а также деградация лиганда L<sup>3</sup> на исходные компоненты в результате разрыва линкерной связи C=N, с образованием комплексов меди(II) с модифицированным производным бензимидазола [Cu(2-O<sub>2</sub>CBz-R)<sub>2</sub>] и [Cu(2-ОСН(ОН)Вz-R)<sub>2</sub>] (Bz-бензимидазол, R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) в зависимости от используемого растворителя (CH<sub>3</sub>CN или CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> соответственно). На основании полученных данных предложен возможный механизм деградации лиганда L<sup>3</sup> в ходе окислительно-восстановительного процесса.

Введение в систему Cu(I)/L клозо-декаборатного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>, обладающего восстановительной способностью, приводит к стабилизации степени окисления меди(I) с образованием смешаннолигандных комплексов [Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>(L<sup>n</sup>)<sub>2</sub>(μ-B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)] (n = 1–3), при этом структура лиганда L<sup>3</sup> сохраняется.

Все полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-, УФ- и видимая спектроскопия, РСА). Проведен анализ электронных спектров поглощения комплексов меди(I) и установлено, что в рассматриваемых комплексах сохраняются люминофорные свойства лигандов L.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИОНХ РАН.*

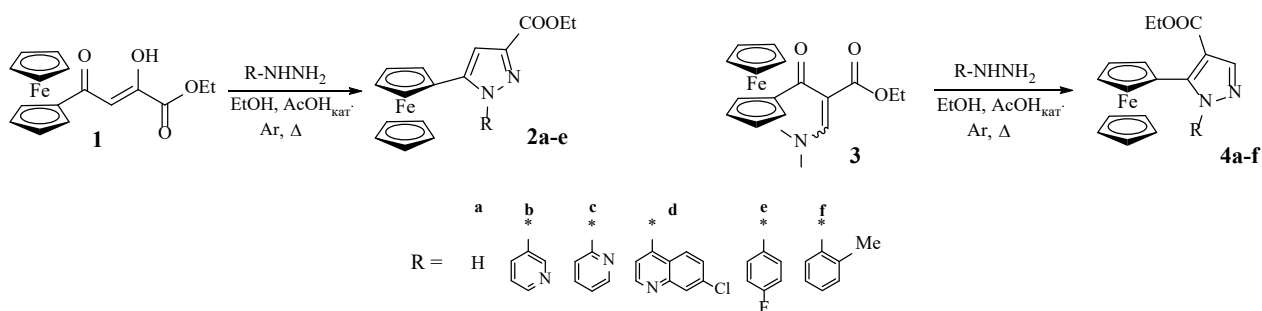
# СИНТЕЗ И РЕДОКС СВОЙСТВА ЭФИРОВ 5-ФЕРРОЦЕНИЛ-1H-ПИРАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Мурзюкова А.С., Куликов В.Н.**

Лаборатория механизмов реакции ИХЭОС РАН  
murzyukova.anna@mail.ru

Ферроцен и многие его производные имеют устойчивую структуру, способны к обратимому окислению при физиологических значениях pH, достаточно липофильны для прохождения через клеточные и ядерные мембраны и гематоэнцефалический барьер, поглощают свет в широком диапазоне частот, не являются компонентами нормального метаболизма, но при этом отличаются низкой токсичностью для млекопитающих [1]. Совокупность этих свойств делает производные ферроцена перспективными объектами для поиска биохимических сенсоров и редокс-меток и делает важным накопление сведений об их редокс-поведении в различных условиях.

Эфиры 5-ферроценил-1H-пиразолкарбонных кислот получены по следующим схемам:



Введение ароматических заместителей в первое положение пиразольного кольца приводит к увеличению потенциала окисления ферроценового фрагмента на 60—110 мВ по сравнению с незамещенными пиразолами **2a** и **4a**. Варьирование заместителя при атоме азота практически не оказывает влияния на потенциал окисления субстрата. Изменение положения сложноэфирной группы в пиразольном кольце привело к неожиданному результату: при переходе от эфиров пиразол-3- к эфирам пиразол-4-карбонных кислот потенциал окисления ферроценового фрагмента снижается на 35-50 мВ.

Соединения **2** и **4** легко и обратимо окисляются в нейтральных средах. Электролиз в присутствии основания приводит к разложению ядра ферроцена;  $\text{HBF}_4$  не влияет на окисление *H*-замещенных пиразолов, тогда как окисление незамещенных пиразолов **2a** и **4a** в присутствии  $\text{HBF}_4$  происходит при больших потенциалах [2].

[1] Ferrocene modification of organic compounds for medicinal application / L. V. Snegur, A. A. Simenel, A. N. Rodionov *et. al.* // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2014. – №63(10). – pp. 26-36.

[2] Ethyl 5-ferrocenyl-1H-pyrazolecarboxylates: the synthesis and redox properties / V. N. Kulikov, O. M. Nikitin, Yu. A. Borisov *et. al.* // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2014. – №63(10). – pp. 2255-2259.

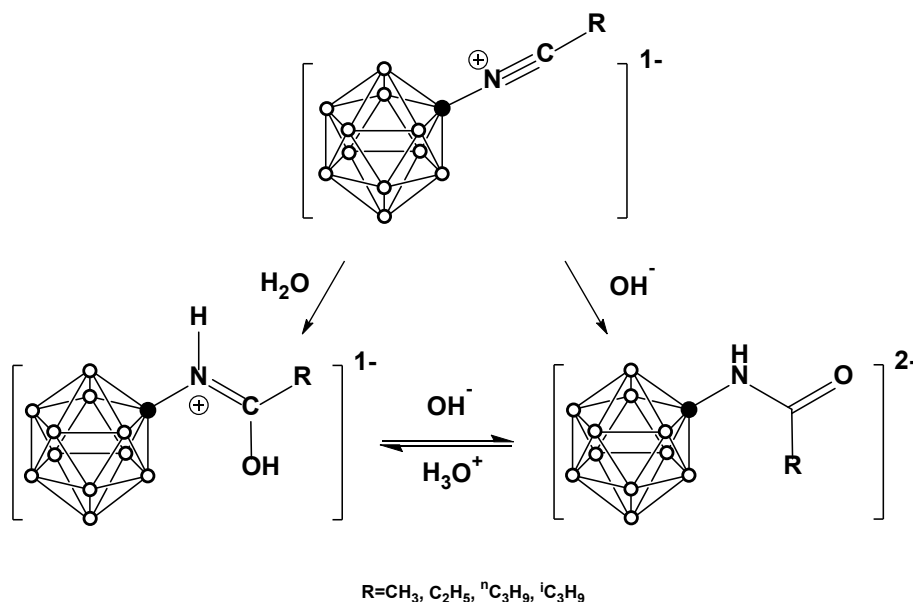
# ГИДРОЛИЗ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

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

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия  
nelyubin.av@yandex.ru*

Клозо-додекаборатный анион привлекает внимание исследователей по всему миру как прекурсор для создания новых лигандов, катализаторов, супрамолекулярных и высокоэнергичных соединений, но основным направлением исследований является создание на его основе новых агентов для  $^{10}\text{B}$ -нейтрон захватной терапии.

В ходе предыдущей работы [1,2] нами был предложен удобный метод синтеза нитрильных производных клозо-додекаборатного аниона, и изучена реакционная способность по отношению к первичным аминам. Данная работа посвящена изучению процесса гидролиза нитрильных производных клозо-додекаборатного аниона.



При нагревании нитрильных производных в водно-органических растворах образуется смесь продуктов иминольной и амидной структуры. Данные продукты находятся в таутомерном равновесии, и могут быть выделены в индивидуальном виде при обработке при обработке реакционной смеси соответственно кислотами или основаниями.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОИХ РАН  
в области фундаментальных научных исследований  
и при финансовой поддержке, грант 20-33-90119 Аспиранты*

[1] Nelyubin, A.V., Selivanov, N.A., Bykov, A.Y. et al. // International Journal of Molecular Sciences 22.24 (2021): 13391.

[2] Nelyubin A.V., Klyuki I.N., Zhdanov A.P., et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, Vol. 66, No. 2, pp. 139–145.



# ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С 1,2-ДИФЕНИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛОМ И N,O-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ныхрикова Е.В.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

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

*nihrikova.kate@yandex.ru*

В последние десятилетия возрос интерес к изучению циклометаллированных комплексов иридия(III) в качестве фотосенсибилизаторов в фотовольтаических устройствах, оптических рН-чувствительных сенсоров, катализаторов и биоимиджинговых агентов. Благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам, термодинамической и кинетической стабильности циклометаллированные комплексы иридия(III) имеют перспективу широкого применения в различных областях современной химии.

На первом этапе работы был синтезирован пентакоординированный комплекс иридия(III)  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]\text{Cl}$ , где  $\text{C}^{\wedge}\text{N} = 1,2$ -дифенилфенантроимидазол, изученный ранее в работе [1]. Данный комплекс был использован в качестве прекурсора для получения циклометаллированных комплексов со следующими лигандами: 2-пиридинкарбоновой кислотой, 2-пиридинметанолом, 2-пиколиламином и 2-(2-пиридил)этанолом. Комплексы были охарактеризованы <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопией, РСА, УФ-спектроскопией.

Полученные комплексы иридия(III) несут положительный заряд за счет наличия протонированного атома кислорода карбоксильной или спиртовой группы, что позволяет рассмотреть влияние рН на их свойства. В частности, для комплекса  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{pic-OH})]^+\text{Cl}^-$ , где  $\text{pic-OH}$  2-пиридинкарбоновая кислота, характерен сдвиг максимумов спектров поглощения при изменении кислотности среды. На следующем этапе работы было изучено влияние рН на оптические свойства полученных комплексов.

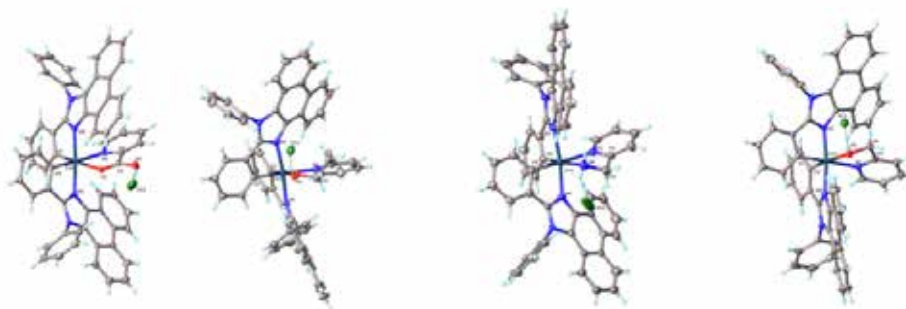


Рис. 1. Молекулярные структуры полученных соединений.

[1] Bezzubov S.I. et al. Overcoming the Inertness of Iridium(III) in a Facile Single-Crystal to Single-Crystal Reaction of Iodine Vapor with a Cyclometalated Chloride Monomer // Chemistry - A European Journal. 2018. Vol. 24, № 49. P. 12779-12783

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ФЕРРОЦЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Огаркова Н.К.<sup>1</sup>, Попова А.С.<sup>1,2</sup>, Нестеренко М.Ю.<sup>2,3</sup>, Якушев И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

<sup>3</sup>Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ogarkova-nadya00@mail.ru

Интерес к гетерометаллическим комплексам палладия обусловлен возможностью применения их в качестве катализаторов гомогенного гидрирования углеводов [1], а также использования в качестве предшественников нанесенных гетерогенных катализаторов [2]. Ранее была показана возможность синтеза комплексов палладия с ферроценкарбоновой кислотой  $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2]$  и  $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{FcCOO})_2]$  [3].

Однако полученные ранее соединения обладают низкой растворимостью, и их использование для гомогенного катализа затруднено, поэтому в настоящей работе найдены подходы к получению хорошо растворимых комплексов  $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{FcCOO})_2]$  (где L – 3,4-лутидин, 2,6-лутидин, 3,5-лутидин). Синтез осуществляется в две стадии: взаимодействие ацетата палладия  $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$  с различными диметилпиридинами, как симметричного, так и асимметричного строения, приводит к образованию транс-комплексов  $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOCMe})_2]$  на первой стадии, а последующее вытеснение ацетат-анионов ферроценкарбоновой кислотой FcCOOH на второй позволяет получить хорошо растворимые гетерометаллические комплексы палладия и железа.

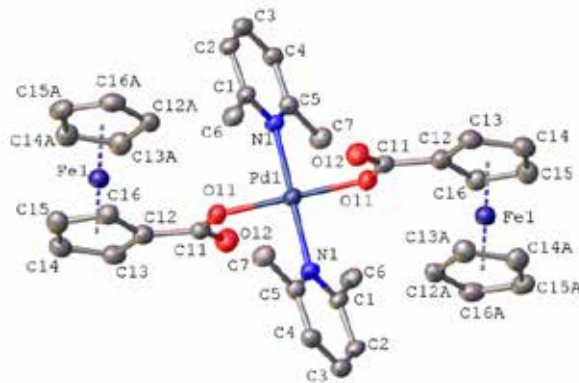


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Pd}(2,6\text{-lut})_2(\text{FcCOO})_2]$

Получено 5 новых координационных соединений палладия(II), структура комплексов установлена методом рентгеноструктурного анализа. Показана возможность использования таких соединений в реакции каталитического окисления дифенилацетилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

[1] Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al., Inorg. Chem., 2018, 57, 11482-11491

[2] Smirnova N., Khramov E., Stolarov I.P., et al. Intermetallics, 2021, vol. 132, p. 107160

[3] И. А. Якушев, М. А. Дюжева, И. А. Стеблецова и др. Координационная химия, 2022, т. 48 № 3, стр. 157-167

# ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИСТРИАЗОЛТРИАЗИНА

Пиголкина Н.А.<sup>1</sup>, Усольцев С.Д.<sup>1</sup>, Аكوпова О.Б.<sup>2</sup>, Жарникова Н.В.<sup>2</sup>, Смирнова А.И.<sup>2</sup>,  
Усольцева Н.В.<sup>2</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

pigolkina\_n@bk.ru

Тристриазолтриазины (ТТТ) — звездообразные дискотические мезогены, колончатые мезофазы которых находят применение в устройствах микро- и наноэлектроники [1]. Сами молекулы обладают люминесцентными характеристиками, позволяющими эффективно использовать их в задачах флуоресцентной визуализации живых систем [2]. В кинетике распада возбужденного состояния тристриазолтриазинов обнаруживается термически-активируемая отложенная люминесценция [3].

Фотофизические характеристики ТТТ на настоящий момент изучены недостаточно. В частности, открытым остается вопрос о влиянии структуры периферического заместителя на чувствительность фотофизических характеристик соединений к параметрам среды.



Рис. 1. Исследуемые производные тристриазолтриазина

Две группы по три соединения (мезогенные ТТТ-а и немезогенные ТТТ-б, рис. 1) были исследованы в органических растворителях различной природы. Установлены зависимости относительных квантовых выходов люминесценции и других фотофизических характеристик от эмпирических параметров полярности растворителей. Методами квантовой химии получены данные, упрощающие интерпретацию результатов фотофизических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 для Ивановского государственного университета) и ИвГУ (проект № 02-21-Г).

[1] Rieth T. et al. Impact of substitution pattern and chain length on the thermotropic properties of alkoxy-substituted triphenyl-tristriazolotriazines //Molecules. – 2020. – Т. 25. – №. 23. – С. 5761.

[2] Wysocki L. M., Lavis L. D. Advances in the chemistry of small molecule fluorescent probes //Current opinion in chemical biology. – 2011. – Т. 15. – №. 6. – С. 752-759.

[3] Hundemer F. et al. Tris (triazolo) triazine-based emitters for solution-processed blue thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes //Materials Advances. – 2020. – Т. 1. – №. 8. – С. 2862-2871.

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НИКЕЛЬ- И ТИТАН-СОДЕРЖАЩИЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТЫ

**Проконова О.В.<sup>1</sup>, Мурзаханов Ф.Ф., Садовникова М.А.<sup>2</sup>, Волчкова Е.В.<sup>1</sup>, Фадеева И.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»,  
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86;

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, Россия;

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 49;  
Olgaprokopyova1998@mail.ru

Сложный оксид со структурой перовскита титанат никеля ( $\text{NiTiO}_3$ ) является перспективным материалом в качестве покрытия для снижения трения и повышения износостойкости деталей двигателей. Одним из способов получения сложного оксида является термообработка эквимольной смеси ана-тазной модификации диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) с обезвоженной солью никеля в диапазоне температур 800-880°C. Метод требует больших затрат энергии и времени, а также высокие температуры процесса приводят к неконтролируемому увеличению размера частиц с различной морфологией. Альтернативой вышеописанному способу получения является разложение при температуре 850°C гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля (НТД).

Синтез НТД проводили при комнатной температуре, путем взаимодействия диметилглиоксимата никеля ( $\text{Ni}(\text{DH})_2$ ) с тетрахлоридом титана в хлороформе. Процесс сопровождался выделением осадка с последовательным изменением его цвета от розового, характерного для исходного диметилглиоксимата никеля (II), до сиреневого и выделением кислотных паров, предположительно, хлороводорода.

Полученное координационное соединение исследовали методом ИК-спектроскопии: наблюдалось наличие полос поглощения средней интенсивности в диапазоне 800-950  $\text{cm}^{-1}$ , которые были отнесены к Ti-O, Ti-Cl. Этот результат свидетельствует об образовании связей между  $\text{TiCl}_4$  и диметилглиоксиматом никеля через гидроксигруппы диметилглиоксима.

В результате термической деструкции при 850°C из НТД получено однофазный титанат никеля со структурой перовскита.

*Работа выполнена по Госзаданию 075-00947-20-00. Исследования титансодержащих диметилглиоксиматов никеля выполнены в рамках инициативной темы № 145-ИТХТ (МИРЭА-Российский технологический университет)*

*Синтезы соединений проведены в рамках Госзадания № 075-00328-21-00.*

*Исследования методом ЭПР и РФА выполнены Госзаданию 0671-2020-0051*

# БИДЕНТАТНЫЕ ТИОЛИГАНДЫ НА БАЗЕ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

**Романов Н.А.**<sup>1</sup>, **Новиков И.В.**<sup>2</sup>, **Кубасов А.С.**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

<sup>2</sup> *МИРЭА – Российский технологический университет*

*(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)*

<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

*nick200316@yandex.ru*

Введение в кластерные анионы бора различных функциональных групп является важным этапом на пути получения препаратов для 10В-НЗТ. Синтез производных *клозо*-декаборатных анионов является актуальной задачей.

В настоящей работе представлен метод получения бидентатных тиолигандов на базе сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона. Были изучены методы сшивки аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  1,2-дибромэтаном, в результате чего образуются циклические сульфониевые производные  $[B_{10}H_9-cyclo-S(CH_2CH_2)_2SB_{10}H_9]^{2-}$  [1,2]. Сульфанил-*клозо*-бораты, содержащие две меркапто-группы были получены алкилированием аниона  $[B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$  0,5 эквивалентами 1,2-дибромэтана, с последующим снятием пропонионитрильной группы щелочью.

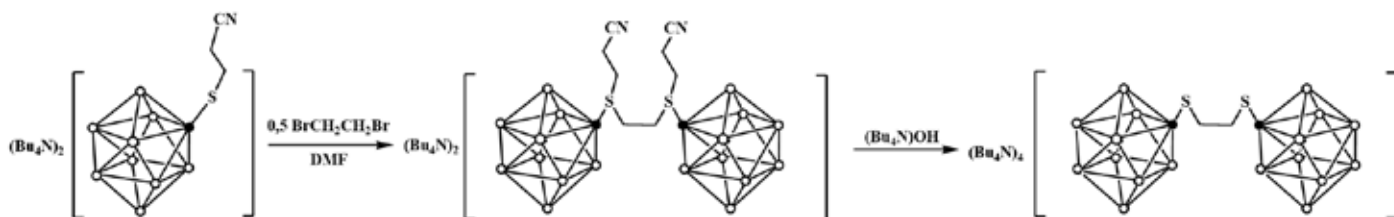


Рис 1. Схема получения бидентатного тиолиганда

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

*Соглашение №075-15-2020-792, уникальный идентификатор контракта RF-190220X0031.*

[1] Kubasov A.S., Turyshv E.S., Novikov I.V., Gurova O.M., Starodubets P.A., Golubev A.V., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Polyhedron. 2021, V. 206, № 115347.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОНИАЗИДА

Романов И.С., Куликов В.Н.

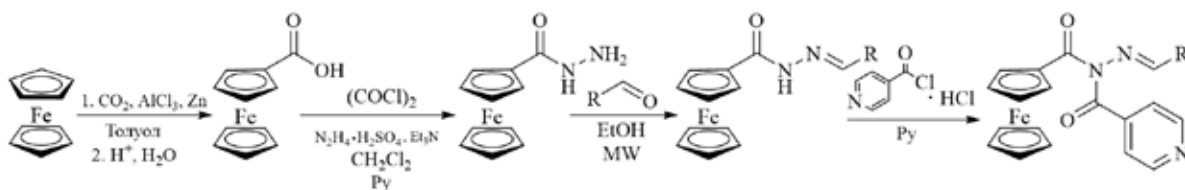
Лаборатория механизмов реакций ИНЭОС РАН  
asdds12217@gmail.com

В связи со всё большим распространением устойчивости возбудителя туберкулеза к применяемым в терапии лекарственным препаратам [1], растет значимость разработки антимикобактериальных средств, действующих на резистентные штаммы микобактерий.

Устойчивость микобактерий к лекарствам обусловлена замедлением метаболизма и утолщением липофильной клеточной стенки в ответ на антибиотический стресс. Это обуславливает необходимость длительных противотуберкулезных курсов лечения и применение специфических действующих веществ, способных пройти через клеточные стенки возбудителя.

Для производных ферроцена характерны низкая токсичность для человека и способность к распределению как в водных, так и в липидных средах, что делает их перспективными объектами для поиска в их ряду новых антимикобактериальных действующих веществ [2].

В данной работе проведен синтез *N*-ферроценоил-*N*-изоникотиноил гидразонов по следующей схеме:

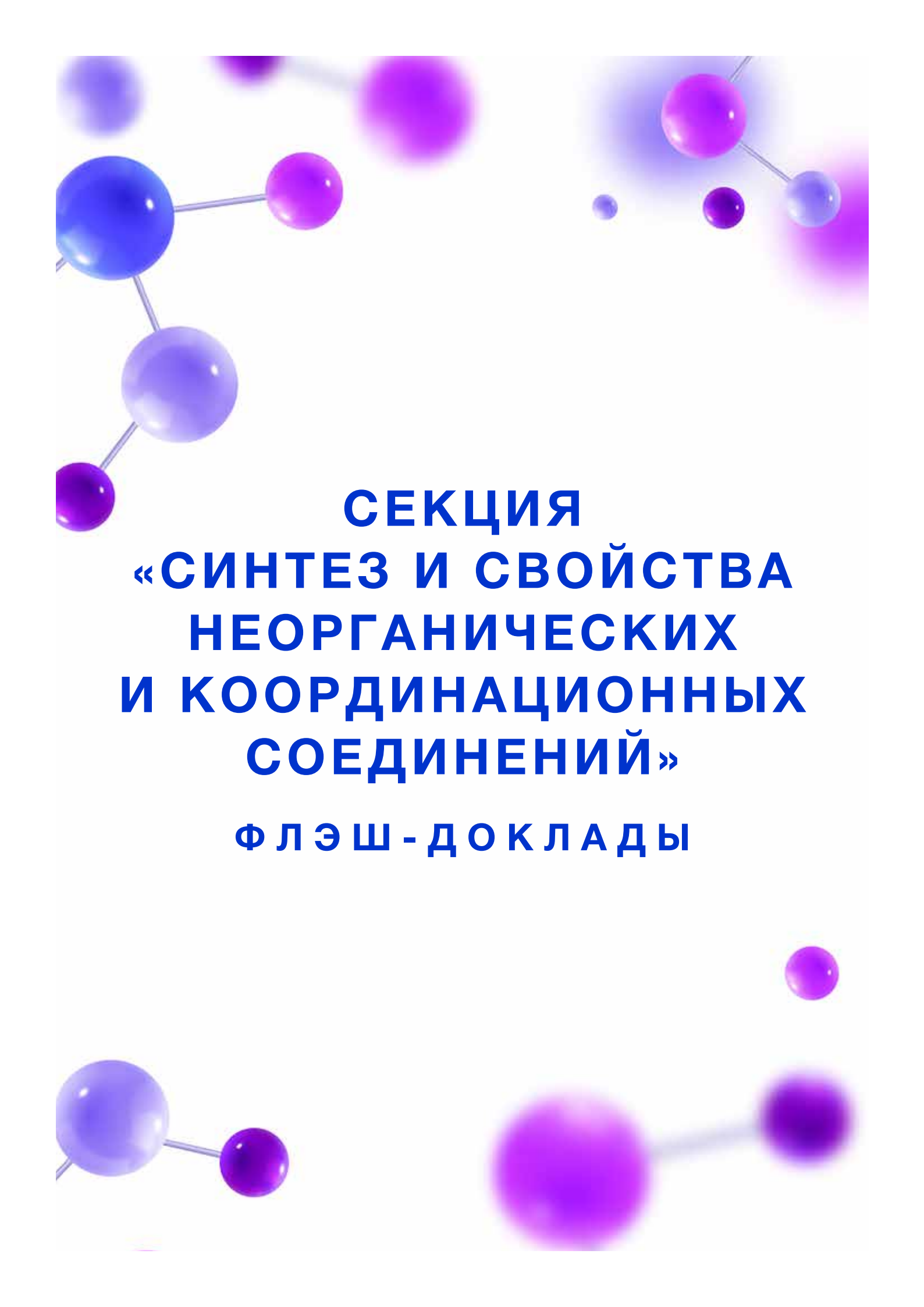


Обнаружено, что производные с алифатическими, незамещенным и *p*-замещенными фенильными остатками в илиденовом фрагменте обладают превосходящей изониазид активностью, в том числе и в отношении устойчивого к изониазиду штамма *M. Rubrum* [3].

[1] Drug resistant tuberculosis: molecular mechanisms and diagnostic methods / B. Cuevas-Córdoba, R. Zenteno-Cuevas // Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica. – 2010. – №28(9). – PP. 621-628.

[2] Ferrocenecarboxylic acid and microwave-assisted synthesis of ferrocenoyl hydrazones / Kulikov, V.N., Nikulin, R.S., Arkhipov, D.E. *et al.* // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – №66. – PP. 537-544.

[3] Synthesis and antimycobacterial activity of *N*-isonicotinoyl-*N'*-alkylideneferrocene-carbohydrazides / V. N. Kulikov, R. S. Nikulin, A.N. Rodionov *et. al.* // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – №66(6). – PP. 1122-1125.



**СЕКЦИЯ  
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
И КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ»  
ФЛЭШ - ДОКЛАДЫ**

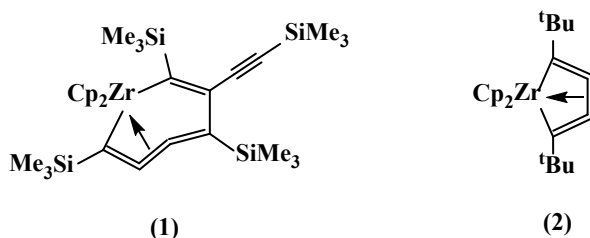
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЯТИЧЛЕННЫХ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНОВ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Акишкина Ю.А.<sup>1</sup>, Андреев М.В.<sup>2</sup>, Бурлаков В.В.<sup>2</sup>

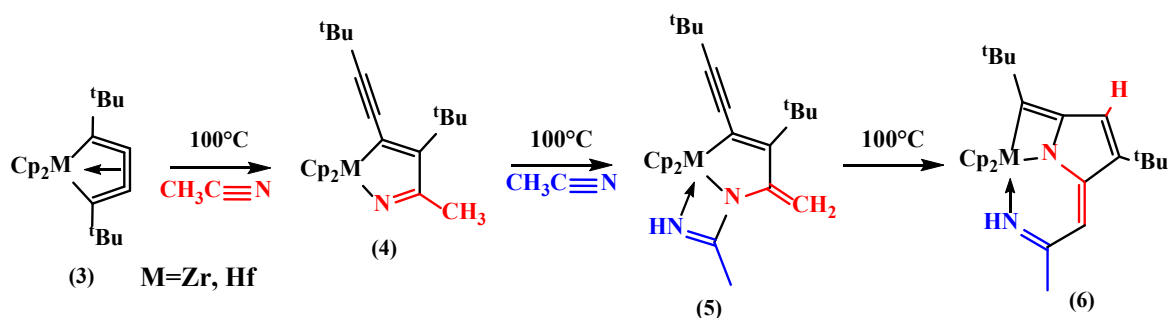
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва  
juli2akishkina@gmail.com

Первый стабильный семичленный цирконациклокумуленовый комплекс цирконоцена (1) был синтезирован в 1993 году Бухвальдом с сотр. [1], а год спустя был впервые получен еще более напряженный уже пятичленный цирконациклокумулен (2) [2]. В отличие от чисто органических кумуленов с малым циклом эти комплексы оказались исключительно стабильны при комнатной температуре даже на воздухе, несмотря на стремление бутатриенового фрагмента к линейности.



С первого появления пятичленные цирконациклокумулены стали интересны исследователям необычным строением и непредсказуемой реакционной способностью. Нами было детально исследовано взаимодействие этих металлациклов (3) с ацетонитрилом. Было найдено, что внедрение CN-группы по Zr–C-связи пятичленных цирконациклокумуленов приводит к образованию металлзапентадиеновых интермедиатов (4), способных к енаминной таутомерии. Внедрение второй молекулы нитрила по N–N-связи этого таутомера приводит к образованию 18ти электронного комплекса, содержащего амидиновый фрагмент (5). Более того, если продолжать нагревать реакционную смесь, то обнаруживается необычная изомеризация соединений в пирролсодержащие тригетероциклические комплексы (6).



На основе полученных результатов разработан метод последовательной сборки на металлоценовом остове органических молекул, представляющих интерес для науки и общества как лиганды, строительные блоки, катализаторы или медицинские препараты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00701)

- Rosenthal U., Burlakov V. V., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A. Five-Membered Titana- and Zirconacyclocumulenes: Stable 1-Metallacyclopenta-2,3,4-trienes. *Organometallics*, 2005.
- Rosenthal U., Ohff A., Baumann W., Kempe R., Tillack A., Burlakov V. V. Synthese und Struktur des kleinsten bekannten cyclischen Cumulens; Umsetzung von 1,3-Diinen mit Zirconocenkomplexen. *Angew. Chem.*, 1994, 106, 1678-1680; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994.



# СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ ЧЕРЕЗ АЦЕТАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛОВ

[Анисимова Т.В.](#)<sup>1</sup>, [Рогаткина Е.Ю.](#)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Лаборатория механизмов реакций ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова  
tanyaanisimova2000@mail.ru

Ферроценсодержащие порфирины представляют большой интерес для исследования их биологической активности с целью разработки новых лекарственных препаратов. Такие вещества являются потенциальными противоопухолевыми препаратами, которые возможно применять в таком методе лечения онкологических заболеваний, как сонодинамическая терапия (СДТ) [1,2]. Метод основан на использовании чувствительных к ультразвуку специальных веществ – соносенсибилизаторов, которые должны обладать набором эффективных характеристик, в частности, селективностью и низкой токсичностью по отношению к здоровым клеткам.

В данной работе был исследован способ получения ферроцен-замещённых порфиринов по реакции нуклеофильного замещения (по  $S_N1$  механизму) ацетатной группы производных ферроценилкарбинолов на амино-тетра-фенилпорфирин. В качестве исходных реагентов были выбраны синтетически доступные ферроценилкарбинолы, однако так как ОН-группа является плохой уходящей группой, было принято решение действовать через ацетаты (1). Повышенная стабильность промежуточно образующихся интермедиатов позволяет замещать ацетатную группу различными аминами в мягких условиях. Гибридные ферроцено-порфирины (3) получали взаимодействием ферроценил(алкил/арил)ацетатов (1) с 5-(пара-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином (2) в толуоле с добавлением  $K_2CO_3$  (схема 1)

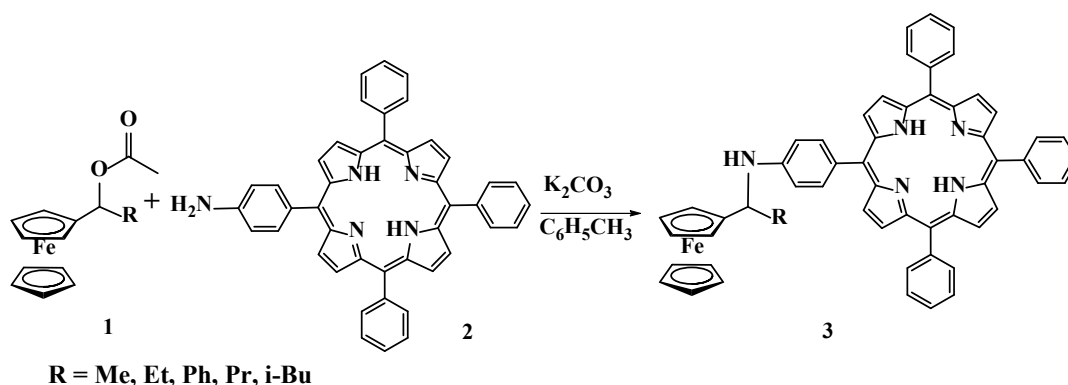


Схема 1. Синтез ферроценсодержащих порфиринов

[1] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, Yu. A. Belousov, A. A. Simenel. Synthesis and Sonodynamic Activity of Ferrocenyltriazoleporphyrin *Macroheterocycles*, **2020**, 13(3), 248-251.

[2] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel Synthesis and ultrasound mediated antibacterial activity of ferrocene-triazole-porphyrin derivative *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, 25, 31–36.

# ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА УГЛЕРОДА С ГЕПТАЗИНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Артамонов К.А.<sup>1</sup>, Козлов Д.А.<sup>1,2</sup>, Гаршев А.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

*kartamluck@mail.ru*

Материалы на основе графитоподобного нитрида углерода ( $g-C_3N_4$ ) зарекомендовали себя как эффективные фотокатализаторы, применяемые в видимом диапазоне спектра. Несмотря на ряд преимуществ по сравнению с оксидными фотокатализаторами  $g-C_3N_4$ , как правило, имеет небольшую удельную площадь поверхности и низкую фотокаталитическую активность за счет высокой вероятности рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар [1]. Для улучшения каталитических свойств материала часто используется подход, заключающийся в допировании катионами щелочных металлов, в результате чего формируются структуры полигептазинимида (ПГИ) и политриазинимида (ПТИ). В литературе описывается, что ПГИ в ряде случаев обладает существенно большей для подобных материалов фотокаталитической активностью [2].

Таким образом, целью нашей работы стало получение фотокаталитически активных материалов на основе нитрида углерода с гептазиновой структурой.

В ходе работы методом поликонденсации меламина в расплаве хлоридов калия и лития были получены материалы с различным соотношением структур ПГИ и ПТИ. Показано, что в результате отжига смеси, содержащей малую мольную долю смеси хлоридов (LiCl-KCl), могут быть получены только материалы, в фазовом составе которых одновременно присутствуют как политриазинимид, так и полигептазинимид. Увеличение доли хлоридов в реакционной смеси при этом приводит к получению либо однофазных образцов ПТИ, либо образцов, содержащих только незначительную долю ПГИ.

Так как получение однофазного полигептазинимида в условиях одностадийного процесса невозможно, нами была предложена методика синтеза, заключающаяся в использовании прекурсора с предварительно сформированной гептазиновой структурой – графитоподобного нитрида углерода. В результате этого двухстадийного синтеза нами были получены однофазные образцы полигептазинимида калия и лития. Продемонстрировано что наибольшая фотокаталитическая активность при УФ облучении наблюдается при использовании в качестве фотокатализатора образцов со структурой полигептазинимида.

Таким образом, в результате выполнения работы был получен однофазный материал со структурой полигептазинимида и обладающий высокой фотокаталитической активностью.

[1] Xiaolu Liu et al. Recent developments of doped  $g-C_3N_4$  photocatalysts for the degradation of organic pollutants// Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2021. Vol. 51. P. 751-790.

[2] Dontsova D. et al. Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, № 15. P. 5170–5179.

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Бетнев Г.И.<sup>1</sup>, Турышев Е.С.<sup>2</sup>, Копытин А.В.<sup>2</sup>, Кубасов А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН  
glebbetnev@mail.ru

ЧАС могут выступать в качестве фрагментов молекул лекарственных средств (ЛС), отравляющих компонентов для биосистемы водоемов, поэтому продолжается работа над усовершенствованием способов определения четвертичных аммониевых солей [1, 2].

Использование потенциометрии, как перспективного метода в решении этой проблемы, предполагает изучение новых электродактивных компонентов в селективных мембранах. Предложенный сенсор обладает селективностью к органическим катионам, в частности, четвертичным аммониевым солям (ЧАС) при пределе обнаружения  $2,2 \cdot 10^{-7}$  М для  $(\text{Bu}_4\text{N}^+)\text{Br}$  при постоянной ионной силе  $\text{KCl } 10^{-2}$  М (рис. 1).

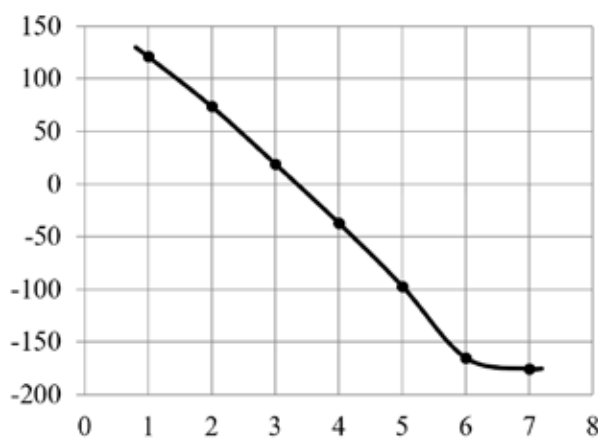


Рис. 1. Электродная функция для  $(\text{Bu}_4\text{N}^+)\text{Br}$  при постоянной ионной силе

Такой датчик, имеющий широкий диапазон линейности от 1 до 6 и высокую селективность по отношению к неорганическим катионам (таблица 1), может рекомендоваться для измерения ЧАС в водных растворах.

Таблица 1. Коэффициенты селективности к неорганическим ионам

Ион	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
$\lg K_{\text{сел}}$	-3,22	-5,25	-4,45	-4,58	-4,52	-4,51	-5,67	-5,35	-5,16

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации МК–207.2022.1.3

[1] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Talanta, 2411, 2022, 123239.

[2] Kubasov A.S., Turishev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Inorganica Chimica Acta, 5141, 2021, 119992.

# ИОДИДНЫЕ И ПОЛИИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(III) С ГИДРОКСИПИПЕРИДИНАМИ

**Васильев А.А., Быков А.В., Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Лысенко К.А., Шевельков А.В.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
ArsAV2003@yandex.ru*

Иодантимонаты(III) аммонийных катионов являются одной из возможных альтернатив соединениям Pb(II) в перовскитной фотовольтаике. Помимо светопоглощающих и полупроводниковых свойств, они могут проявлять нелинейно-оптическую активность или люминесцентные свойства [1]. Использование аминоспиртов в синтезе галогенметаллатов, позволяет задействовать в формировании системы слабых взаимодействий две функциональные группы, не увеличивая заряд катиона. В данной работе в качестве катионов были выбраны 3- и 4-гидроксипиперидины (3- и 4-Pip).

Установлено, что для гидроксипиперидинов характерно образование полииодидов и полииодантимонатов(III) в результате кристаллизации из водных растворов HI. При варьировании условий синтеза и соотношения компонентов было получено семь ранее неизвестных соединений:  $(3\text{-PipH})\text{I}_5$ ;  $(3\text{-PipH})\text{I}_3$ ;  $(4\text{-PipH})\text{I}_3$ ;  $(4\text{-PipH})_2(\text{I}_3)_2(\text{I}_2)$ ;  $(3\text{-PipH})_3\text{Sb}_2\text{I}_9(\text{I}_2)$ ;  $[(4\text{-PipH})_2\{\text{SbI}_5\}][(4\text{-PipH})_3\text{H}_3\text{O}][\text{SbI}_5(\text{I}_3)](\text{I}_3)$ ;  $(4\text{-PipH})_4(\text{H}_3\text{O})\{\text{SbI}_5\}_2(\text{I}_3)$ . В структурах двух полииодидов 4-Pip можно выделить полииодидные цепи и цепи катионов, связанных N-H...O контактами. В полииодиде 3-Pip аналогичных катионных цепей не образуется из-за отличия в расположении функциональных групп катиона. В полииодоантимонатах (III) анионы состоят из сочлененных различными способами октаэдров  $\text{SbI}_6$ , а полииодидные фрагменты в большинстве соединений представляют собой независимые анионы  $\text{I}_3^-$ . Исключениями являются соединения  $[(4\text{-PipH})_2\{\text{SbI}_5\}][(4\text{-PipH})_3\text{H}_3\text{O}][\text{SbI}_5(\text{I}_3)](\text{I}_3)$ , где в дискретном анионе  $[\text{SbI}_5(\text{I}_3)^{3-}]$  фрагмент  $\text{I}_3$  заменяет атом йода в вершине искаженного октаэдра  $\text{SbI}_6$ , а также  $(3\text{-PipH})_3\text{Sb}_2\text{I}_9(\text{I}_2)$ , в котором дискретные анионы  $[\text{Sb}_2\text{I}_9]$  связаны галогенной связью с мостиковыми молекулами  $\text{I}_2$ , образуя бесконечные псевдоцепи.

Синтез иодантимонатов(III) проводился кристаллизацией из растворов HI, при этом варьировались соотношение  $\text{SbI}_3$  к  $x\text{-Pip}$  ( $x=3,4$ ) и концентрация кислоты. Были получены соединения состава  $(x\text{-PipH})_4\text{Sb}_4\text{I}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с одинаковыми анионными подструктурами из дискретных  $[\text{Sb}_4\text{I}_{16}^{4-}]$ , с различным взаимным расположением анионов и разными системами водородных связей.

Все полученные соединения охарактеризованы структурно, исследована их термическая устойчивость, получены спектры диффузного отражения, строение полииодидных фрагментов подтверждено данными КР-спектроскопии.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-50007*

[1] Dennington A.J., Weller M.T. Synthesis, structure and optoelectronic properties of hybrid iodobismuthate & iodoantimonate semiconducting materials // Dalton Trans., 2018. 47, 10, 3469-3484.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫРАБОТКИ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА СИСТЕМАМИ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОНКОТЕРАНОСТИКИ

Власенко А.Б.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
vlasenkoab@bk.ru

Для успешного использования люминофоров в составе комбинированного препарата (фотосенсибилизатор, люминофор и связующий компонент) для применения в ФДТ онкологических заболеваний одним из условий является получение активных форм кислорода (синглетный кислород, пероксиды) под действием света в определенном диапазоне длин волн, который уничтожает клетки опухоли [1]. Для проведения эксперимента нами были использованы три системы: люминофор состава  $Y_2O_3:Eu$  с радохлорином, люминофор состава  $Gd_2O_2S:Tb$  с бенгальским розовым и рентгеносенсибилизатор  $HfO_2$ . Растворы подвергались рентгеновскому облучению, время экспозиции составило 16 минут. Условия облучения: напряжение на трубке с вольфрамовым анодом – 160 кВ, сила тока – 4,5 мА. Исследование выработки активного кислорода проводилось методом ловушек. В качестве ловушки был использован 1,3-дифенилизобензофуран. Подсчет результатов проводимого эксперимента осуществлялся по изменению оптической плотности раствора на аппарате СФ-56 (рисунок 1).

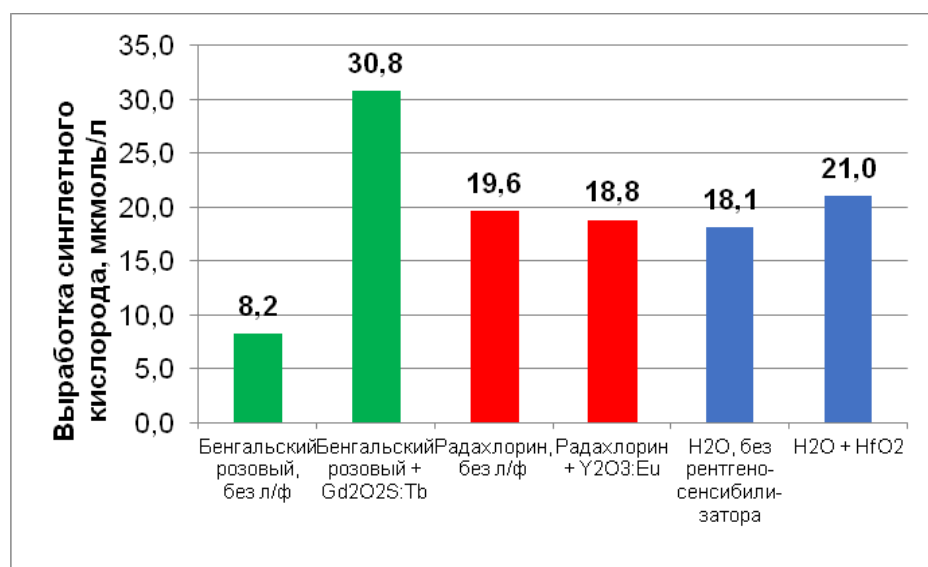


Рис. 1. Соотношение выработки активного кислорода в исследуемых системах

Наибольшая выработка активного кислорода, в разы превышающая все остальные показатели наблюдается в системе бенгальский розовый и люминофор состава  $Gd_2O_2S:Tb$ .

[1] Vlasenko A.B., Bakhmetyev V.V. Synthesis of  $Y_2O_3:Eu$  nanosized phosphor using hydrothermal technique and rapid thermal annealing (RTA) – Key Engineering Materials, 2020. Т. 854 КЕМ. С. 209-215.

# НОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛАКТАТЫ РЗЭ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

Голикова М. В.<sup>1,2</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

*mrgolikova@yandex.ru*

Среди координационных соединений РЗЭ карбоксилаты редкоземельных элементов обладают наибольшим потенциалом для применения в областях катализа, оптики и биомедицины. Лактат-анион, относящийся к классу  $\alpha$ -гидроксикарбоксилатов, обладает намного большей вариативностью координации к РЗЭ, чем карбоксилат-анионы, что создают широкие возможности молекулярного дизайна лактатов РЗЭ с заданными люминесцентными и магнитными свойствами. Однако, сведения о химии альфа-гидроксикарбоксилатов РЗЭ до сих пор остаются крайне ограниченными, что во многом связано со сложностью получения этих соединений в кристаллическом состоянии. Только недавно была впервые решена структура кристаллического лактата иттрия состава  $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$ , совпавшая с предсказанной ранее структурой молекулярного комплекса. Существование кристаллического лактата иттрия позволяет предположить изоструктурный ряд лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы, большинство из которых будут обладать выраженными люминесцентными и магнитными свойствами.

Целью настоящей работы стала разработка метода синтеза кристаллических лактатов редкоземельных элементов. Для достижения поставленной цели был решен ряд задач, включая: проведение гомогенного гидролиза хлоридов РЗЭ (Y, Gd-Lu) в присутствии L-лактат аниона при различных условиях (температура, длительность, соотношение реагентов); анализ состава и структуры полученных соединений методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии.

В ходе работы было установлено, что образование кристаллических соединений в результате гомогенного гидролиза хлоридов РЗЭ наблюдается только для редкоземельных элементов иттриевой подгруппы. На основании данных рентгенофазового анализа было показана изоструктурность полученных соединений L-лактату иттрия состава  $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$ .

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*

# СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ REDOX-ПРЕВРАЩЕНИЙ ГОМОЛЕПТИЧЕСКИХ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ С f-МЕТАЛЛАМИ

Домарева Н.П., Ботнарь А.А., Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*\*Ивановский государственный химико-технологический университет  
domarevanat@gmail.com*

За последние годы все сильнее растет интерес к двухпалубным комплексам фталоцианина за счет расширения их практического применения в различных областях. Преимущество макроциклов сэндвичевой структуры, состоящих из двух фталоцианиновых колец, где одно представляет собой классический дианион  $Pc^{2-}$ , а другое – анион-радикал  $Pc^{\cdot-}$ , заключается в том, что, варьируя размер иона лантанида, можно управлять внутримолекулярным взаимодействием между лигандами, настраивая их свойства под практические нужды [1]. При этом следует отметить, что каждая форма сэндвичевой макромолекулы (восстановительная, нейтрально-радикальная, окисленная) имеет собственную спектральную картину.

В настоящей работе спектрофотометрическим методом изучается поведение в растворе для гомолептических фталоцианинатов с различными f-металлами. На первом этапе произведена очистка феноксизамещенных фталоцианинатов лантанидов с целью получения нейтрально-радикальной формы. На втором этапе изучена кинетика реакции восстановления бисфталоцианинатов в растворе при добавлении восстановительного агента. Показано, что введение феноксильных заместителей в бензольные аннелированные кольца фталоцианинового макроцикла позволяет повысить растворимость в средах и агрегационную устойчивость сэндвичевых структур. Установлено, что при увеличении ионного радиуса лантанида и введения закономерно изменяющихся по структуре периферических заместителей наблюдается сдвиг основных полос поглощения. Также следует отметить, что восстановительный процесс при добавлении соответствующего агента зависит от радиуса редкоземельного элемента: с увеличением ионного радиуса redox-процесс протекает быстрее.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20017)*

*Исследование проведено с использованием ресурсов*

*Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ  
(при поддержке Минобрнауки России, соглашение x075-15-2021-671).*

[1] Pushkarev V. E., Tolbin A. Y., Zhurkin F. E., Borisova N. E., Trashin S. A., Tomilova L. G., Zefirov N. S. Sandwich Double-Decker Lanthanide (III) "Intracavity" Complexes Based on Clamshell-Type Phthalocyanine Ligands: Synthesis, Spectral, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Investigations – Chemistry-A European Journal, 2012.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С 5,6-ДИФТОР-2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И 4,4'-ДИКАРБОКСИ-2,2'-БИПИРИДИНОМ

**Жарова А.О.<sup>1,2</sup>, Смирнов Д.Е.<sup>1,2</sup>, Беззубов С.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа  
ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
moon17012003@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам, в том числе высокой термодинамической и кинетической стабильности, а также способности к фосфоресценции, циклометаллированные комплексы иридия (III) могут быть использованы в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах Гретцеля. Для увеличения эффективности такого элемента необходимо подобрать координационное окружение, комплексы Ir (III) на основе которого будут обладать оптимальными электрохимическими свойствами, а также демонстрировать более высокое светопоглощение в видимой области спектра.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексные соединения, содержащие в качестве циклометаллированных “антенных” (C<sup>^</sup>N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы [1]. Было показано, что данные соединения могут быть применены как фотосенсибилизаторы в солнечных элементах. С целью расширить возможности вариации заместителей в циклометаллированном лиганде было решено использовать 1-бензил-2-арилбензимидазолы. В арильную часть бензимидазольного лиганда вводились различные заместители. В качестве “якорного” (N<sup>^</sup>N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался наиболее оптимальным для рутениевых аналогов.

Практическая часть включала в себя три этапа: был проведен двухстадийный синтез “антенных” (C<sup>^</sup>N) лигандов, которые были охарактеризованы методом <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, затем были получены димерные комплексы состава [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>, после чего были синтезированы комплексы, содержащие “якорные” лиганды, [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(N<sup>^</sup>N)]<sup>+</sup>. Полученные комплексы были охарактеризованы <sup>1</sup>H ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП. Для двух комплексов удалось вырастить монокристаллы, и был проведен РСА.

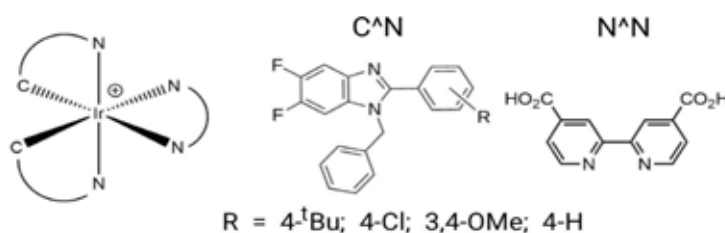


Рис. 1. Комплексы, изученные в данной работе

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда  
проект № 22-23-01171

[1] Bezzubov, S. I., Kiselev, Y. M., Churakov, A. V., Kozyukhin, S. A., Sadovnikov, A. A., Grinberg, V. A., Doljenko, V. D. (2015). Iridium (III) 2-Phenylbenzimidazole Complexes: Synthesis, Structure, Optical Properties, and Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(3), 347–354.



# КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЗД-МЕТАЛЛОВ С 3-АРИЛИДЕН-1-ПИРРОЛИНАМИ

**Зверева О.В.<sup>1,2</sup>, Воронина Ю.К.<sup>1</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>1</sup>, Ерёменко И.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

lesja.zvereva@gmail.com, juliavoronina@mail.ru

Координационные соединения с производными пирролина в качестве N-донорного лиганда представляют особый интерес для изучения в связи с их потенциальной биологической активностью. Известно, что пирролидиновый цикл входит в состав множества природных и синтетических биологически активных соединений [1]. Введение циклических иминов в координационную сферу различных металлов позволит получить новые соединения, предположительно обладающие биологической активностью.

В результате данной работы были получены комплексные соединения меди(II) с (E)-4-(4-хлорбензиден)-3,4-дигидро-2H-пирролом (Cl-bp): молекулярный моноядерный комплекс  $[\text{Cu}(\text{Cl-bp})_2(\text{NO}_3)_2]$  (1) и линейный полимерный комплекс  $[\text{Cu}(\text{Clbp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$  (2). При попытке масштабировать реакцию получения комплекса 1 было получено соединение  $(\text{ClbpH})_4[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (3). С данным лигандом был также получен тетраядерный комплекс кобальта(III)  $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{Cl-bp})_4(\text{OAc})_2]$  (4).

Кроме того, нами были получены 2 координационных соединения цинка(II) с (E)-4-((4,5-дигидро-3H-пиррол-3-илиден)-метил)-фенолом (п-ОН-bp):  $[\text{Zn}(\text{п-ОН-bp})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (5) и  $[\text{Zn}(\text{п-ОН-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$  (6). В качестве соли металла использовали ацетат цинка. При замене ацетата цинка на хлорид было получено соединение  $(\text{п-ОН-bpH})_2[\text{ZnCl}_4]$  (7).

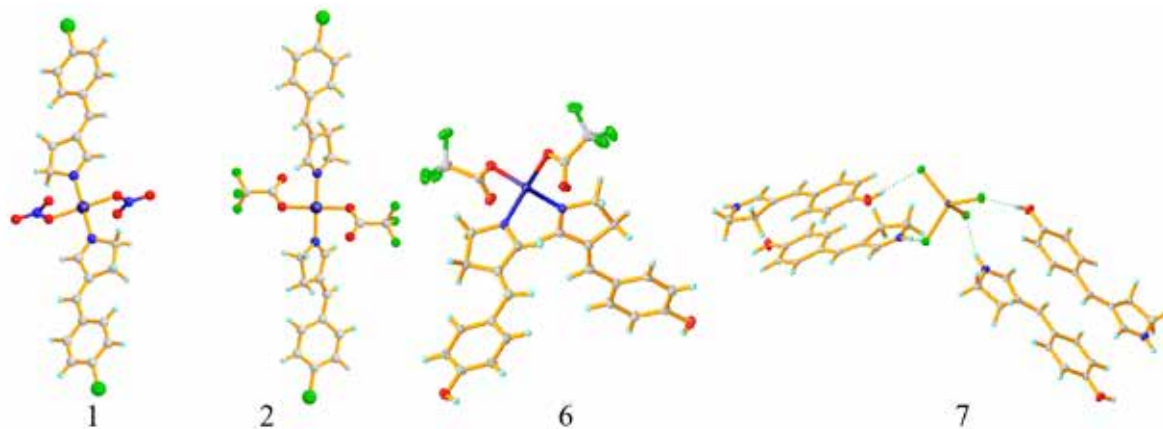


Рис. 1. Структура соединений 1, 2, 6, 7 в кристаллах.

[1] A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.S. Melyashova, J. K. Voronina, A.G. Strel'nik, S.Z. Vatsadze, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin. Tandem intramolecular cyclisation/1,3-aryl shift in N-(4,4-diethoxybutyl)-1-arylmethanimines (Kazan reaction): synthesis of 3-benzylidene-1-pyrrolines // RSC Adv. 2017 №7 50955–50960.

# СИНТЕЗ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ильина Т.М.<sup>1,2</sup>, Ким Э.Е.<sup>2</sup>, Кононевич Ю.Н.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, Москва, Россия  
Tatiana.ilina.work@mail.ru

Взаимодействие между ионами металлов и органическими лигандами широко используется в координационной химии. Координационные, или хелатные, полимеры – это перспективный класс соединений, получаемый путем внедрения ионов металлов в полимерную цепь за счет координационного связывания. В последнее время такие полимеры показали себя как функциональные и самовосстанавливающиеся материалы [1]. Также они могут обладать такими свойствами, как память формы, проводимость, термочувствительность и многими другими [2].

В данной работе для получения координационных полимеров в качестве органического лиганда был использован функциональный β-дикетон, который был введен в полисилоксановую цепь путем реакции гидросилилирования. β-Дикетоны – распространенные в координационной химии лиганды, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к ионам многих металлов. Координация ионов металлов полимерными цепями позволяет получать структуры, сшитые за счет координационных взаимодействий, а изменяя количество сшивок, можно варьировать свойства материалов.

В данной работе была синтезирована линейка полисилоксанов с различным содержанием лиганда в цепи. Возможность образования координационных полимеров на основе полученных нами соединений была подтверждена путем введения их в реакцию с органометаллосилоксанами, как источниками ионов металлов, с образованием сшитых пленок. Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

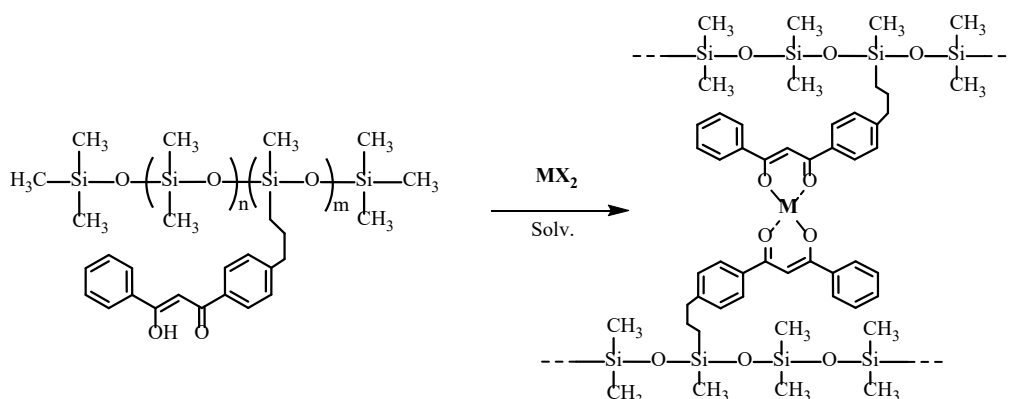


Рис.1. Общая схема образования координационных полимеров

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №18-73-10152

[1] Liu L., Liang Sh., *ect.* Chemical Communications, 2017.

[2] Yi B., Wang Sh., *ect.* Chemical Engineering Journal, 2021.

# МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ С НЕОДИМОМ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОКСИГРУППЫ

Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*kristina@kazaryan.su*

В работе представлены результаты по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов фталоцианинов с неодимом, содержащих на периферии циклогексилфенокси группы.

Основным синтетическим методом является нитрильный. На первом этапе работы были получены 4-(2-циклогексилфенокси)-, 4-(4-циклогексилфенокси)-, 3-(4-циклогексилфенокси) и 3-(2-циклогексилфенокси)фталонитрилы. Затем, кипячением 4-(2/4)-циклогексилфенокси / 3-(2/4)-циклогексилфенокси)фталонитрила с ацетатом неодима в *i*-амиловом спирте в присутствии ДБУ получали металлокомплексы. В результате была выделена смесь фталоцианинов, содержащая лиганд, однопалубный и двухпалубный комплексы.

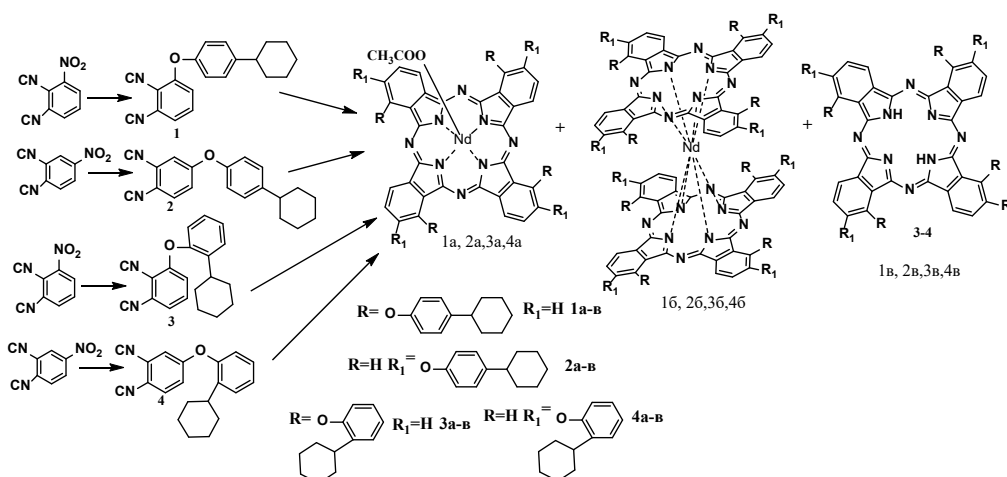


Рис 1. Схема синтеза

Для выделения и очистки получаемых комплексов использовали фильтрацию и колоночную хроматографию с контролем по ТСХ. Успешность выделения соединений и их очистки подтверждалась при помощи современных физико-химических методов - MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопии.

Полученные фталоцианины – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ДМФА).

Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в различных растворителях. Показано влияние места заместителя и растворителя на положение основной полосы и характер спектра. Для сэндвичевых комплексов зафиксированы электронные спектры поглощения для нейтрально-радикальной и восстановленной форм, определены условия для перехода комплекса в ту или иную форму.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ N-НУКЛЕОФИЛОВ К ФЕРРОЦЕНИЛВИНИЛКЕТОНУ

Киевская Л.С.<sup>1</sup>, Сименел А.А.<sup>2</sup>, Родионов А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

<sup>2</sup> ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

larisa.kievskaya00@mail.ru

Различные производные ферроцена нашли своё применение в медицине благодаря уникальным ферроценового ядра - стабильность в биологических средах, липофильность, способствующая легкому проникновению через клеточные мембраны, а также ароматический характер и малый размер. Кроме того, ферроцен обладает идеальными электрохимическими свойствами. Низкий окислительно-восстановительный потенциал только усиливает мембранотропность, что облегчает транспорта в цитоплазме клетки. В настоящий момент, единственное соединение ферроцена используемое в медицине является «Ферроцерон» [1-2].

Нами была изучена региоселективность реакции присоединения по Михаэлю ферроценилпиразолов к ферроценилвинилкетону (схема 1).

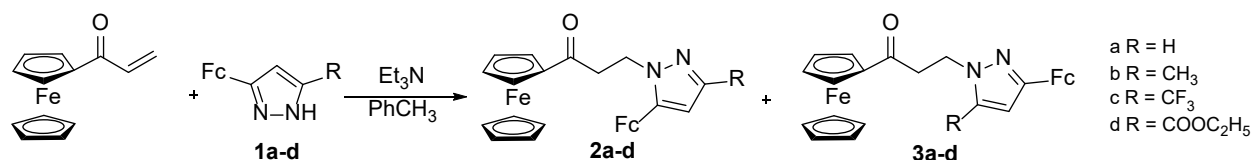


Схема 1. Синтез бисферроценилпиразолов

Заместитель	Изомер 1, %	Изомер 2, %
H	40	40
CH <sub>3</sub>	46	38
CF <sub>3</sub>	40	38
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30	43

Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа – ИК- и ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Структура одного бис-ферроценилпиразола была подтверждено методом РСА.

[1] A.N. Nesmeyanov, L.G. Bogomolova, I.G. Andrianova, V.D. Vilchevskaya, N.S. Kochetkova, Khim. - Farm. Zh. 1972; 6(4), 61

[2] А.Н. Несмеянов, Л.Г. Богомолова, Н.С. Кочеткова, В.Д. Вильчевская, Н.П. Палицын, И.Г. Андрианова, О.П. Богомолова. Лекарственный препарат., Авт. свид. СССР №263807.

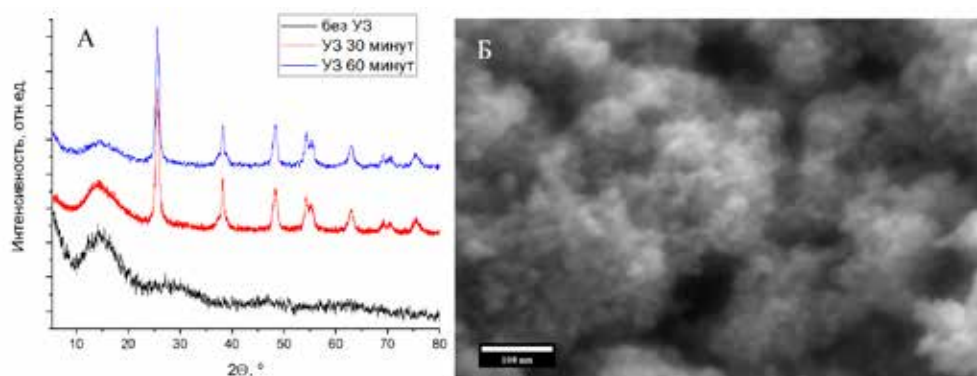
# ГИДРОТЕРМАЛЬНО-СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА И ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Клетнов Д.А., Садовников А.А, Баранчиков А.Е.

*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН  
kletnovdmitry@gmail.com*

Синтез нанокристаллического диоксида титана представляет не только фундаментальный, но и промышленный интерес, поскольку функциональные материалы на его основе активно используются при очистке воды и воздуха от различных органических загрязнителей. В работе [1] для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила и суспензий аморфного диоксида титана. В тоже время известно, что воздействие ультразвука на жидкость в нормальных условиях сопровождается следующими явлениями: интенсификацией массопереноса, нагревом обрабатываемой среды и кавитацией, то есть разрывом сплошности жидкости с образованием микропузырьков, при коллапсе которых развиваются высокие локальные температуры и давления, а также возникают мощные локальные микропотоки жидкости. Благодаря этому, синтез оксидных фаз в гидротермальных условиях, может сопровождаться следующими специфическими для ультразвукового воздействия явлениями: созданием дополнительных центров зародышеобразования, возникающих на кавитационных пузырьках; увеличением скорости роста частиц новой фазы за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов, разрушением агрегатов частиц под воздействием ударных волн. Тем не менее, до настоящей времени не было известно работ по гидротермально-сонохимическому синтезу нанокристаллического диоксида титана в качестве фотокатализатора.

Целью работы является получение диоксида титана с использованием ультразвукового воздействия в процессе гидротермального синтеза и исследование фотокаталитической активности данных материалов.



*Рис. 1. А – дифрактограмма  $\text{TiO}_2$ , полученного в отсутствие и в присутствии ультразвукового воздействия, Б – микрофотография  $\text{TiO}_2$ , полученного гидротермально-ультразвуковой обработкой в течение 1 часа.*

В результате исследовательских работ разработана методика получения нанокристаллического  $\text{TiO}_2$ , определены необходимые параметры проведения гидротермально-сонохимического синтеза (температура и продолжительность синтеза), влияющие на физико-химические свойства получаемого  $\text{TiO}_2$  и его фотокаталитическую активность. На рисунке 1А показаны дифрактограммы образцов в зависимости от продолжительности синтеза, также в качестве образца сравнения показана дифрактограмма

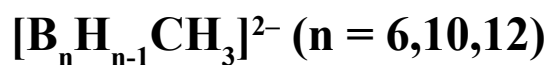
образца, полученного без ультразвукового воздействия. Дополнительное ультразвуковое воздействие позволяет получить кристаллический анатаз с примесью аморфной фазы, в то время как, только гидротермальная обработка не приводит к образованию кристаллических продуктов. Увеличение продолжительности ультразвукового воздействия с 30 минут до 1 часа уменьшает количество аморфной фазы в получаемых образцах. По данным растровой электронной микроскопии (рис. 1Б) размер частиц диоксида титана составляет ~12 нм, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

Диоксид титана, получаемый гидротермально-сонохимическим синтезом из гидратированного диоксида титана, обладает фотокаталитической активностью (в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового) ~0,093 %/мин, что уступает аналогичной величине для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub>, активность которого составляет ~0,45 %/мин. Данный факт может быть обусловлен наличием аморфной фазы в образцах.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

[1]. Sadovnikov A. A. [и др.]. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2015. (303–304). С. 36–43.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *к*ЛОЗО-БОРАТНЫХ АНИОНОВ



Колбунова А.В.<sup>1,2</sup>, Ключкин И. Н.<sup>1</sup>, Новиков А. С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
Факультет химии, 101000, Россия, Москва

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Россия, Санкт-Петербург  
zdimchi391@mail.ru

Теоретические исследования, посвященные кластерным анионам бора, активно развиваются и позволяют глубже изучить химическую природу данных соединений. Метод QТАИМ позволяет оценить основные особенности экзо-полиэдрических в *к*лозо-боратных анионах и родственных соединениях. С использованием основных дескрипторов электронной плотности был изучен феномен экзо-полиэдрической связи в данных соединениях. С помощью метода Conceptual DFT были оценены характеристики реакционной способности для производных общего вида  $[\text{B}_n \text{H}_{n-1} \text{CH}_3]^{2-}$  ( $n=6, 10, 12$ ).

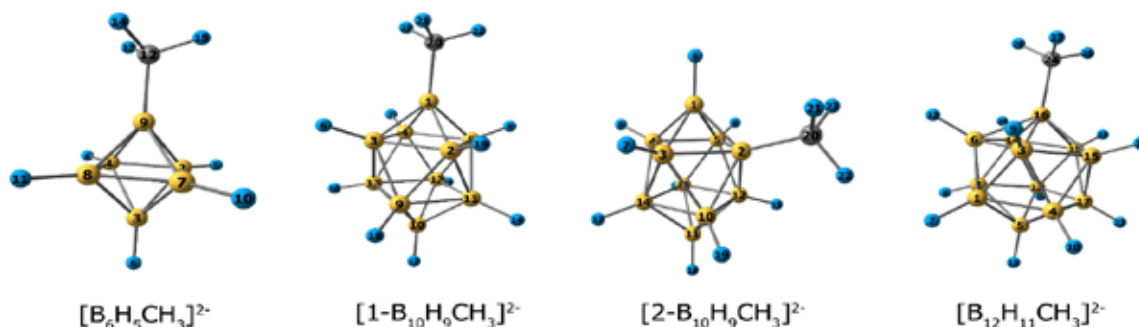


Рис. 1. Оптимизированные геометрии анионов  $[\text{B}_n \text{H}_{n-1} \text{CH}_3]^{2-}$  ( $n=6, 10, 12$ )

В ходе работы было обнаружено, что наиболее явную корреляцию со структурой рассматриваемых анионов имеют значения электронной плотности и полной энергии в критических точках связей В–С, а также энергии орбиталей. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что взаимодействие атомов бора с экзо-полиэдрическим атомом углерода увеличивается с ростом размера кластера. Были вычислены основные индексы реакционной способности для  $[\text{B}_n \text{H}_{n-1} \text{CH}_3]^{2-}$  ( $n=6, 10, 12$ ). Значение индекса электрофильности уменьшается с увеличением размеров кластера. Таким образом,  $[\text{B}_6 \text{H}_5 \text{CH}_3]^{2-}$  можно отнести к слабым электрофилам,  $[1\text{-B}_{10} \text{H}_9 \text{CH}_3]^{2-}$  и  $[2\text{-B}_{10} \text{H}_9 \text{CH}_3]^{2-}$  относятся к электрофилам средней силы, а  $[\text{B}_{12} \text{H}_{11} \text{CH}_3]^{2-}$  - к сильным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (20-73-00326)

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И Ni С ОРНИТИНОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗДЕЛЕНИИ РЗЭ

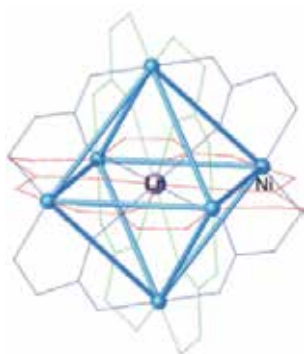
**Коркунова Е.А.<sup>1</sup>, Саварец А.Р.<sup>1,2</sup>, Логвиненко Ю.В.<sup>1</sup>, Васюта Е.А.<sup>1</sup>,  
Новикова Е.А.<sup>1</sup>, Долженко В.Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

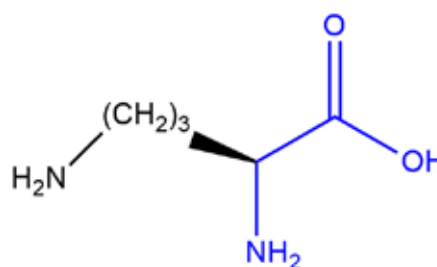
<sup>2</sup> *Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия  
alekesander.savaretz@yandex.ru*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют широкую сферу применения благодаря своим уникальным магнитным и люминесцентным свойствам, в связи с этим разработка способов разделения РЗЭ является актуальной научной задачей. Трудности разделения РЗЭ возникают из-за близких химических свойств лантанидов в одинаковых степенях окисления, что приводит к сложности их разделения простыми химическими методами. Существующие на сегодняшний день методы разделения лантанидов основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионного обмена и предполагают использование дорогих, химически неэффективных и неэкологичных соединений [1]. В качестве альтернативы можно предложить использование жесткого каркаса с полостью заданного размера, для селективного извлечения ионов лантанидов. Ранее показано, что полиметаллические каркасы  $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$  (где А – Gly, Ala, М – лантаниды и лантан) отвечают заданным требованиям жесткости [2].

В работе синтезированы новые катионные комплексы состава  $[M\{Ni(Or)_2\}_6]^{3+}$ , где Or – L-орнитин, М – лантаноиды. Методом ЭСП изолярированных растворов изучено изменение устойчивости катионного комплекса в растворе в ряду М. Комплексы  $[M\{Ni(Or)_2\}_6]^{3+}$  выделены из раствора в виде солей с небольшими неорганическими анионами  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ . Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК, ДТА, ИСР-МС. Изучено влияние природы растворителя на синтез комплексов  $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$ . Показана возможность применения данных комплексов для разделения РЗЭ, получены коэффициенты разделения в растворе.



Структура  $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$



L-орнитин

[1] Wang L. et al. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid //Hydrometallurgy. – 2010. – Т. 101. – №. 1-2. – С. 41-47.

[2] Bezzubov S. I. et al. l-Alanine/nickel-induced size sorting of lanthanide (III) ions in 4f–4f' heterometallic complexes //Crystal Growth & Design. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 1166-1172.

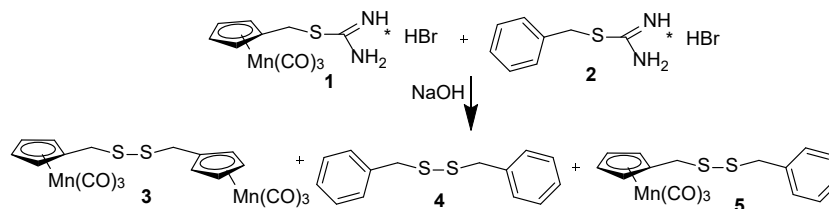


# СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИМАНТРЕНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

**Королькова А.А., Келбышева Е.С., Телегина Л.Н.**

*Лаборатория механизмов химических реакций ИНЭОС РАН, Москва, Россия  
klappar@inbox.ru*

Изучение свойств различных металлоорганических соединений, в частности циклопентадиенил-марганецтрикарбонила (цимантрена), показало их эффективность в использовании в каталитических, фотохимических, и других системах [1]. Дисульфиды и сульфиды широко используются в биологических исследованиях и материаловедении благодаря их уникальным фармакологическим и физико-химическим свойствам [2]. Они являются перспективными предшественниками в получении новых важных соединений и часто используются в органическом синтезе [3]. В данной работе будут описаны различные серосодержащие производные цимантрена, такие как симметричные и несимметричные дисульфиды и сульфиды, а также изучены их свойства. Разработка методов получения и исследование их реакционной способности позволит расширить спектр используемых химических реакций для их дальнейших модификаций. Для получения серосодержащих производных цимантрена был изучен гидролиз изотиоурониевых солей как органических, так цимантренильных с различными заместителями в боковой цепи. В частности, было показано, что кипячение в течение 2 часов в присутствии NaOH изотиоурониевых солей **1** и **2** приводит в основном к получению дисульфида **4**. Тем не менее, увеличением времени кипячения реакционной смеси или ее облучение полным светом ртутной лампы удастся изменить выходы цимантренильных дисульфидов **3** и **5**.



*Схема 1. Гидролиз солей в присутствии NaOH*

Структура новых соединений была доказана с помощью методов ЯМР, ИК и элементного анализа. Таким образом, в работе были разработаны методы получения ряда производных цимантрена с дисульфидными функциональными группами, которые в дальнейшем планируем использовать для создания фотоэлектроактивных систем на их основе.

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

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

[2] Nausheen JoondanMarie Agnes Thessa InasseeMinu Gupta BhowonSabina Jhaumeer Laulloo Synthesis and biological properties of a series of aryl alkyl disulfide derivatives Heliyon 6 (2020) e05368

[3] Dawei Cao, Pan Pana, Chao-Jun Lib, Huiying Zeng Photo-induced transition-metal and photosensitizer free cross-coupling of aryl halides with disulfides Green Synthesis & Catalysis 2021, 303-306

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИРКОНАЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНОЦЕНА С ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кутявина У.А.<sup>1,2</sup>, Андреев М.В.<sup>2</sup>, Бурлаков В.В.<sup>2</sup>

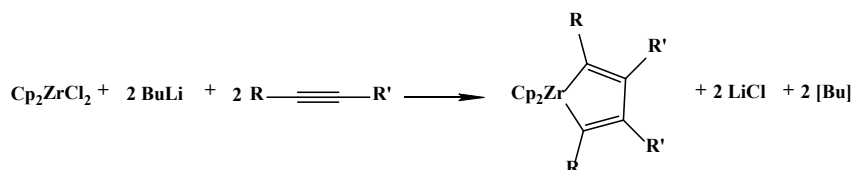
<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва  
ulyana.ku18@gmail.com

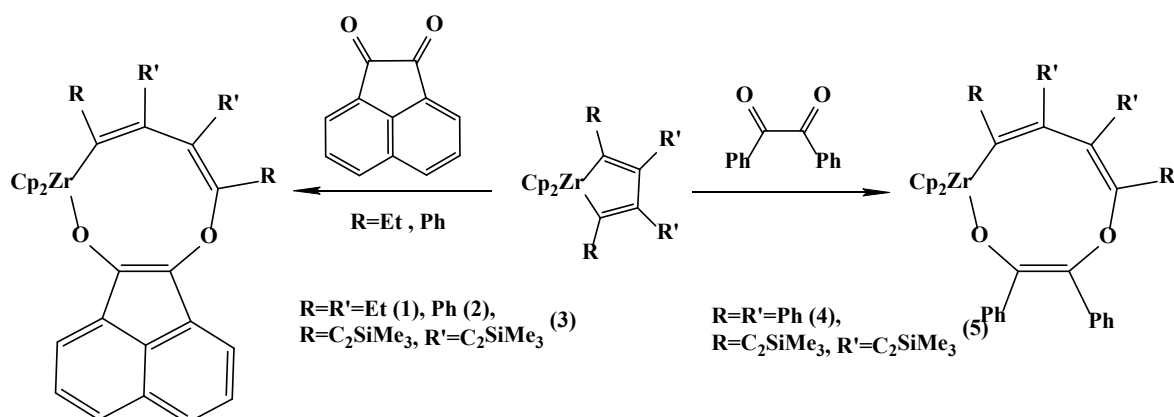
К настоящему моменту химические свойства металациклических производных 4Б группы достаточно широко исследованы на примере реакций этих комплексов с различными непредельными соединениями. Однако реакционная способность этих соединений по отношению к карбонильным и, тем более, дикарбонильным соединениям изучена эпизодически [1].

Мы изучили взаимодействие различных цирконациклопентадиеновых комплексов с аценафтенхиноном и бензолом.

Исходные цирконациклопентадиеновые комплексы цирконоцена были получены взаимодействием реактива Негиши ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + 2\text{BuLi}$ ) и соответствующего замещенного ацетиленов при  $-78^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.



Далее мы провели реакции полученных нами комплексов с бензолом и аценафтенхиноном при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в растворе толуола. Оказалось, что в этих условиях молекула дикарбонила способна внедряться сразу обоими атомами кислорода по Zr–C-связи, что приводит к образованию девятичленных цирконациклов (1-5).



Строение комплексов 1-5 доказано спектрами ЯМР и рентгеноструктурным анализом, проведенным для комплексов 1, 2, 5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00701)

[1] *Organometallics*, 2019, 38, 13, 2636–2646.

# СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ (IV) С ПОЛИАМИНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

[Лукошкова А.А.](#)<sup>1</sup>, Шуляк А.Т.<sup>2</sup>, Селиванов Н.А.<sup>2</sup>, Быков А. Ю.<sup>2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>2</sup>,  
Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Российский технологический университет МИРЭА,  
Институт тонких химических технологий, Москва, Россия*  
<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,  
лаборатория химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия  
anya.lukoshkova@yandex.ru*

Комплексы гафния (IV) с полиаминокарбонowymi кислотами могут выступать в роли контрастных веществ при диагностировании опухолей методом КТ. Так при биологическом исследовании полученных ранее комплексов с 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой (CDTA)  $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$  в 5% растворе глюкозы, была установлена его низкая токсичность и хорошая контрастирующая способность [1].

Были проведены синтезы комплексов гафния (IV) с рядом полиаминокарбонowych кислот – нитрилотри(метилфосфоновой) кислотой (ATMP), триэтилететраамино-N,N,N',N'',N''',N''''-гексауксусной кислотой ( $\text{H}_6$ (ТЕТАНА)).

Из-за склонности катионов гафния (IV) к гидролизу [1,2] синтез и выделение его комплексов из водных растворов значительно затрудняются. В ходе работы было исследовано поведение смеси гафний (IV)-кислота в водном растворе при различных значениях pH, для определения наиболее благоприятных условий синтеза. В связи с тем, что синтез комплексов гафния (IV) с полиаминокарбонowymi кислотами осложняется гидролизом катионов гафния, был проведен ряд экспериментов в среде безводного органического растворителя – диметоксиэтана (DME) в попытке избежать гидролиза.

Так, в реакциях  $\text{HfOCl}_2$  и  $\text{HfCl}_4$  с ATMP в водном растворе при pH в диапазоне 2-6 образования комплексов не происходило, вероятно, реакция гидролиза катионов гафния протекает быстрее, чем комплексообразование, при этом в растворе образуется большое количество осадка гидроксида гафния, а из раствора при высаливании выделяется натриевая соль данной кислоты. В то же время при проведении реакции  $\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  и  $\text{HfCl}_4$  с ATMP и  $\text{H}_6$ (ТЕТАНА) в диметоксиэтана наблюдалось образование комплекса, при этом практически не наблюдалось гидролиза катионов гафния.

Все исследования подтверждены результатами ИК, ЯМР - спектроскопией.

[1] Shulyak, A.T.; Bortnikov, E.O.; Kubasov, A.S.; Selivanov, N.A.; Lipengolts, A.A.; Zhdanov, A.P.; Bykov, A.Y.; Zhizhin, K.Y.; Kuznetsov, N.T. Synthesis of Hafnium(IV) Polyaminoacetates. *Molecules* 2021, 26, 3725;

[2] Berger, M., Bauser, M., Frenzel, T., Hilger, C. S., Jost, G., Lauria, S., Morgenstern, B., Neis, C., Pietsch, H., Sulzle, D., Hegetschweiler, K. (2017). Hafnium-Based Contrast Agents for X-ray Computed Tomography. *Inorganic Chemistry*, 56(10), 5757–5761.

# СИНТЕЗ $\alpha/\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО АКТИВНОСТИ В ФЕНТОН-ПОДОБНОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА С

**Магомедова А.Г., Рабаданова А.А., Исаев А.Б., Эмиров Р.М.**

*Кафедра неорганической химии и химической экологии  
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»  
asiyat\_magomedova1996@mail.ru*

Окисление органических загрязнителей с использованием пероксида водорода и солей железа (II) (реактив Фентона) является одним из наиболее успешно применяемых и широко исследуемых процессов окисления, который проявляет эффективную способность к разрушению широкого спектра загрязняющих веществ. Поскольку обычный процесс Фентона является гомогенной каталитической системой, катализатор ( $\text{Fe}^{2+}$ ), добавляемый в виде растворимой соли, удаляется из реактора с выходящим потоком очищаемой воды, вследствие невозможности его отделения. Основными недостатками применения гомогенного процесса Фентона являются относительно высокая стоимость  $\text{H}_2\text{O}_2$ , большое количество осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и узкий интервал pH [1].

В настоящее время, для решения данных проблем используются твердые железосодержащие катализаторы разложения пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов (гетерогенный Фентон-подобный процесс). Подобно классическому реактиву Фентона, гетерогенный Фентон-подобный процесс представляет собой реакцию между  $\text{H}_2\text{O}_2$  и ионами железа в твердой матрице (оксид железа, Fe-содержащий цеолит, Fe-содержащий диоксид кремния, глина, Fe-несущий активированный уголь и т.д.) для получения высокоактивных радикалов. В зависимости от адсорбционной способности носителя механизм реакции начинается с адсорбции органического загрязнителя на поверхности, который далее разрушается образующимися радикалами. Однако сложность отделения катализатора от очищенной сточной воды и его унос ограничивают эффективность процесса и его практическое применение [2].

Исходя из этого, нами проведены исследования по получению магнитно-разделяемых железосодержащих катализаторов и их использованию в гетерогенном Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С. Методом сжигания нитрат органических прекурсоров в присутствии  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  в качестве источника ионов железа были синтезированы смесь  $\alpha/\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – маггемит). Было исследовано влияние концентрации прекурсоров на фазовый состав получаемых образцов. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что происходит образование смеси, содержащий 65% гематита и 35% маггемита. Состав образцов также был исследован с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Установлено, что использовании смеси  $\alpha/\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора при гетерогенном Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина С приводит к увеличению эффективности обесцвечивания раствора на 44%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №20-33-90220\20*

[1] Pliego G. Zazo J.A., Garcia-Muñoz P., Munoz M., Casas J.A., Rodriguez J.J. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2015. vol. 45, №. 24. P. 2611–2692.

[2] Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K., Mora M.L. // Applied Clay Science. 2010. vol. 47, №. 3–4. P. 182–192.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С БЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ

**Мещерякова Е.А.<sup>1,2</sup>, Татарин С.В.<sup>1,2</sup> Беззубов С.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

<sup>2</sup> МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет  
elizabetha.meshcheriakova@chemistry.msu.ru

В настоящее время перспективным представляется использование циклометаллированных комплексов иридия (III) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако недостаточные молярные коэффициенты поглощения (МКП) в видимой части электромагнитного спектра препятствуют их активному применению. Ранее в нашей лаборатории были изучены циклометаллированные комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенилбензимидазолами и несимметричным ароматическим  $\beta$ -дикетоном и показана возможность их практического применения в качестве фотосенсибилизаторов [1].

В данной работе изучается влияние различных модификаций бензимидазолов и  $\beta$ -дикетонов на оптические и электрохимические свойства соответствующих комплексов. Такое увеличение библиотеки лигандов позволяет расширить уже существующие представления о влиянии структуры циклометаллированных лигандов на свойства комплексов и выявить изменения, обеспечивающие требуемое поглощение в видимой области спектра.

Целевые соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (<sup>1</sup>H ЯМР, масс-спектропия высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых проведен анализ полученных кристаллов с помощью РСА.

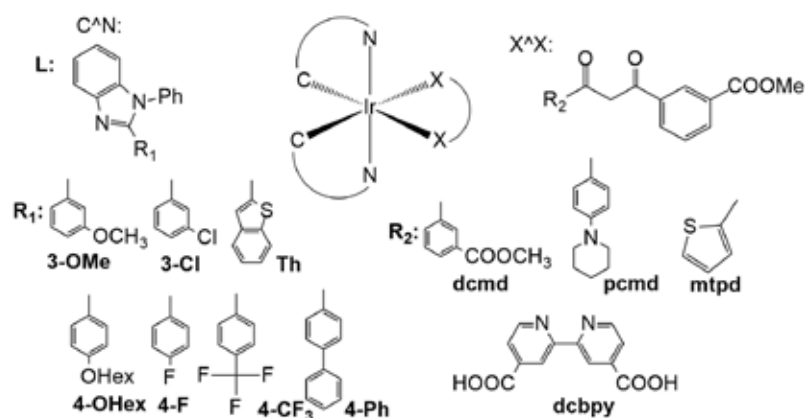


Рис. 1. Комплексы, синтезированные в данной работе

[1] Bezzubov S.I. et al. Aromatic  $\beta$ -Diketone as a Novel Anchoring Ligand in Iridium(III) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020, № 34. P. 3277–3286.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,4-ДИОКСАНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО- ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

**Новиков С.С.<sup>1</sup>, Левицкая В.Я.<sup>1</sup>, Матвеев Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
exsergion@gmail.com

Производные клозо-боратных анионов  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n=10,12$ ) в настоящее время привлекают большое внимание как соединения, перспективные для использования в различных областях науки и техники. В частности, они могут быть использованы в качестве полидентатных высокоселективных лигандов и соединений для диагностики и  $^{10}B$ -нейтронозахватной терапии онкологических заболеваний. [1]. Одним из наиболее удобных методов модификации борных кластеров является взаимодействие циклических оксониевых производных клозо-декаборатного аниона с нуклеофильными реагентами. Такой метод позволяет вводить обширный круг пendants групп различного строения. [2,3]

В настоящей работе было показано, что при взаимодействии 1,4-диоксанового производного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с вторичными аминами (ди(н-бутил)амин, диметиламин, ди(изобутил)амин, диаллиламин, дипропиламин) в среде этанола происходит раскрытие циклического заместителя с образованием клозо-декаборатов с азотсодержащими пendants группами.

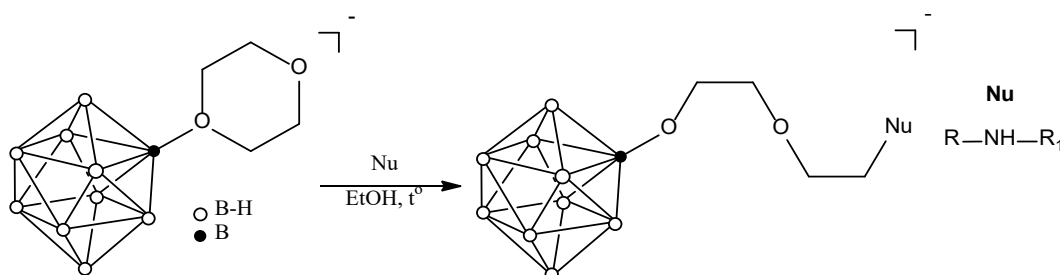


Рис. 1. Схема взаимодействия  $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$  с вторичными аминами

Применение вторичных аминов различного типа позволяет варьировать длину и строение вводимых в борный кластер пendants групп. Исследования показали, что некоторые амины, такие как ди(втор-бутил)амин, не способны раскрывать циклический заместитель в анионе  $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$ , возможно, по причине стерических затруднений.

Все полученные соединения были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-, мультядерная ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия). Полученные производные клозо-декаборатного аниона могут быть использованы для синтеза биологически активных борсодержащих соединений с перспективой применения в  $^{10}B$ -НЗТ злокачественных опухолей.

[1] R. F. Barth, MGraca H. Vicente, O. K. Harling, W. S. Kiger, K. J. Riley, P. J. Binns, F. M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato and S. Kawabata, Radiat. Oncol., 2012, 7, 146

[2] E.Y. Matveev, I.P. Limarev, A.I. Nichugovskii, A.Y. Bykov, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, 2019, Russ. J. Inorg. Chem., 64, 977–983

[3] A.A. Semioshkin, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications, Dalt. Trans., 2008, 11, 977–992

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ И КИНЕТИКИ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И Ni С АМИНОКИСЛОТАМИ

Новикова Е.А.<sup>1</sup>, Саварец А.Р.<sup>1,2</sup>, Логвиненко Ю.В.<sup>1</sup>, Васюта Е.А.<sup>1</sup>, Коркунова Е.А.<sup>1</sup>,  
Долженко В.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия  
zhizhenzha@mail.ru*

Уникальные магнитные и люминесцентные свойства редкоземельных элементов (РЗЭ) определяют их широкую сферу применения, в связи с этим разработка способов их разделения является актуальной научной задачей. Химические свойства лантаноидов в одинаковой степени окисления крайне близки, что приводит к сложности их разделения простыми химическими методами. Применяемые сегодня методы разделения РЗЭ основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионного обмена и предполагают использование дорогих, химически малоэффективных и неэкологичных соединений. Использование жесткого каркаса с полостью заданного размера для селективного извлечения ионов лантанидов может сделать задачу разделения РЗЭ более эффективной. Полиметаллические каркасы  $\{M(A)_2\}_6$  (где М – лантаниды и лантан, А - аминокислота), стабилизированные крупными катионами отвечают заданным требованиям жесткости, однако в настоящий момент отсутствуют подходы для варьирования размеров полости.

В работе определены константы устойчивости новых катионных комплексов состава  $[M\{Ni(Ile)_2\}_6]^{3+}$ , где Ile – L-изолейцин, М – ряд La-Eu,  $[M\{Ni(Leu)_2\}_6]^{3+}$ , где Leu – L-лейцин, М – ряд La-Sm,  $[M\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ , где Val – валин, М – ряд La-Eu методом ЭСП изомолярных растворов. Изучено изменение устойчивости катионного комплекса в растворе в ряду М. Изучено влияние природы растворителя на синтез комплексов  $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$ . Изучена кинетика комплексообразования  $[Nd\{Ni(Ile)_2\}_6]^{3+}$ .

[1] Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – Наука, 1966.

[2] Xiang S. C. et al. Controllable Assembly, Structures, and Properties of Lanthanide–Transition Metal–Amino Acid Clusters // Controlled Assembly and Modification of Inorganic Systems. – 2009. – С. 161-206.

# СИНТЕЗ ПЕРФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРОЦЕНИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ

Озерова В.А.<sup>1</sup>, Сименел А.А.<sup>2</sup>, Родионов А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

*ozerovalerochka@mail.ru*

В настоящее время к производным ферроцена имеющим в своей структуре фторалкильные заместители привлечено значительное внимание. Эти соединения могут найти применение как в фармакологии, так и в промышленности [1-3]. Целью настоящего исследования являлась разработка методов получения ферроценилперфтор-алкилзамещенных комплексов РЗЭ, синтеза перфторалкильных ферроценилгетероциклов и исследование их реакционной способности в реакциях комплексообразования.

Нами были разработаны подходы к синтезу перфторалкильных ферроценосодержащих дикетонов, на основе которых был осуществлен синтез комплексов с РЗЭ и соответствующих гетероциклов (схема 1).

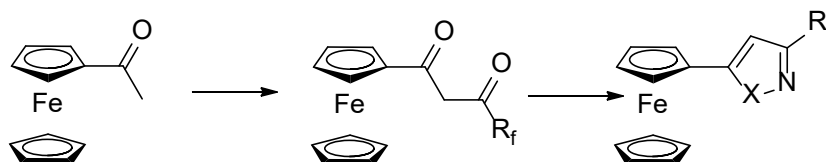


Схема 1.

Строение полученных соединений установлено на основании данных ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Структура 3-(пентафторэтил)-5-ферроценилпиразола была подтверждена методом РСА.

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

[1] Mahajan A., Kremer L., Louw S., Guerardel Y., Chibale K., Biot C. Synthesis and in vitro antitubercular activity of ferrocene-based hydrazones // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. - 2011. – Vol.21. - P. 2866-2868.

[2] Xi G.-L., Liu Z.-Q. Antioxidant effectiveness generated by one or two phenolic hydroxyl groups in coumarin-substituted dihydropyrazoles // *European Journal of Medicinal Chemistry*. - 2013. – Vol. 68. - P. 385-393.

[3] Elliott A.J. // *Biomedical aspects of fluorine chemistry*/Ed.R.Filler, Y. Kobayashi. Tokyo: Kodansha Ltd.1982. P.55



# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА С S- НУКЛЕОФИЛАМИ

**Посыпайко Е.Е.<sup>1,2</sup>, Шуляк А.Т.<sup>2</sup>, Селиванов Н.А.<sup>2</sup>, Быков А. Ю.<sup>2</sup>, Жижин К.Ю.<sup>2</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,

лаборатория химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия

*lizapos2003@gmail.com*

Октагидротриборатный анион  $[B_3H_8]^-$  способен вступать в реакции электрофильноиндуцируемого нуклеофильного замещения. В качестве хороших индукторов выступают галогениды металлов, что подробно отражено в [1]. Так, использование  $TiBr_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $WCl_6$ , и  $GeCl_4$  [2] в реакции взаимодействия  $[B_3H_8]^-$  с THF приводит к образованию замещенного продукта  $[B_3H_7THF]$ . Анион также вступает в реакции с THF,  $P(C_6H_5)_3$ ,  $N(CH_3)_3$ ,  $N(C_2H_5)_3$  в присутствии хлоридов и комплексов ртути [2]. Однако в литературе описано очень мало примеров реакций замещения гидридного водорода в октагидротриборатном (1-) анионе. В данной работе нами были получены замещенные производные  $[B_3H_7THT]$ ,  $[B_3H_7TMTU]$  в присутствии  $HfCl_4$  в качестве электрофила-индуктора. Предполагаемый механизм реакции:

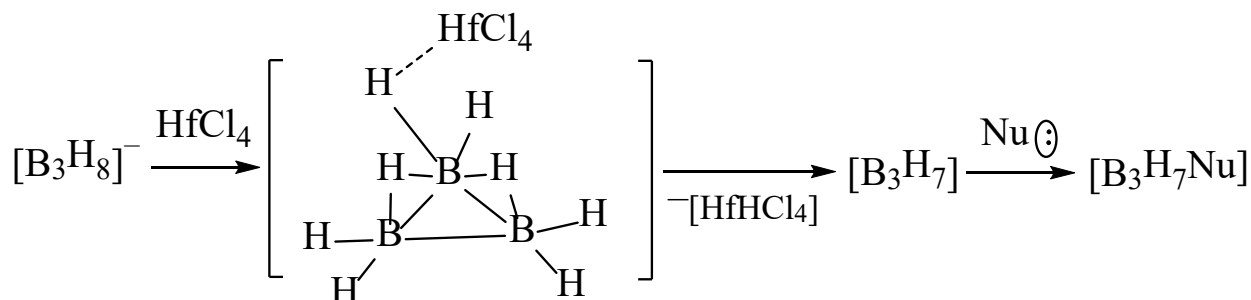


Рис. 1. Предполагаемый механизм взаимодействия  $[B_3H_8]^-$  с S-нуклеофилом.

Таким образом при взаимодействии с ТНТ в соотношении 1:1 в дихлорметане происходит образование  $[B_3H_7THT]$  при  $-60^\circ C$ . Увеличению количества замещенного продукта способствует и изменение соотношения исходных веществ  $[B_3H_8]:THT=1:2$ , однако при проведении реакции непосредственно в тетрагидротиофене происходит расщепление борного остова. Получение  $[B_3H_7TMTU]$  в дихлорметане возможно только при двухкратном избытке тетраметилтимочевины. Образование замещенного продукта подтверждается также результатами ИК-спектроскопии и  $^{11}B$  ЯМР-спектроскопии.

[1] A. Drummond, J. H. Morris. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts // *Inorganica Chim. Acta*. 1977. Vol. 24. P. 191–194.

[2] *Inorganic Syntheses* / ed. Parshall G.W. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

# СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Родина Л.С.<sup>1</sup>, Целых Л.О.<sup>2</sup>, Уточникова В.В.<sup>2</sup>

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

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

*lubarod2012@gmail.com*

Одним из наиболее интересных применений люминесцирующих материалов является бесконтактная люминесцентная термометрия, незаменимая для измерения температуры сверхмалых и/или быстро движущихся объектов, для которых контактные методы не подходят. Для многих применений необходим диапазон повышенных температур (50 – 400 °С), однако большинство известных термометров не выдерживают такие температуры или неудобны в использовании. Соединения лантанидов уже зарекомендовали себя в качестве материалов для термометрии. Узкие полосы люминесценции с постоянным положением на спектре удобны для детектирования, а высокая термическая и фото-стабильность некоторых комплексов лантанидов позволяет использовать их для высокотемпературной люминесцентной термометрии. Относительная чувствительность таких термометров  $S_r = I/A \cdot dA/dT$  может быть рассчитана через любую люминесцентную характеристику.

Однако ученые столкнулись с проблемой снижения стабильности при одновременном воздействии УФ лазера и высокой температуры. Поэтому актуальной задачей является как создание материала, сочетающего эффективную люминесценцию с высокой фотостабильностью при высоких температурах, так и само изучение фотостабильности при различных температурах.

Для решения этой задачи в данной работе был выбран 2,6-нафтилдикарбоксилат европия  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , который известен как яркой люминесценцией и высоким квантовым выходом (3.8 %), так и высокой термической стабильностью после обезвоживания (до 600 °С). Однако отщепление координированных молекул воды при нагревании влияет на спектр люминесценции. Этого можно избежать двумя способами: обезвоживать комплекс или ввести нейтральный лиганд, получив соответственно  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$  и  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$ .

Изучение фотостабильности  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$  под действием излучения с длиной волны 365 нм при 25 °С, 50 °С и 100 °С показало, что интенсивность спектра люминесценции комплекса  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$  уменьшается с ростом температуры. При этом времена жизни при увеличении температуры уменьшаются, что является температурно-зависимым откликом. При этом после 150 циклов измерений при одной температуре время жизни уменьшается до значения времени жизни  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ , что связано с координированием молекул воды из воздуха.

Для ограничения контакта обезвоженного комплекса с водой  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3$  допировали в полимерную матрицу - полистирол. Кроме того, полистирол является удобной матрицей для нанесения полученных материалов на поверхности, поэтому были исследованы так же  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3:\text{PS}$  и  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen}):\text{PS}$ .

Фотостабильность  $\text{Eu}_2(\text{nda})_3(\text{BPhen})$  при 25 °С практически не меняется в течение часа непрерывного воздействия диода. При переходе к 50 °С и 100 °С фотостабильность снижается в 3 раза за 1.5 ч при обеих температурах. Времена жизни при увеличении температуры так же уменьшаются, что позволяет использовать их как термометрическую характеристику. При этом на фотостабильность образец остается стабильным даже после 150 циклов измерений.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И Ni С ЛЕЙЦИНОМ, ИЗОЛЕЙЦИНОМ И ВАЛИНОМ

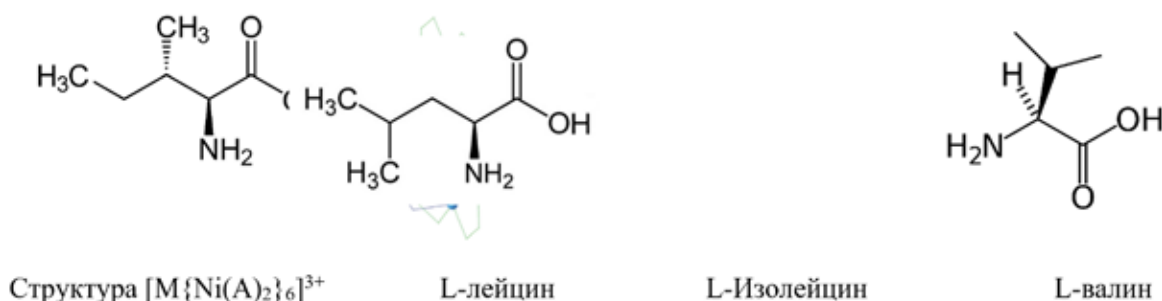
**Саварец А.Р.<sup>1,2</sup>, Логвиненко Ю.В.<sup>1</sup>, Васюта Е.А.<sup>1</sup>, Новикова Е.А.<sup>1</sup>, Коркунова Е.А.<sup>1</sup>, Долженко В.Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия*  
alekesander.savaretz@yandex.ru

Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ) – актуальная научная задача, так как РЗЭ активно применяются в изготовлении микроэлектроники, магнитов и других сферах промышленности. Такая широкая сфера применения объясняется уникальными магнитными и люминесцентными свойствами РЗЭ. Лантаноиды в одинаковых степенях окисления близки по химическим свойствам, что является главной трудностью в разработке способов их разделения. Многие сегодняшние методы разделения РЗЭ основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионного обмена и предполагают использование дорогих, химически малоэффективных и неэкологичных соединений [1]. Ранее было показано [2], что полиметаллические каркасы катионных комплексов  $[M\{Ni_6(A)_{12}\}]^{3+}$  (где М – лантаниды и лантан, А – аминокислота) обладают большой жесткостью в независимости от центрального атома лантаноида. Использование жесткого каркаса с полостью заданного размера для селективного извлечения ионов лантанидов может сделать задачу разделения РЗЭ более эффективной.

В работе синтезированы новые катионные комплексы состава  $[M\{Ni(Ile)_2\}]_6^{3+}$ , где Ile – L-изолейцин, М – ряд La-Eu,  $[M\{Ni(Leu)_2\}]_6^{3+}$ , где Leu – L-лейцин, М – ряд La-Sm,  $[M\{Ni(Val)_2\}]_6^{3+}$ , где Val – валин, М – ряд La-Eu. Методом ЭСП изомолярных растворов изучено изменение устойчивости катионного комплекса в растворе в ряду М. Полиядерные гетерометаллические катионы выделены из раствора в виде солей с небольшими неорганическими анионами  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ . Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК, ДТА, ICP-MS. Изучено влияние природы растворителя на синтез комплексов  $[M\{Ni(A)_2\}]_6^{3+}$ . Показана возможность применения данных комплексов для разделения РЗЭ, получены коэффициенты разделения в растворе. Изучена кинетика комплексообразования  $[M\{Ni(Ile)_2\}]_6^{3+}$ .



[1] Wang L. et al. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid //Hydrometallurgy. – 2010. – Т. 101. – №. 1-2. – С. 41-47.

[2] Bezzubov S. I. et al. L-Alanine/nickel-induced size sorting of lanthanide (III) ions in 4f–4f heterometallic complexes //Crystal Growth & Design. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 1166-1172.

# ПРОИЗВОДНЫЕ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ АМИНОГРУППАМИ

Стародубец П.А.<sup>1</sup>, Новиков И.В.<sup>2</sup>, Кубасов А.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

<sup>2</sup> *МИРЭА – Российский технологический университет*

*(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)*

<sup>3</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

*starodubetspa@gmail.com*

Введение в кластерные анионы бора различных функциональных групп является важным этапом на пути получения препаратов для <sup>10</sup>B-НЗТ. Синтез производных *клозо*-боратных анионов является актуальной задачей, так как его производные представляют собой удобный синтон для дальнейшей модификации [1-3].

В настоящей работе представлен метод получения ди-*S,S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрической бромэтильной группой  $[B_{10}H_9S(R)CH_2CH_2Br]^-$  ( $R = Pr, Bu, Bn, CH_2CH_2CN$ ). На основе аниона  $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CH_2Br]^-$  были получены моно-*S*-замещённые сульфанил-*клозо*-декабораты с *экзо*-полиэдрической аминогруппой. Метод основан на возможности элиминирования нитрилпропионовой группы в его сульфониевых производных  $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)R]^-$ .

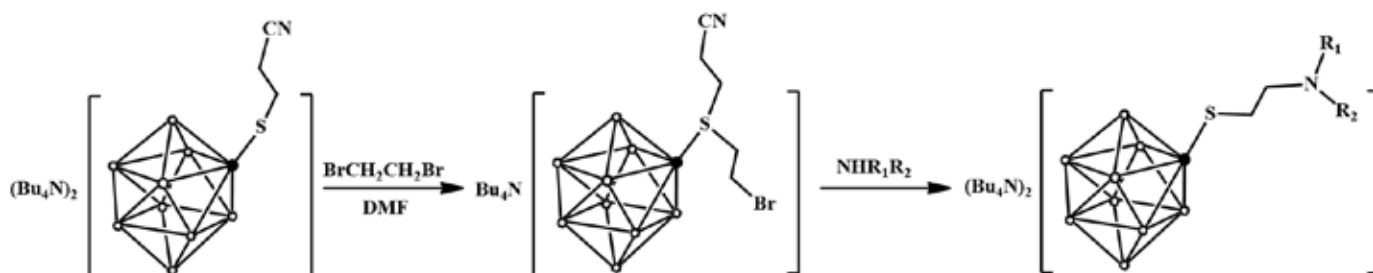


Рис 1. Схема получения несимметричных ди-*S,S*-сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Соглашение №075-15-2020-792, уникальный идентификатор контракта RF-190220X0031.

[1] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Journal of Organometallic Chemistry 2017, V. 828, pp. 106-115.

[2] A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, Inorganica Chimica Acta. 2018, V. 477, pp. 277-283.

[3] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Golubev, A.Yu. Bykov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Inorganica Chimica Acta. 2020, V. 507, pp. 119589

# СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Усанёв А.Ю.<sup>1</sup>, Савельева И.О.<sup>1</sup>, Шмиголь Т.А.<sup>2</sup>, Жданова К.А.<sup>1</sup>, Брагина Н.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, Москва

<sup>2</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова, Москва  
alexeydusanev@gmail.com

Лечение заболеваний, вызванных бактериальными инфекциями, усложняется с каждым годом из-за неконтролируемого применения антибиотиков, что приводит к появлению у микробов лекарственной резистентности. В связи с этим необходимо разрабатывать альтернативные методы лечения. [1] Антимикробная фотодинамическая терапия (аФДТ) является перспективным подходом к лечению инфекционных заболеваний. К преимуществам аФДТ относят: низкую токсичность используемых хромофоров – фотосенсибилизаторов (ФС), и короткое время, необходимое для достижения терапевтического эффекта.

В предложенной работе был разработан дизайн, а также получены новые катионные ФС типа А4 и *транс*-А2В2 (**1-2a,b**), содержащие положительно заряженные пиридиновые группы и их комплексы с металлами ( $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ). Соединения типа А4 были синтезированы методом монопиррольной конденсации по методу Линдсея с последующей модификацией терминальных групп. Порфирины типа *транс*-А2В2 получали [2+2] конденсацией Макдональда с использованием дипирролилметанов. Выходы конечных соединений составили 30-35%.

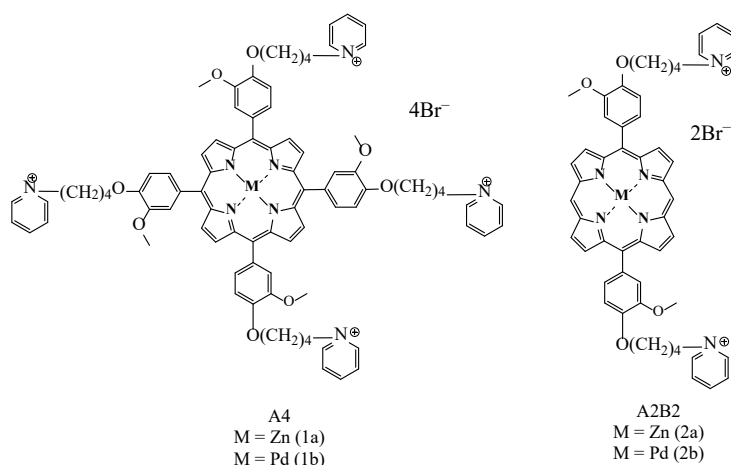


Рис. 1. Структура полученных комплексов с металлами.

Для соединений **1-2a,b** были проведены биологические испытания по исследованию фотоиндуцированной и темновой токсичностей на *S. aureus* (Sa78). Показано 100% ингибирование бактерий в микромолярном диапазоне концентраций для соединений **1a,b** и **2a**, а Pd(II) комплекс **2b** не оказывал ингибирующего действия, что, по-видимому, может быть связано с его худшей растворимостью.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (проект №20-73-00286).

[1] Malá Z., Žárská L., Bajgar R., Bogdanová K., Kolář M., Panáček A., Binder S., Kolářová H. The application of antimicrobial photodynamic inactivation on methicillin-resistant *S. aureus* and ESBL-producing *K. pneumoniae* using porphyrin photosensitizer in combination with silver nanoparticles // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2021. – Т. 33. – С. 102140.

# СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ С ПИРАЗОЛЬНЫМ ЛИНКЕРОМ

**Филимошкина В.А.<sup>1,2</sup>, Рогаткина Е.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Лаборатория механизмов реакций ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова

*flimoshkina.veronika@mail.ru*

Ферроценмодифицированные порфирины, благодаря своим уникальным свойствам, зарекомендовали себя для применения в качестве материалов для электроники [1]. Однако недавние исследования продемонстрировали наличие у таких молекул противогрибковой активности [2], а также антибактериального эффекта в отношении *S. aureus* и *E. coli* в условиях воздействия ультразвуком [3,4]. Эти результаты указывают на потенциальную возможность применения ферроценпорфиринов в качестве сенситизаторов для сонодинамической терапии – метода лечения онкологических заболеваний и воспалительных процессов с помощью специальных веществ, активация которых происходит под действием ультразвука определённой мощности. В данной работе предложены подходы к синтезу ферроцено-порфиринов, в которых ферроценовый фрагмент связан с порфириновым через пиразольный линкер (схеме 1).

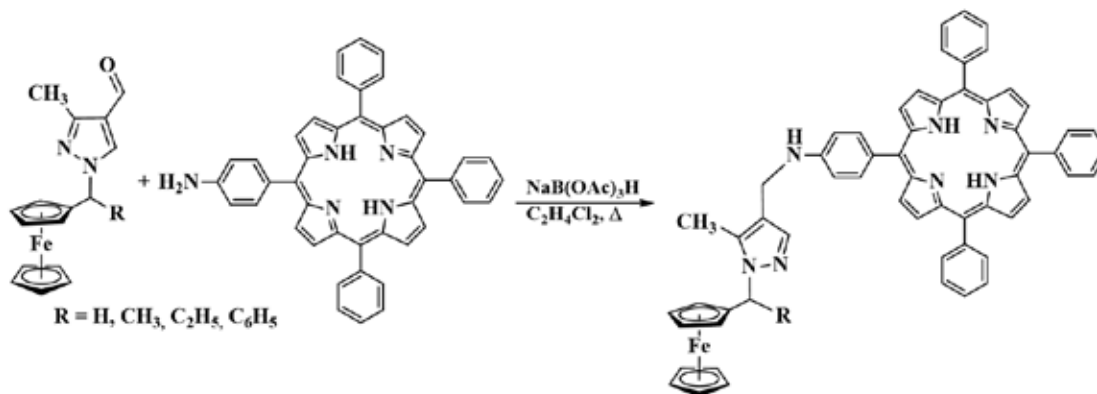


Схема 1. Синтез ферроценмодифицированных порфиринов по реакции восстановительного аминирования

[1] C. Bucher, C. H. Devillers, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, Ferrocene-appended porphyrins: Syntheses and properties. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253(1-2), 21-36.

[2] R. Lippert, S. Vojnovic, A. Mitrovic, N. Jux, I. Ivanovic'-Burmazovic', B. Vasiljevic, N. Stankovic, Effect of ferrocene-substituted porphyrin RL-91 on *Candida albicans* biofilm formation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 3506-3511.

[3] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, Yu. A. Belousov, A. A. Simenel. Synthesis and Sonodynamic Activity of Ferrocenyltriazoleporphyrin *Macroheterocycles*, **2020**, 13(3), 248-251.

[4] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel Synthesis and ultrasound mediated antibacterial activity of ferrocene-triazole-porphyrin derivative *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, 25, 31-36.

# СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$

Шептун И. Г.<sup>1</sup>, Смотрakov В.Г.<sup>1</sup>, Чебышев К.А.<sup>2</sup>, Куприна Ю.А.<sup>1</sup>, Нагаенко А.В.<sup>1</sup>,  
 Тер-Оганесян Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Донецкий национальный университет, г. Донецк  
 sheptun.ivan@mail.ru

Перовскиты  $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$  ( $B' = \text{Sc, In}; B'' = \text{Nb, Ta}$ ) демонстрируют различное поведение в зависимости от степени упорядочения катионов  $B'$  и  $B''$  – релаксороподобное с размытым фазовым переходом в случае полного разупорядочения или характеризуются более резким фазовым переходом в упорядоченном случае [1]. Увеличение количества разноразных атомов приводит к увеличению энтропии смешения, что, предположительно, должно способствовать повышению температуры упорядочения. В данной работе описаны синтез и исследование электрофизических свойств соединения  $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  со структурой перовскита.

Синтез проводили классическим твердофазным способом из оксидов соответствующих металлов. Смешение и помол исходных веществ проводили в планетарной мельнице со скоростью вращения  $400 \text{ мин}^{-1}$ , время помола составляло 4 часа. Первый обжиг проводили при  $800^\circ\text{C}$  4 ч., второй при  $900^\circ\text{C}$  2 ч с промежуточным помолом. Шихту для получения керамики измельчали до размера частиц  $\approx 1 \text{ мкм}$ , гомогенизировали с добавлением 5%-ного раствора поливинилового спирта в количестве 5%; прессовали в диски  $d = 12 \text{ мм}$  и спекали при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда (Рис. 1) в качестве исходной модели кристаллической структуры основной фазы использовалась неискаженная структура перовскита, в которой позиции  $A$  полностью заняты свинцом, а в позиции  $B$  находятся атомы Sc, In, Nb, Ta. Уточненная величина параметра элементарной ячейки составила  $4.09372(9) \text{ \AA}$ . Рефлексы примесной фазы со структурой пирохлора и долей до 3% описаны методом Ле-Бейла в пространственной группе  $Fd-3m$  с параметром элементарной ячейки  $a = 10.58448 \text{ \AA}$ .

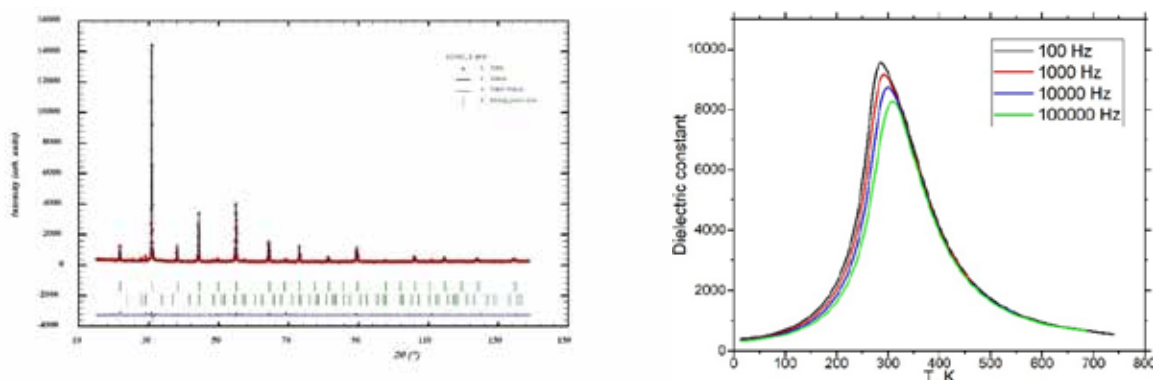


Рис. 1. (слева) Рентгенограмма измельченной керамики. (справа) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости.

На Рис. 1 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости, демонстрирующая сильную частотную зависимость, характерную для релаксоров. Полученная керамика характеризуется низким тангенсом диэлектрических потерь  $< 0.05$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00678).

[1] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev, J. Appl. Phys. 74, 5129 (1993).

# ЭЛЕКТРОФИЛЬНО-ИНДУЦИРУЕМОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОМ АНИОНЕ

**Шуляк А.Т.<sup>1</sup>, Посыпайко Е.Е.<sup>2</sup>, Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.**

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

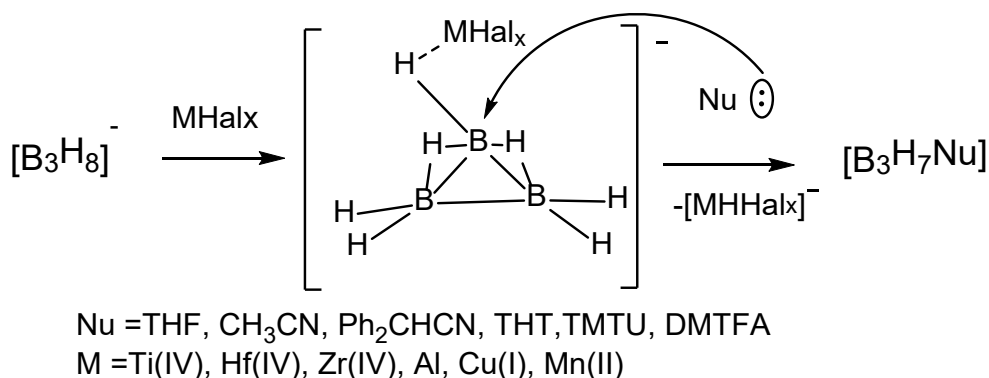
<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

at.shulyak@yandex.ru

Процессы замещения в октагидротриборатном анионе вызывают большой интерес в неорганической химии. Замещенные производные аниона  $[B_3H_8]^-$  можно рассматривать в качестве потенциальных химических аккумуляторов водорода [1]. Обладая ароматической структурой, этот анион вступает в реакции замещения гидрид-иона по классическому EINS механизму. Однако в отличие от хорошо изученных подобных реакций для высших клозо-боратов, процессы замещения в анионе  $[B_3H_8]^-$  не так однозначны и все еще малоизучены.

Нами были синтезированы замещенные производные с различными N, O, S – нуклеофилами в присутствии электрофильных индукторов – галогенидов металлов Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV), Al, Cu(I), Zn, Mn. В ходе работы был установлен предположительный механизм реакции через образование переходного комплекса  $[B_3H_7 - H - MHal_x]^-$  и определено влияние на ход реакции природы кислоты Льюиса.

Стоит отметить, что в случае с тетрагидротиофеном наблюдалось расщепление борного остова при реакции с избытком нуклеофила с образованием  $[BH_3THT]$  и  $[THTBH_2HfCl_5]^-$ . В то время как в случае с ацетонитрилом, тетраметилтиомочевинной, диметилтиоформамидом, тетрагидрофураном расщепления не происходило.



*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН*

[1] C. Yoon, P. Caroll and L. Sneddon, *J.am.Chem.Soc.*, **2009**, *131*, 855-864.





**СЕКЦИЯ  
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ:  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ»  
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ПОИСК НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ СУПЕРПРОТОННИКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А., Селезнёва Е.В., Макарова Е.П.**

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Москва, Россия  
i.s.timakov@gmail.com

Твёрдые электролиты, обладающие высокой протонной проводимостью при относительно низких температурах, без сомнения представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В настоящее же время данный класс твердых протонных проводников является весьма разнообразным.

Перспективным объектом для исследований являются соединения со структурно-разупорядоченными фазами, характеризующиеся высоким значением протонной проводимости при средних и низких температурах. К ним можно отнести и кристаллы-суперпротонники, представленные семейством с общей формулой  $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ). Для поиска новых соединений данного семейства был исследован ряд четырёхкомпонентных водно-солевых систем (рис. 1).

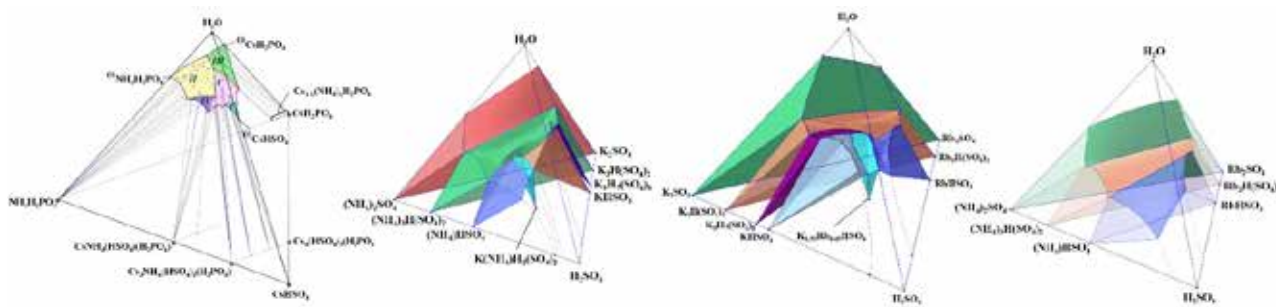


Рис. 1. Фазовые диаграммы исследованных систем

Стоит отметить, что основные недостатки протонообменной мембраны из суперпротоников связаны со слабой механической прочностью, термической и, в ряде случаев, химической неустойчивостью материала мембраны. К настоящему времени существует несколько способов решения этих проблем и один из них – это создание композитных материалов.

Для получения функциональных материалов, а также для исследования влияния природы армирующего компонента на свойства получаемых материалов, были синтезированы протонпроводящие композитные материалы с тремя типами добавок. Наша идея армирования состоит в формировании механической связи во вводимом компоненте для получения трехмерной сетки армирующего компонента, что позволит соблюсти условия малого содержания армирующего компонента при сохранении высокой проводимости.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

# ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

[Мокрушин А.С.](#)<sup>1</sup>, Горбань Ю.М.<sup>1,2</sup>, Нагорнов И.А.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>,  
Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Факультет Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ  
artyom.nano@gmail.com

В настоящее время ZnO (наравне с SnO<sub>2</sub>) является одним из наиболее широко используемых и хорошо себя зарекомендовавших рецепторных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров. Изобилие различных синтетических подходов позволяет получать ZnO с различной дисперсностью и формой частиц. В зависимости от морфологии оксид цинка может успешно применяться для детектирования H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, различных летучих органических соединений (VOC's) и других газов.

Целью данной работы было синтез и изучение газочувствительных хеморезистивных свойств наноструктурированного оксида цинка, допированного празеодимом и европием, а также декорированного платиной. В рамках работы получены шесть линеек составов: ZnO/Ce, ZnO/Pr и ZnO/Eu, а также аналогичные составы декорированные 0.5-3% Pt. Для аттестации полученных наноматериалов использовались различные методы физико-химического анализа (ДТА, РФА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, АСМ).

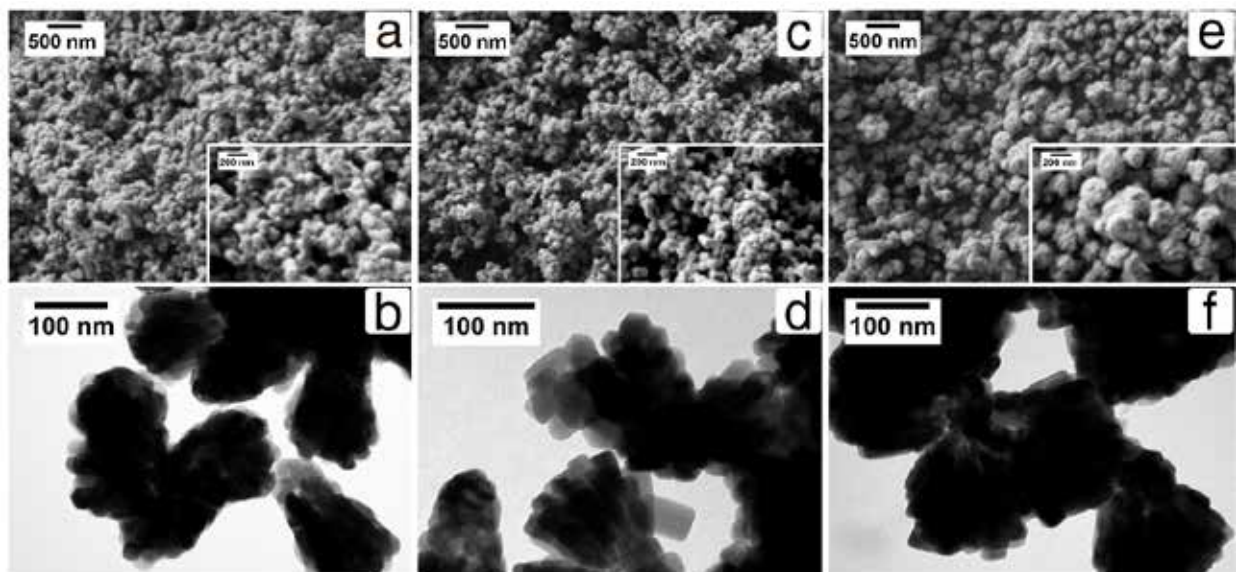


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ микрофотографии порошков ZnO (a-b), ZnO/Pr (c-d) и ZnO/Eu (e-f)

Для всех полученных составов изучены газочувствительные свойства к разнообразным газам (H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, бензол, ацетон, этанол) при различных температурах. В зависимости от химического состава рецепторные наноматериалы показывают разную чувствительность к различным газам.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00309)



**СЕКЦИЯ  
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ:  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ»  
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# СИНТЕЗ ФТОРИДОВ В СИСТЕМАХ $BaF_2-LnF_3$ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ НИТРАТА НАТРИЯ

[Александров А.А.](#)<sup>1,2</sup>, Фёдоров П.П.<sup>2</sup>, Иванов В.К.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

[alexandrov1996@yandex.ru](mailto:alexandrov1996@yandex.ru)

Фториды широко используются в фотонике, благодаря своим уникальным свойствам: широкое окно пропускания, низкие энергии фононных спектров, высокая теплопроводность и высокая изоморфная ёмкость. Высокая потребность во фторидах приводит к необходимости разрабатывать новые методы получения. Уже разработанные методы имеют ряд недостатков. Высокая степень агломерации и гидратированности при синтезе фторидов соосаждением, сложность проведения и дороговизна в методах, использующих органические растворители. В качестве альтернативы предлагается использовать метод синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия [1].

В качестве исходных реагентов использовали нитраты бария и редкоземельных элементов (РЗЭ), фторирующий агент – фторид натрия, растворитель – нитрат натрия. Температура и время синтеза составили 500 °С, 1 час. Все образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (Bruker D8 Advance Cu K $\alpha$ -излучение), растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40), рентгеноспектрального микроанализа (Oxford Instruments X-MAX).

В работе были получены образцы фторидов в системах  $BaF_2-LnF_3$  с номинальным составом 33 % мол. Ln, где Ln = La, Nd, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu. В синтезах использовали стехиометрическое количество фторирующего агента. По результатам РФА – образцы однофазные, представляют собой твёрдые растворы на основе фторида бария, однако кубическая флюоритовая решётка претерпевает искажения. В начале ряда РЗЭ La-Nd твёрдые растворы имеют структуру флюорита; Gd-Ho получены фазы с тетрагональным искажением решётки. Для Ln = Tm-Lu синтезированы фазы  $Ba_4Ln_3F_{17}$  тригональной сингонии.

Микрофотографии СЭМ дают информацию о размерах частиц синтезированных порошков – это субмикронные кристаллы с кубической морфологией. По данным РСМА следов загрязнения образцов кислородом не обнаружено. Состав образцов отличается от номинального в сторону увеличения содержания РЗЭ. На рентгенограммах образцов до промывки спёка бидистиллированной водой присутствуют рефлексы, относящиеся ко фториду бария. В процессе отмывки фторид бария полностью отмывается.

*Авторы выражают благодарность Воронову В.В., Кузнецову С.В., Баранчикову А.Е., за помощь в проведении исследований.*

[1] Fedorov P.P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // Inorganics. 2018. 6. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>.

# УГОЛЬ КАК ПРОДУКТ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ЛУЗГИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Архипова Е.А., Новоторцев Р.Ю., Иванов А.С.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
ekaterina.a.arkhipova@gmail.com*

В настоящее время безопасная утилизация отходов сельскохозяйственного производства представляет собой актуальную задачу. Так, в процессе обмолота в виде отходов в мире ежегодно образуется около 600 миллионов тонн рисовой шелухи. Большая их часть сжигается в печах либо подвергается захоронению. Однако, переработанная шелуха является ценным сырьём для получения кремний- и углеродсодержащих продуктов.

Данная работа направлена на выделение угля из продуктов переработки рисовой лузги, проведение его активации и испытанию в составе суперконденсаторов на основе водных электролитов. В качестве исходного сырья использованы отходы рисового производства – зола рисовой шелухи (ЗРШ, группа компаний «Южный рис», Краснодарский край, Россия). Выделение угля (С) проводили путём обработки ЗРШ 6М раствором КОН. Для определения влияния атмосферы на физико-химические параметры активированного угля активацию проводили с использованием двух подходов: углеродсодержащий остаток, не промытый от силиката, выдерживали при 800 °С в течение 2 ч в муфельной печи (С\_КОН) либо в кварцевом реакторе в токе азота (С\_КОН\_Н<sub>2</sub>). Установлено, что активация в токе азота позволяет значительно повысить удельную площадь поверхности материала до 2290 м<sup>2</sup>/г (С\_КОН\_Н<sub>2</sub>), в то время как площадь исходного угля С не превышает 380 м<sup>2</sup>/г. При этом активация способствует развитию микропористости. Удельная площадь поверхности, занятая микропорами, растёт в ряду: С (60 м<sup>2</sup>/г) – С\_КОН (970 м<sup>2</sup>/г) – С\_КОН\_Н<sub>2</sub> (1670 м<sup>2</sup>/г). Ёмкостные параметры углеродных материалов изучены с использованием электролита – 0.5 М водного раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Электроды на основе угля и активированных углей исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряд-разряда, а также спектроскопии импеданса. Установлено, что пористые характеристики, концентрация и тип поверхностных функциональных групп заметно влияют на удельную ёмкость электродного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета  
по грантам Президента Российской Федерации  
(стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам  
(СП-2828.2022.1)).*

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТО-ГАФНАТОВ ЛАНТАНА И САМАРИЯ ПРИ 300-1350 К

Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В.

*Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН*

*gagarin@igic.as.su*

Проблема повышения эффективности энергетических установок и авиационных двигателей связана с разработкой высокотемпературных теплозащитных (ТВС) и химически стойких (ЕВС) материалов, которые позволили бы повысить рабочие температуры газовых турбин и авиационных двигателей, защитить от атмосферной коррозии, увеличить КПД и рабочий ресурс [1,2]. Наиболее пригодными для этих целей являются простые и сложные оксиды, не имеющие структурных превращений в широком температурном диапазоне и способные заменить стабилизированный иттрием диоксид циркония, который характеризуется температурным пределом  $\sim 1200^\circ\text{C}$  и недостаточной устойчивостью к загрязнению воздуха (проблема CMAS) [3,4]. Перспективными материалами для такой замены являются высокотемпературные тройные оксиды со структурой пироклора – цирконато-гафнаты лантаноидов ( $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )), не имеющие структурных превращений вплоть до  $2000^\circ\text{C}$ . Керамические покрытия на их основе имеют низкую теплопроводность и хорошую химическую стойкость [5].

Целью настоящей работы являлось измерение высокотемпературной теплоемкости цирконато-гафнатов лантана и самария, а также изучение термического расширения.

Соединения  $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ) синтезированы и идентифицированы методами химического, рентгенофазового и электронномикроскопического анализов. Измерение высокотемпературной теплоемкости выполнены дифференциальной сканирующей калориметрией в интервале температур 300-1273 К. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определено изменение параметров кристаллической решетки в диапазоне температур 298–1273 К и рассчитаны коэффициенты термического расширения. Показано, что термическое расширение носит положительный характер. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий в сложных системах с участием цирконато-гафнатов лантана и самария и разработки высокотемпературных материалов на их основе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-2479.2022.1.3*

[1] *Thakare J.G. et al. // Metals and Materials International (2020).*

[2] *R. Vassen, et al. // Surface and Coating Technol. 2010. V. 205 P. 938.*

[3] *M. Zhao, et al. // Acta Mater. 2013. V.61. P. 5496.*

[4] *Mohan P. et al. // Mater. Sci. Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2008. V. 595.*

[5] *Poerschke D.L. et al. // Ann. Rev. Mater. Res. 2017 V.47 P.297.*

# НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ТРАНСПОРТА ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

Голубенко Д.В.<sup>1</sup>, Манин А.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИОНХ РАН, лаборатория ионики функциональных материалов

<sup>2</sup>НИУ ВШЭ, факультет Химии

golubenkodaniel@yandex.ru

На данный момент, внимание части научного сообщества направлено на разработку новых способов повышения избирательности процессов ионного переноса в ионообменных мембранах [1]. В этом свете перспективной является модификация полимерных катионо и анионообменных мембран неорганическими наночастицами. Среди потенциальных неорганических допантов выделяются фосфаты M(IV) элементов, таких как цирконий и церий, которые отличаются низкой растворимостью, гидролитической стабильностью в кислых и нейтральных средах, а также способностью к ионному обмену.

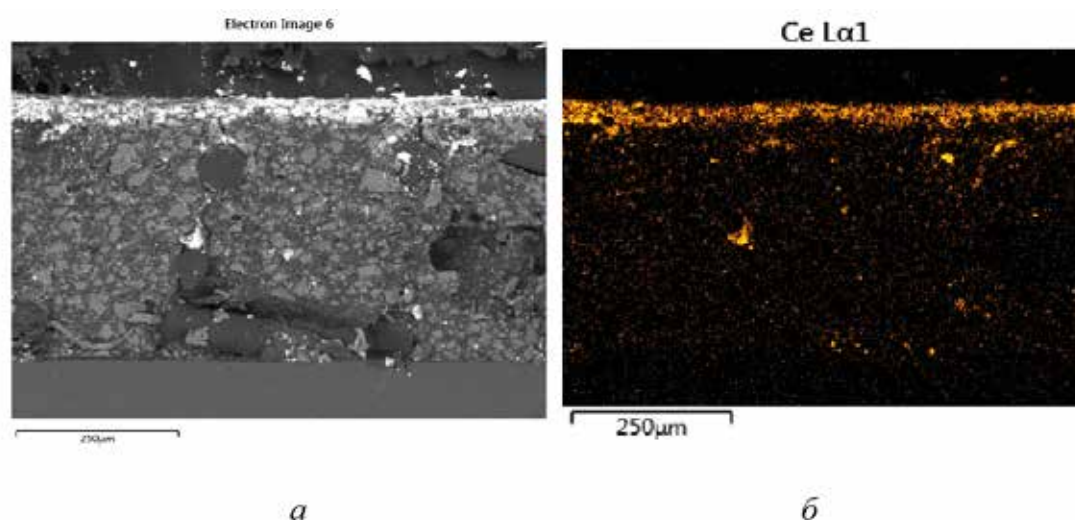


Рис. 1. СЭМ изображение (а) и EDX-распределение (б) Се среза мембраны поверхностно-модифицированной фосфатом церия

Было обнаружено что внедрение фосфата циркония в матрицу катионообменных мембран [2] и фосфата церия в матрицу анионообменных мембран приводит к повышению избирательности мембран к одновалентным ионам относительно двухвалентных. Наибольшей эффективности модификации удалось добиться внедрением неорганической фазы в поверхностные слои мембран (Рис. 1). В работе рассмотрено влияние внедрения частиц на физико-химические и транспортные характеристики компози- тов, исследовано их строение, а также предложен возможный механизм повышения избирательности.

*Работа выполнена в ходе проекта №22-00-015 в рамках Программы «Научный фонд» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики».*

[1] Luo T., Abdu S., Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review, J. Memb. Sci. 555 (2018) 429–454.

[2] Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S. et al. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles, J. Memb. Sci. 563 (2018) 777–784.



# СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА И ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Григорьева М.К.<sup>1,2</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия  
*phigoros@gmail.com*

Оксиды ванадия и вольфрама уже давно вызывают интерес у исследователей, в первую очередь как оптические материалы, а именно электро- ( $V_2O_5$  и  $WO_3$ ), фото- ( $WO_3$ ) и термохромные ( $VO_2$ ). Помимо этого, они перспективны как компоненты солнечных батарей, газовых сенсоров, суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов, фотокатализаторов и в других областях применения. Функциональные свойства указанных оксидов во многом определяются способом их получения. Метод, основанный на комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки, представляется нам особо перспективным с точки зрения влияния на структуру и свойства целевых продуктов. При этом в качестве прекурсора мы предлагаем использовать гидrolитически активные комплексы класса алкоксо- $\beta$ -дикетонатов металлов [1-3]. Наиболее эффективными с точки зрения формирования оксидных пленок являются печатные технологии, обеспечивающие воспроизводимость их микроструктуры и функциональных свойств. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза нанодисперсных оксидов ванадия и вольфрама при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов и струйной печати. На первом этапе изучался синтез алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама, контролировавшийся с помощью ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. Затем полученные комплексы в среде спиртовых растворителей подвергались гидролизу и поликонденсации. После этого образовавшиеся дисперсные системы подвергались термообработке в гидротермальных условиях. Полученные порошки после сушки были охарактеризованы с помощью комплекса методов. Затем с их использованием были приготовлены функциональные чернила, использовавшиеся далее для струйной печати тонких пленок оксидов ванадия и вольфрама.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90136*

[1] Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. Gas-sensing properties of nanostructured  $TiO_2$ - $xZrO_2$  thin films obtained by the sol-gel method, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, vol. 92, pp. 415-426

[2] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Pen Plotter Printing of  $MnO_x$  Thin Films Using Manganese Alkoxyacetylacetonate, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, vol. 66, pp. 1416-1424

[3] Gorobtsov Ph. Yu., Fisenko N.A., Solovey V.R. et al. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived  $(In_2O_3$ -10% $SnO_2$ )/ $V_2O_5$  films, Colloid and Interface Science Communications, 2021 (43), 100452

# ГЕТЕРОФАЗНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЦИРКОНАТОВ И ГАФНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гречишников Н.В., Никишина Е.Е.

*РТУ МИРЭА ИТХТ им. М.В. Ломоносова  
nklgrchshnk@yandex.ru*

Для увеличения производительности и изоляции горячих частей газовых турбин и двигателей внутреннего сгорания применяются термобарьерные покрытия [1]. Цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов положительно зарекомендовали себя в этой области применения. Соединения с составом  $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$ ) демонстрируют хорошую фазовую стабильность, высокую температуру плавления, устойчивость к окислительным средам. Так же одним из основных технологических параметров, влияющих на механические свойства, является пористость покрытия, что в свою очередь зависит от дисперсности порошка цирконатов и гафнатов РЗМ [2].

Гетерофазный метод синтеза основан на сорбционных свойствах маловодного гидроксида циркония и гафния, который выступает в качестве сорбента, а в качестве сорбата используются ацетатные растворы редкоземельных металлов. Предварительно устанавливается оптимальное время контактирования, при котором происходит полное поглощение сорбентом катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , и содержание катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в ацетатном растворе для получения порошков с заданным стехиометрическим составом. После термической обработки ( $1000^\circ\text{C}$ ) продуктов сорбции были получены однофазные образцы с составом  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Гранулометрический анализ показал, что 99% от общего объема занимают частицы с размером в диапазоне от 1 до 4 мкм.

[1] Zhang J., Guo X., Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review – Surface and Coatings Technology, 2016

[2] Bansal N.P., Zhu D., Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings – Materials Science and Engineering, 2007

# ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНАТА ЛАНТАНА

[Гуськов А.В.](#), Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Хорошилов А.В.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.  
a.gus@igic.ras.ru

Гафнат лантана со структурного типа пирохлора - перспективный материал для термобарьерных покрытий газотурбинных установок. Целью работы являлись измерения теплоемкости и термического расширения гафната лантана.

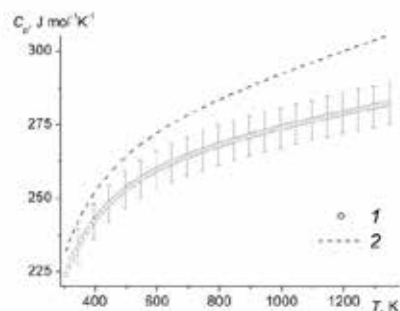


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости гафната лантана. 1- настоящая работа, 2- расчет по Нейману-Коппу из теплоемкости  $La_2O_3$  [1]

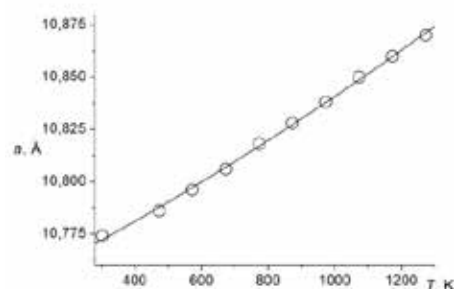


Рис. 2 Температурная зависимость термического расширения гафната лантана.

Гафнат лантана получали обратным осаждением гидроксидов с финальным отжигом при 1773 К (4 ч) для полного взаимодействия исходных компонентов и хорошей закристаллизованности образца [2]. Элементный анализ показал, что полученный образец имеет состав La : Hf = 50.06:49.93 %. Теплоемкость в интервале 310-1380 К измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 258.94 + 0.01885036T - 3820436.3/T^2, R = 0.9999 \quad (1)$$

Для сравнения на рис.1 приведена расчетная кривая теплоемкости по Нейману- Коппу из теплоемкостей простых оксидов  $La_2O_3$  и  $HfO_2$ , которая располагается выше доверительного интервала экспериментальных значений, и использование расчетных значений может привести к ошибочным результатам.

Термическое расширение изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 303-1273 К, полученная зависимость имеет квадратичный характер:

$$a(\text{Å}) = 10.7469 + 7.9785 \times 10^{-5}T + 1.4099 \times 10^{-8}T^2, R = 0,9986 \quad (2)$$

Полученные данные могут быть использованы для термодинамических расчетов фазовых равновесий с участием гафната лантана, определения его химической стойкости и разработки технологии синтеза и нанесения защитных покрытий.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

[1] Konings R.J.M., Beneš O., Kovacs A. et al. // J. Phys.Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. Art. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>

[2] Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. pp. 1017-1020. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070056>

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЁМКОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ $\text{MnO}_2$

Давыдов Д.А., Архипова Е.А., Столбов Д.Н., Иванов А.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
dmitrii.davydov@chemistry.msu.ru

Данная работа направлена на изучение влияния условий гидротермального синтеза на физико-химические и ёмкостные параметры  $\text{MnO}_2$ . Получение  $\text{MnO}_2$  проводили путём обработки в автоклаве свежеприготовленного гидроксида марганца (II), полученного взаимодействием водных растворов хлорида марганца и гидроксида натрия, перманганатом калия в течение 24 ч с варьированием температуры синтеза: 100°C ( $\text{MnO}_2$ -100), 120°C ( $\text{MnO}_2$ -120), 140°C ( $\text{MnO}_2$ -140) и 160°C ( $\text{MnO}_2$ -160). Состав полученных материалов установлен методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Наряду с линиями адсорбированного углерода, обзорные спектры РФЭС  $\text{MnO}_2$  характеризуются наличием высокоинтенсивных линий марганца и кислорода, а также содержат линии натрия и калия. Согласно РФА, образцы имеют структуру типа бирнессита, при этом изменение температуры не оказывает влияния на их фазовый состав. Методом низкотемпературной порометрии показано, что удельная площадь образцов, рассчитанная по методу BET, увеличивается в ряду 90 м<sup>2</sup>/г ( $\text{MnO}_2$ -100) < 100 м<sup>2</sup>/г ( $\text{MnO}_2$ -120) < 140 м<sup>2</sup>/г ( $\text{MnO}_2$ -160) < 150 м<sup>2</sup>/г ( $\text{MnO}_2$ -140). С целью определения ёмкостных характеристик полученные материалы испытаны в качестве электродных материалов в составе трёхэлектродной ячейки на основе водного раствора электролита 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Pt и Ag/AgCl использованы как противоэлектрод и электрод сравнения, соответственно. Расчёт удельной ёмкости проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряд-разряда (рис. 1).

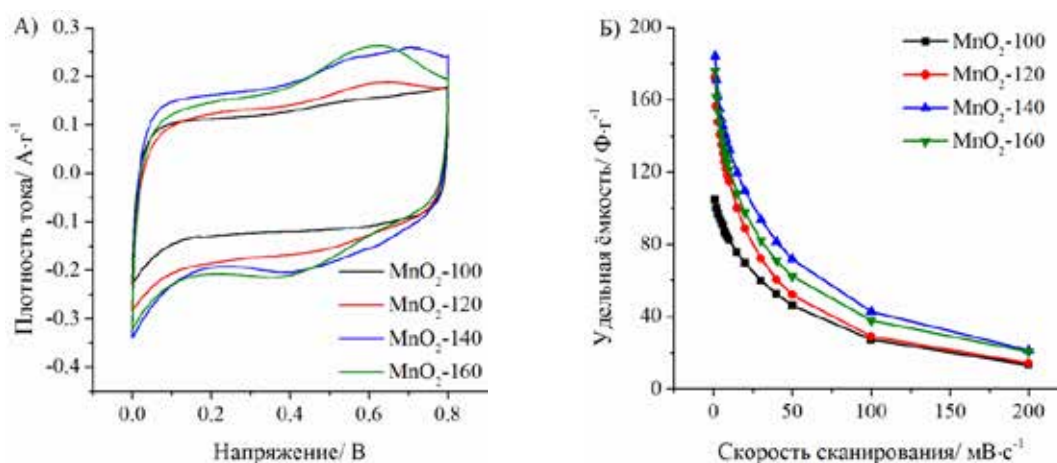


Рис. 1. Кривые ЦВА, зарегистрированные при скорости сканирования 1 мВ/с, (а) и зависимость удельной ёмкости от скорости зарядки (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023)

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Иони Ю.В.

*Лаборатория Химии обменных кластеров ИОНХ РАН*

*Acidladj@mail.ru*

Получение новых композитных наноматериалов находится в центре внимания научных исследований в последние несколько десятилетий. Такие композиты обычно объединяют характеристики двух или более разных компонентов для получения материалов с новыми и необычными свойствами. Среди таких материалов в настоящее время большой интерес вызывают углеродсодержащие наноматериалы, такие как графен и его производные [1]. Графен обладает уникальными свойствами: высокой теплопроводностью, высокими механическим сопротивлением и модулем упругости, большой площадью поверхности и другими. Графен и его производные формы, в частности, оксид графена и восстановленный оксид графена, находят разнообразное применение в микроэлектронных устройствах, сенсорах, катализе, хранении энергии, биологии и медицине.

Популярными матрицами для формирования композиционных графеновых материалов выделяются неорганические слоистые вещества: бентонит, каолин и другие [2]. Сочетание глинистых минералов и углеродсодержащих веществ приводит к получению функциональных материалов, с заданными свойствами, которые могут быть полезны, в свою очередь, при изготовлении фильтровальных мембран. В данной работе в качестве слоистого глинистого компонента был выбран монтмориллонит, который обладает отличной адсорбционной способностью, доступностью для интеркаляции, термической стабильностью. Совместив два слоистых вещества - графен и монтмориллонит, можно получить систему с интересными и необычными свойствами.

Для получения композитного материала использовали метод соосаждения дисперсной системы «оксид графена + монтмориллонит, из полученной системы очень медленно удаляли воду, чтобы получить ровные тонкие пленки, содержащие оба компонента. Оксид графена имеет кислородсодержащие группы, которые способствуют гидрофильному характеру и большой реакционной способности с различными веществами. Поэтому с оксидом графена гораздо более легко получить композит, а далее восстановить его до графена. Восстановление системы проводили в изопропанол в сверхкритических условиях. При помощи ИК- и КР спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного анализов показано, что происходит восстановление оксида графена в композите, при этом сохраняется фаза монтмориллонита в пленке.

[1] M. Coroş, F. Pogăcean, L. Măgeruşan, C. Socaci, S. Pruneanu, *Frontiers of Mater. Sci.*, 2019; doi:10.1007/s11706-019-0452-5.

[2] C. Simona, I. Raluca, R. Anita-Laura, S. Andrei, S. Raluca, T. Bogdan, E. Alexandrescu, C.-I. Spataru, R.C. Fierascu, D. Ion-Ebrasu, S. Preda, L.-I. Atanase, D. Dan, *Applied Clay Science*, 2017, 137, 135; doi: 10.1016/j.clay.2016.12.013.

# БИОКЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

**Каймонов М.Р.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1</sup>, Тихомирова И.Н.<sup>2</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>1</sup>, Селезнева И.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

<sup>3</sup> *Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Москва, Россия  
M.R.Kaimonov@yandex.ru*

Современные тенденции развития функциональных материалов медицинского назначения требуют разработки новых подходов к получению эффективных в применении и доступных биоматериалов. Материалы, полученные в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , известной благодаря работам Ларри Хенча, доказали свою высокую биоактивность и способность связываться не только с костной тканью, но и с мягкими тканями, в частности, биостекло торговой марки Bioglass 45S5. Несмотря на высокую биоактивность, биостекла обладают рядом недостатков, которые ограничивают области их применения. Разработка керамических материалов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  с сохранением биоактивности позволяет нивелировать большую их часть, что, в свою очередь, позволяет расширить границы применения. Разработка таких материалов требует свежих взглядов и подходов получения.

Целью данной работы являлось получение биосовместимого керамического материала в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия.

В работе были получены прекерамические полуфабрикаты в форме балочек из высококонцентрированных суспензий (ВКС), состоящих из связующего и наполнителя. Водный раствор силиката натрия (ВРСН) с силикатным модулем  $n(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 2.87$  использовался в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы, а также одного из прекурсора целевой керамической фазы. В качестве наполнителя выступали синтетические порошки ФК: гидроксипатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Ca/P=1.67), трикальцийфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Ca/P=1.5), пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Ca/P=1). Корректировку состава исходной порошковой смеси осуществляли, добавляя оксид кальция CaO и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Отверждение ВКС происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации ВРСН.

Керамические материалы после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  включали натрий кальциевый силикат  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и в небольшом количестве фазу  $\beta$ -ренанит  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ . Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  составила  $0.76 - 0.78 \text{ г/см}^3$ , а прочность на сжатие  $2.5 - 3.5 \text{ МПа}$ .

Таким образом, предложенный в настоящей работе подход на основе высококонцентрированных суспензий, включающих фосфаты кальция и водный раствор силиката натрия, позволяет получать пористые композиционные биосовместимые керамические материалы в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00550*

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

**Катаев В.С., Федотов М.А., Алпатов А.А.**

*Институт металлургии и материаловедения имени А.А.Байкова РАН, г.Москва  
fun.hekax3@gmail.com*

Лазерная абляция является физическим методом получения коллоидных растворов. В результате воздействия лазерного импульса с поверхностью облучаемой мишени происходит микровзрыв с образованием кратера на поверхности облучаемого образца и последующим выбросом наночастиц. Перспективность метода заключается в возможности синтеза химически чистых продуктов без примесей. Полученные коллоидные растворы могут быть использованы во многих областях, таких как медицина (использование коллоидного серебра, обладающего бактерицидными и дезинфицирующими свойствами) и сельское хозяйство (наночастицы оксидов металлов Fe, Co, Cu могут использоваться в качестве биоактивных добавок, улучшающих всхожесть семян и способствующих развитию корневой системы и стимуляцию прироста зеленой массы).

Схема используемой лазерной установки и схема реализации процесса лазерной абляции представлены на рисунке 1 и 2 соответственно.



*Рис. 1 – Экспериментальная установка при лазерной абляции*



*Рис. 2 – Реализация метода лазерной абляции для получения коллоидных растворов [1]*

На основе метода лазерной абляции были получены коллоидные растворы металлов Fe, Zn, Co, Mn, Ag, Cu. При исследовании гидрозолей были проанализированы значения дзета-потенциала, которые находились в диапазоне от 2 до 35 мВ, что свидетельствует о возможности седиментации частиц в коллоидном растворе. Распределение по размерам агрегатов частиц определялось методом электрофоретического рассеяния света, которое показало, что размеры составляют от 10 до 100 нм в случае стабильных растворов и более 1 мкм в результате седиментации. Был проведен рентгенофазовый анализ на основе, которого было определено, что в результате абляции в жидкости образуются оксиды металлов и получены микроснимки, показывающие морфологические особенности образовавшихся наночастиц и их кластеров.

[1] Г.Н. Макаров., Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии. Успехи физических наук, Том 183, №7, 2013.

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ И ПЕРОКСИДАЗОПОДОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НИТРИДОВ УГЛЕРОДА С ГЕПТАЗИНОВОЙ И ТРИАЗИНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Козлов Д.А.<sup>1,2</sup>, Артамонов К.А.<sup>2</sup>, Ревенко А.О.<sup>2</sup>, Гаршев А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов  
для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

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

kozlov@inorg.chem.msu.ru

Одним из актуальных направлений в гетерогенном фотокатализе является разработка материалов на основе графитоподобного нитрида углерода ( $g-C_3N_4$ ). За счет подходящей зонной структуры с высоким положением зон такие материалы перспективны для применения в реакциях восстановления, например в восстановлении  $CO_2$  до метана и метанола, образовании пероксида водорода. Несмотря на то, что реальный состав  $g-C_3N_4$  в значительной степени зависит от методов получения и, как правило, включает не полностью конденсированные полимерные цепи состава  $C_6N_9H_4$ , структура графитоподобного нитрида углерода состоит из гептазиновых фрагментов, тогда как при допировании катионами щелочных металлов возможна как стабилизация гептазиновой, так и триазиновой структуры.

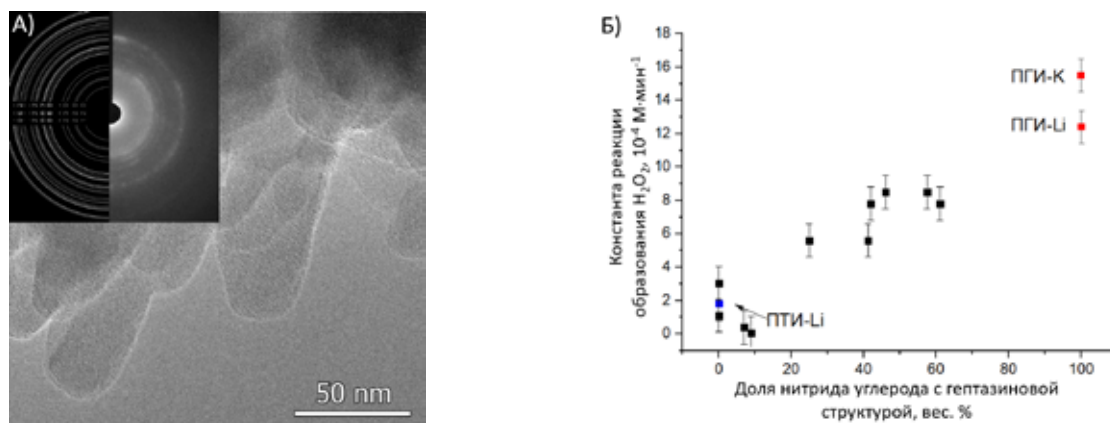


Рис. 1. А) ПЭМ Изображение образца однофазного полигептазинимида калия. Б) Зависимость константы образования пероксида водорода от доли нитрида углерода с гептазиновой структурой.

В представленной работе композиты ПГИ/ПТИ переменного фазового состава были получены в результате термолиза меламин в эвтектических расплава  $NaCl/LiCl$  и  $KCl/LiCl$  (микроструктура представлена на рис. 1А). Исследование фотокаталитической активности в реакции образования пероксида водорода показало, что увеличение доли ПГИ в составе композитов приводит к росту скорости генерации пероксида (рис. 1Б), а максимальные значения наблюдаются в случае однофазных ПГИ. При этом недопированный графитоподобный нитрид углерода демонстрирует заметно меньшую активность. Пероксидазоподобная активность материалов была охарактеризована по реакции окисления  $N,N$ -диэтил- $p$ -фенилендиамина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90333



# КРИСТАЛЛЫ ХЛОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ УФ-ДИАПАЗОНА

Коморников В.А., Сорокина Н.И., Гудыменко А.В., Тимаков И.С.,  
Сорокин Т.А., Матвеева Д.С.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
v.a.kom@mail.ru

Ключевым элементом технических решений для монофотонных датчиков и гиперспектрометров является высокоэффективный оптический фильтр. Именно эффективность фильтрации оптических излучений определяет важнейшие характеристики этих приборов, такие, как чувствительность, селективность, быстродействие и временное разрешение.

Для солнечно-слепого (УФ-С и УФ-В) диапазона сегодня успешно применяются никелевые и кобальтовые соли Туттона и гексагидрат сульфата никеля [1], что обусловлено наличием в структурах этих кристаллов комплексных гексааквакатионов. При этом существует определенная потребность в кристаллах, чей спектр пропускания лежит в УФ-А и на границе УФ и видимой части спектра.

Для расширения сферы применения оптических кристаллов в фотонике необходимо исследовать возможности управляемого смещения полосы пропускания кристалла в ту или иную часть спектра. Наиболее действенным способом такого управления спектральными характеристиками является изменение ближнего координационного окружения атома переходного металла в составе кристалла. Перспективными объектами исследований в этом направлении являются кристаллы хлоридов переходных элементов, прежде всего Ni, Co и Cu.

При этом, невзирая на наличие информации о структурах этих соединений, методик и подходов к контролируемому получению технически значимых кристаллов этих соединений из растворов на сегодня не описано. Отсутствуют в литературе и данные об оптических спектрах упомянутых соединений.

В работе изложены результаты исследований, направленных на поиск новых сложных хлоридов переходных элементов, изучение их оптических спектров пропускания, определение закономерностей роста кристаллов и определение оптимальных подходов к выращиванию технически значимых кристаллов. Результатом данных исследований стали впервые полученные структуры и оптические спектры кристаллов  $\text{Rb}_2\text{NiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; условия выращивания и спектры пропускания кристалла  $\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; условия выращивания и оптические спектры кристаллов  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  и  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и других.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ.*

[1] Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // Успехи химии – 2016. Т. 85, №6. С. – 585-609.

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЯМОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗА ОТХОДОВ САМАРИЙ-КОБАЛЬТОВЫХ МАГНИТОВ

Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б.

*Центр коллективного пользования физическими методами  
исследования веществ и материалов ИОНХ РАН  
natalya.korotkova.95@mail.ru*

Магниты на основе редкоземельных металлов (РЗМ) являются одними из самых востребованных во многих сферах производства, включая оборонную и автомобильную промышленность. Широкая область применения постоянных магнитов и их высокий промышленный оборот создали предпосылки к возникновению проблемы рентабельной переработки их отходов [1]. Выбор эффективного способа переработки РЗМ-содержащих отходов для извлечения ценных компонентов во многом зависит от данных аналитического контроля. Среди РЗМ-магнитов, сплавы на основе SmCo являются вторыми по распространенности классом постоянных магнитов. Отходы магнитных материалов на основе Sm и Co, содержат в качестве основных компонентов Sm и Co, а также Fe, редкие металлы (Zr, Nb, Hf, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb и Lu) и цветные металлы (Mg, Mn, Al, Ti, Cr, Ni и Cu). Диапазон концентраций элементов может варьироваться в диапазонах  $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-1}$  % масс. для примесей и 30-60 % масс. для основных компонентов. Следовательно, существует потребность в разработке многоэлементного и высокочувствительного аналитического метода для химического анализа SmCo магнитов. Одним из таких методов является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) [2].

В ходе исследования разработана методика прямого определения Al, Mg, Ti, Cr, Mn, Nb, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Hf, Ni, Cu, Fe, ZrSm и Co методом ИСП-АЭС в отходах SmCo магнитов. Оценено влияние матричных компонентов на все определяемые элементы. С целью минимизации матричного эффекта исследовано влияние рабочих параметров (мощности и скорости распылительного потока) с использованием двух режимов наблюдения плазмы (аксиального и радиального). Аналитические возможности были оценены с помощью метода введено-найденно, анализа стандартных образцов и сравнением с результатами, полученными методом масс спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2020-782).*

[1] Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A., Actual Trends in the Application of Rare-Earth Metals and Their Compounds in the Production of Magnetic and Luminescent Materials: A Review. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2021. Vol. 62. No. 1. P. 10-31. <https://doi.org/10.3103/S1067821221010041>.

[2] V. Balaram. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. // Geoscience Frontiers. 2019. Vol. 10. P. 1286-1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

# ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК $Y_2O_3$ И $MnO$ , НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, РАЗРЕШЕНИЕ ПРИ 3Д ПЕЧАТИ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-ZrO_2$

Котельников Н.Л., Голдберг М.А

*Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук  
n.l.kotelnikov@ya.ru*

Актуальной проблемой на сегодняшний день в области развития технологий машиностроения является разработка керамических композиционных материалов, обладающих высокой твердостью, химической инертностью, способных выдерживать длительное воздействие агрессивных сред, высокого давления и температур, с повышенной стойкостью к хрупкому разрушению и трещиностойкостью. Композиты системы диоксид циркония – оксид алюминия обладают уникальным комплексом свойств, высокая прочность на изгиб и трещиностойкость диоксида циркония в сочетании с химической инертностью и твердостью оксида алюминия делают их широко востребованными конструкционными и функциональными материалами [1-2].

В работе изучено использование добавок, позволяющих понизить температуру спекания керамики. Для получения изделий сложной формы может быть применена технология трехмерной печати с помощью цифровой обработки света (Digitallightprinting, DLP), обеспечивающая достижение высокого разрешения при изготовлении напечатанных изделий. При этом, спекание таких изделий связано со значительными сложностями, вызванными необходимостью удаления фотополимера и применения высоких температур, длительные выдержки, что может приводить в том числе к появлению значительного количества нежелательной моноклинной модификации  $ZrO_2$ . В работе было исследовано влияние концентрации  $Y_2O_3$ , а также добавок оксидов хрома и марганца на фазовый состав, разрешение при печати и спекание керамики на основе  $Al_2O_3$ , содержащих 20 мас.%  $ZrO_2$  ( $Al_8Z_2$ ).

Проведено исследование влияния свойств композиционных порошков - морфологии, дисперсности, состава, их возможной грануляции для контроля морфологии на седиментационную устойчивость суспензии фотополимера, ее вязкость, разрешение при трехмерной печати и на глубину засвета в зависимости от вводимой добавки. Проанализировано влияние добавок на спекание и свойства получаемых изделий - фазовый состав, микроструктуру, механические свойства и биосовместимость керамики.

[1] Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2008 - С.94-99.

[2] T. O. Obolkina, M. A. Goldberg, V. V. Smirnova, S. V. Smirnov, D. D. Titov, A. A. Konovalov, E. A. Kudryavtsev, O. S. Antonova, S. M. Barinov, V. S. Komlev. Increasing the Sintering Rate and Strength of  $ZrO_2-Al_2O_3$  Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // Inorganic Materials, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 182–189

# МАГНИТОРАЗБАВЛЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ $\text{SiO}_2$ , ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ КОБАЛЬТА

**Котцов С.Ю.<sup>1,2</sup>, Кискин М.А.<sup>2</sup>, Ефимов Н.Н.<sup>2</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
*sergey12-17@yandex.ru*

Материалы со свойствами молекулярных магнетиков представляют высокий интерес из-за возможности создания на их основе ячеек памяти сверхмалого (вплоть до 1 молекулы) размера и применения их в квантовых компьютерах. Существенной их проблемой, однако, является возможность релаксации намагниченности по обменному механизму между соседними парамагнитными ионами, что ведет к понижению барьера и времени магнитной релаксации молекулярного магнетика. Вероятность релаксации намагниченности по обменному механизму можно снизить путем магнитного разбавления парамагнитных ионов в твердых матрицах. Благодаря своей высоким пористости, удельной поверхности и объёму пор, аэрогели на основе диоксида кремния являются хорошим кандидатом на роль таких матриц. Однако ранее аэрогели не были использованы для получения материалов со свойствами молекулярных магнетиков.

Таким образом, целью данной работы являлась демонстрация эффекта магнитного разбавления ионов кобальта, хемосорбированных в матрице аэрогелей  $\text{SiO}_2$  модифицированных N-3-(триметоксисилилпропил)этилендиамином (EDTMS).

Для синтеза аэрогелей со свойствами молекулярных магнетиков использовали золь-гель метод: спиртовой золь метилтриметоксисилана был гелирован введением EDTMS: 0-15 мольн. % к количеству  $\text{SiO}_2$  прекурсоров. Полученный лиогель был модифицирован  $\text{Co(II)}$  путем вымачивания в изопропанольном (ИПС) растворе  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с последующей промывкой гелей чистым ИПС 4 раза. Аэрогели были получены путём сушки в лиогелей в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{кр}} = 31.8^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} = 72.8$  Бар) при  $50^\circ\text{C}$  и 150 Бар.

В ходе сорбции кобальта лиогели приобретали фиолетовую окраску, причем количество кобальта сразу после сорбции и после окончания промывки ИПС увеличивалось с долей EDTMS в лиогеле. Полученные аэрогели также были окрашены, причем концентрация кобальта линейно зависела от доли EDTMS в аэрогеле, изменяясь от 2 до 332 мМ по данным РСМА т.е. варьирование доли ep-групп в матрице аэрогелей позволяло с легкостью управлять концентрацией кобальта. По данным УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения координация кобальта в матрице полученных аэрогелей, модифицированных EDTMS, близка к модельному координационному соединению  $[\text{Co(en)(MeCN)}](\text{NO}_3)_2$ . По данным картирования РСМА и РЭМ в режиме обратно рассеянных электронов, кобальт был однородно распределен по поверхности аэрогелей. Модификация аэрогелей кобальтом приводила к существенному изменению их микроструктуры с волокнистой на хлопьеобразную, при этом объемная пористость образцов возрастала с 41-66% до 70-78%, а удельная поверхность образцов с 60-524 до 168-585  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Путем варьирования доли ep-групп на поверхности аэрогелей удалось осуществить разбавление кобальта в 3-38 л/моль, что приводило к росту барьера магнитной релаксации в полученных материалах со свойствами молекулярных магнетиков с 4 до 16К при величине времени наискорейшей магнитной релаксации  $1-4.2 \cdot 10^{-6}$  с.

# РАЗРАБОТКА ВЫСОКОАДГЕЗИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО КОСТНОГО ИМПЛАТАТА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСТЕОГЕНЕЗА

[Котьяков А.А.](#)

Лаборатория керамических композиционных материалов (№20) ИМЕТ РАН  
a.kotyakov@mail.ru

Биомиметические стратегии модификации поверхности металлических и керамических имплантатов являются многообещающими подходами нанесения покрытий из фосфатов кальция в физиологических условиях (температура, pH) и все чаще становятся объектами множества исследований. Достоинство биомиметических методов нанесения покрытий заключается в том, что остеоиндуктивность может быть улучшена путем совместного осаждения с остеогенным агентом, биологическая активность которого может быть сохранена путем включения в кристаллическую решетку биомиметического покрытия или адсорбции на его поверхности [1]. Метод биомиметического осаждения происходит сам по себе и не требует для процесса какого-либо восстановителя, считается экологически чистым и недорогим. Кроме того, покрытия могут быть нанесены на изделия сложной формы и/или микропористые имплантаты [2].

В работе предложен биомиметический способ формирования покрытий из октакальцийфосфата (ОКФ,  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Данное исследование направлено на получение покрытий из буферных растворов методом направленной перекристаллизации через промежуточную фазу дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

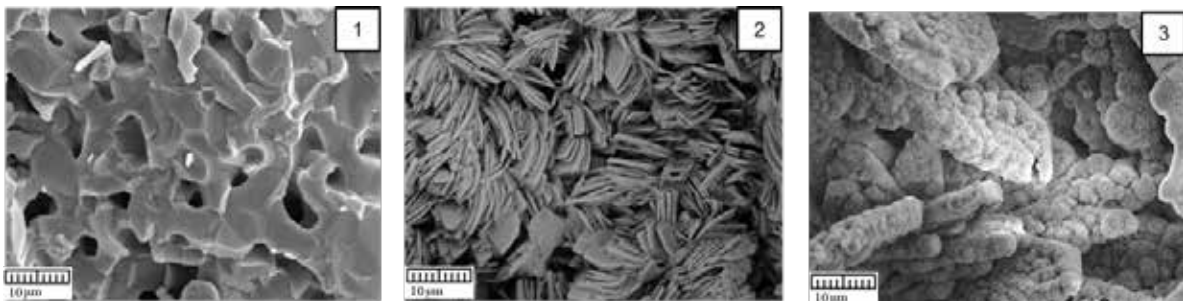


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности  $\beta$ -ТКФ керамики:  
1) исходная поверхность, 2) покрытие ДКФД, 3) покрытие ОКФ

На рис.1 показаны микрофотографии поверхности  $\beta$ -ТКФ керамики на различных стадиях модификации. Сформированное покрытие ДКФД имеет пластинчатую форму и образовано послойно из предпочтительно ориентированных листов со средним размером  $50 \times 20 \pm 5$  мкм и толщиной около  $2 \pm 1$  мкм. Далее, согласно результатам РФА исследования, после перекристаллизации фазовый состав покрытия 100% ОКФ. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что данный подход формирования покрытий из низкотемпературных фосфатов кальция является возможным и обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным методом биомиметического осаждения.

Автор выражает благодарность за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН:  
чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Федотову А.А.  
Работа выполнена при поддержке конкурса УМНИК-20 Договор 16374ГУ/2021

[1] H. B. Wen, J. R. de Wijn, C. A. van Blitterswijk, and K. de Groot, "Incorporation of bovine serum albumin in calcium phosphate coating on titanium," *J. Biomed. Mater. Res.*, 46 (1999), pp. 245-52.

[2] Sharifi E., et al. Preparation of a biomimetic composite scaffold from gelatin/collagen and bioactive glass fibers for bone tissue engineering *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 59 (2016), pp. 533-541

# ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ПРАЗЕОДИМА КАДМИЕМ В СТРУКТУРЕ $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

**Крапивин Д.В., Чебышев К.А., Пасечник Л.В.**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк  
Chebyshev.konst@mail.ru

Флюоритоподобный молибдат празеодима  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  привлекает внимание как перспективный электродный материал для среднетемпературных топливных элементов [1]. Для снижения поляризационных потерь предложена его композиция с оксидом празеодима, который увеличивает электронную проводимость материала. Также улучшение проводящих свойств возможно путем изоморфных гетеровалентных замещений в исходном молибдате празеодима. В настоящей работе исследовано замещение празеодима на кадмий в соединении  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .

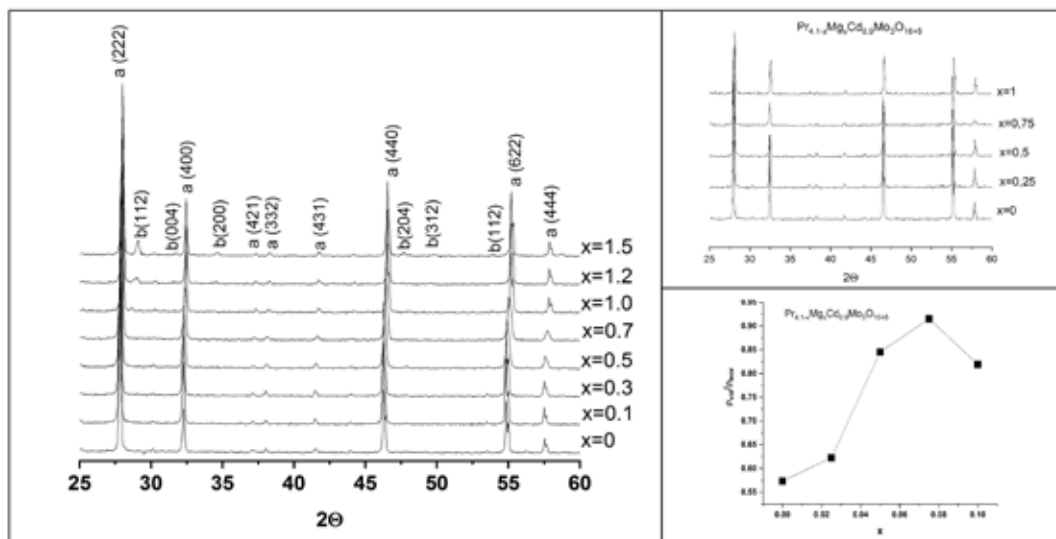


Рис. 1. Диффрактограммы систем  $\text{Pr}_{5-x}\text{Cd}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (а),  $\text{Pr}_{4.1-x}\text{Mg}_x\text{Cd}_{0.9}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (б) и зависимость относительной плотности образцов  $\text{Pr}_{4.1-x}\text{Mg}_x\text{Cd}_{0.9}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (в)

Образцы системы  $\text{Pr}_{5-x}\text{Cd}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  синтезированы твердофазным методом из оксидов металлов при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Методом рентгенофазового анализа показано, что предел замещения празеодима кадмием в данных условиях составляет  $x = 0,97$ , однако, модифицированные образцы характеризуются слабой спекаемостью, что затрудняет получение результатов измерений электрофизических свойств. Ранее предприняты попытки улучшить спекаемость в подобных системах путем введения оксида свинца [2]. В настоящей работе для улучшения качества керамики проводилось дополнительное замещение празеодима магнием в твердом растворе состава  $\text{Pr}_{4.1-x}\text{Mg}_x\text{Cd}_{0.9}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  ( $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ ). Показано, что дополнительное введение магния не приводит к появлению новых фаз и позволяет значительно улучшить плотность получаемой керамики.

[1] Istomin S. Y.  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ : A New Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells / S. Y. Istomin, A. I. Kotova, N. V. Lyskov, et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 63. – P. 1291–1296.

[2] Ge γman E.I., Chebyshev K.A., Ardanova L.I., Pasechnik L.V. Synthesis, Srtucture Refinement and Conductivity of  $\text{Ln}_2\text{Cd}_x\text{MoO}_{6-x/2}$ . // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 45–50. Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.230.45

# СИНТЕЗ $\text{TiO}_2$ , ЛЕГИРОВАННОГО $\text{Cr(III)}$ , РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ В ПЛАМЕНИ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Куранов Д.Ю., Кривецкий В.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
kuranov.mitya@mail.ru

Полупроводниковые газовые сенсоры характеризуются широким концентрационным диапазоном работы, что позволяет эффективно детектировать газы-загрязнители в низких концентрациях. Работа посвящена исследованию газовой чувствительности нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  с высоким содержанием  $\text{Cr(III)}$  в качестве легирующей добавки. Материал получен методом распылительного пиролиза в пламени, обеспечивающим высокую дисперсность, гомогенность распределения примеси и контроль её содержания. Характеристики синтезированных материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , содержащих 0, 10, 20 и 40%  $\text{Cr}$  представлены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики материалов

Материал	$\chi_{\text{XRF}}(\text{Cr})$ , mol%	Фазовый состав (анатаз/рутил)	$d_{\text{XRD}}$ , нм	a=b, Å (an, rut)	c, Å (an, rut)	$S_{\text{y0}}$ , м <sup>2</sup> /г
$\text{TiO}_2\text{-Cr0\%}$	0	6.81	22 / 23	3.7741 / 4.5810	9.4888 / 2.9495	34
$\text{TiO}_2\text{-Cr10\%}$	13	0.48	22 / 17	3.7767 / 4.5919	9.4928 / 2.9502	49
$\text{TiO}_2\text{-Cr20\%}$	23	0.02	18 / 14	- / 4.5970	- / 2.9522	50
$\text{TiO}_2\text{-Cr40\%}$	37	0	0 / 11	- / 4.5977	- / 2.9522	66

Материалы содержат фазу анатаза, содержание которой уменьшается с увеличением содержания хрома, фазу рутила  $\text{TiO}_2$ . Дифрактограммы  $\text{TiO}_2\text{-Cr40\%}$  также содержат линии, относящиеся к иной фазе, предположительно – титанату хрома. Параметры элементарной ячейки при легировании растут, поскольку  $r_i(\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+})=0.615 \text{ \AA} > r_i(\text{Ti}_{\text{VI}}^{4+})=0.605 \text{ \AA}$ , а также значительно падает электрическое сопротивление материалов – с  $10^{10}$  для  $\text{TiO}_2$  до  $10^7$  для  $\text{TiO}_2\text{-Cr40\%}$  (при рабочей температуре 250°C).

На основе материалов были созданы сенсоры и проведены измерения на газы-восстановители при отн.вл.= 0, 25, 50 и 90%. Наибольший сигнал зарегистрирован на ацетон и метанол (рис. 1а,б). Легированные материалы демонстрировали р-тип проводимости, в отличие от чистого  $\text{TiO}_2$ , высокое сопротивление которого усложняло расчет сенсорного отклика. При анализе концентрационных зависимостей (рис. 1в,г) установлено, что датчики, чувствительным материалом которых являются легированные материалы, достоверно определяют концентрации ниже ПДК<sub>р.з.</sub> даже при отн.вл. = 90%.

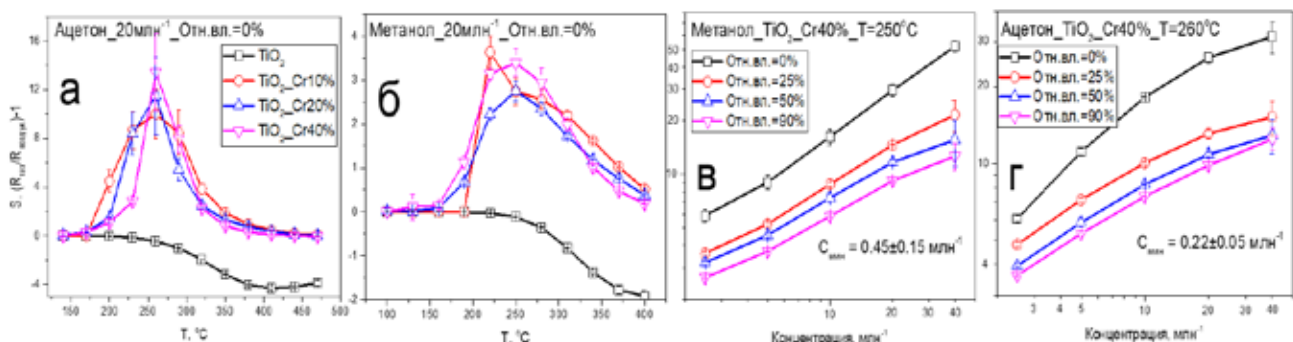


Рис. 1. Температурные (а, б) и концентрационные зависимости (в, г) сенсорного отклика материалов на газы-восстановители

# АТОМНО-ТОНКИЕ КОЛЛОИДНЫЕ НАНОЛИСТЫ CdSe: РОСТ СВЕРНУТЫХ СТРУКТУР И КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ, ВЫЗВАННЫЙ ОБМЕНОМ ЛИГАНДОВ

[Куртина Д.А.](#)

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

*kurtinadaria@gmail.com*

Коллоидные двумерные наночастицы халькогенидов кадмия привлекают большое внимание из-за квантово-размерных эффектов, характерных для эпитаксиальных квантовых ям. Им свойственны рекордно узкие полосы поглощения и люминесценции, что делает их привлекательными для лазерных сред, фотокатализа, оптоэлектроники и т.п.

В настоящей работе была разработана методика синтеза атомно-тонких наночастиц (нанолистов) CdSe толщиной менее 1 нм и с протяженными латеральными размерами до 500 нм, проведен обмен лигандов X-типа на их поверхности и проанализировано влияние хиральных лигандов на кристаллическую структуру и оптические свойства полученных образцов.

Синтез наночастиц CdSe с толщиной 2.5 монослоя был проведен коллоидным методом в системе октаэцетат – ацетат кадмия – олеиновая кислота [1, 2]. Используя метод роста на затравках, удалось увеличить латеральные размеры нанолистов до 500 нм, что привело к образованию многостенных свернутых наноструктур. Обмен лиганда нативной олеиновой кислоты, присоединенной к обогащенным Cd (001) плоскостям, с хиральным N-ацетилцистеином сохраняет свернутую морфологию наночастиц. При переходе от ахирального лиганда к хиральному была обнаружена переориентация с направления сворачивания [110] на [100]. При изменении лиганда и, как следствие, толщины наночастиц, экситонные полосы в спектрах поглощения уширяются и синхронно сдвигаются в длинноволновую область, сохраняя при этом первоначальную электронную структуру. Для анализа влияния хиральных лигандов также использовался метод спектроскопии кругового дихроизма. В случае обмена лигандами с хиральным N-ацетил-l- или d-цистеином было обнаружено возникновение оптически активных экситонных переходов с коэффициентом диссимметрии (g) до  $3 \times 10^{-3}$ , что является рекордным значением для полупроводников A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. Сильный круговой дихроизм при гибридизации с хиральными молекулами, обнаруженный для коллоидных наночастиц CdSe, делает эти системы интересными для возможного применения в оптоэлектронике с поддержкой поляризации, в то время как разработанная методика синтеза самой тонкой популяции обогащает известные методы синтеза популяций нанопластинок CdSe.

[1] Kurtina D.A., Garshev A.V., Vasil'eva I.S., Shubin V.V., Gaskov A.M., Vasiliev R.B. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange. // Chemistry of Materials, 2019, 31 (11), pp 9652-9663.

[2] Куртина Д.А., Козина Л.Д., Гаршев А.В., Васильев Р.Б. Атомно-тонкие коллоидные нанолисты CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства. // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований, 2019, Т. 103, № 3, с. 26-34.



# ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

**Мастрюков М.В.**

*Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова  
volkodav007@yandex.ru*

Физико-химические свойства соединений со структурой перовскита изучались в течение десятилетий, но только в 2009 году они были впервые использованы для фотовольтаики. Иодид метиламмония свинца ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  или  $\text{MAPbI}_3$ ) и бромид метиламмония свинца ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  или  $\text{MAPbBr}_3$ ) впервые были описаны в 1978 г. [1], однако в качестве поглотителя света в солнечных элементах, сенсибилизированных красителем, были использованы лишь в 2009 году, достигнув эффективности преобразования энергии более 3% [2]. С тех пор популярность недавно возникшей области перовскитной фотовольтаики резко возросла, став самой быстро развивающейся областью исследований солнечной энергетики с рекордным значением КПД = 25,7%.

Эффективность перовскитных солнечных элементов (СЭ) зависит от ряда факторов таких, как архитектура СЭ, толщина слоя оксида титана  $\text{TiO}_2$ , температура выдержки подложек, материал дырочных транспортных слоев, и органические растворители [3-4]. Чистота компонентов для синтеза соединений со структурой перовскита играет важную роль в солнечной энергетике, однако проблема получения высокочистых исходных веществ остается недостаточно изученной.

Пленки со структурой перовскита  $\text{CsSnI}_3$  синтезированы с использованием  $\text{SnI}_2$  чистотой 99% и 99,999%, полученного нами ранее. Спектры люминесценции зарегистрированы в диапазоне от 600 до 850 нм, спектры диффузного отражения образцов записаны на спектрофотометре в УФ и видимой областях. Были впервые собраны полностью неорганические ячейки со структурой стекло/FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CsSnI}_3$ / $\text{MoO}_3$ /Au, в которых оксид молибдена используется в качестве дырочного транспортного слоя. Показано, что образцы, синтезированные на основе  $\text{SnI}_2$  ос.ч., имеют больший коэффициент поглощения, а интенсивность люминесценции при одинаковом возбуждении (520 нм) меньше, чем у пленки  $\text{CsSnI}_3$  на основе  $\text{SnI}_2$  чистотой 99%. Ширина запрещенной зоны (1,47 эВ) была получена из спектров диффузного отражения пленок с использованием преобразования Кубелки–Мунка. Использование компонентов особой чистоты в полученных нами перовскитных СЭ позволяет увеличить их эффективность на 21% по сравнению с КПД солнечного элемента из неочищенных (99% чистоты) прекурсоров.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90217*

[1] Weber D.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , ein Pb (II)-system mit kubischer perowskit struktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , a Pb (II)-system with cubic perovskite structure //Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1978. V. 33. T. 12. P. 1443-1445.

[2] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells //J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131.№. 17. P. 6050-6051.

[3] Marshall K. P., Walker M., Walton R. I., Hatton R. A. Elucidating the role of the hole-extracting electrode on the stability and efficiency of inverted  $\text{CsSnI}_3/\text{C60}$  perovskite photovoltaics //J. Mater. Chem. 2017. V. 5. T. 41. P. 21836-21845.

[4] Shin I., Seo H., Son M. K., Kim J. K., Prabakar K., Kim H. J. Analysis of  $\text{TiO}_2$  thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy //Current Applied Physics. 2010. V. 10. T. 3. P. S422-S424.

# КЕРАМИЧЕСКИЕ РЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Мурашко А.М.<sup>1</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова

atur2908@gmail.com

Биорезорбируемые материалы являются наиболее перспективными материалами для замещения повреждённых участков костной ткани. Пирофосфат кальция относится к таким материалам, поскольку он обладает хорошей биосовместимостью, биоактивностью и оптимальной скоростью биорезорбции. Также имплантат должен обладать системой макропор, способствующих прорастанию костной ткани и диффузии межтканевой жидкости. В рамках данной работы для получения пористых материалов используется метод стереолитографической 3D-печати, так как традиционные методы не позволяют контролировать конечную структуру материала.

В работе [1] было установлено, что получение пирофосфатной керамики с использованием натрий-содержащей спекающей добавки при низких температурах сопряжено с вероятностью присутствия в материале остаточного углерода, потенциально проявляющего цитотоксическое воздействие на клетки организма. В результате было предложено использовать другой состав, в котором отсутствует натрий-содержащая фаза, для формирования керамики при более высокой температуре (1000°C), при которой происходит выгорание остаточного углерода.

Плотная керамика была изготовлена путем формования пасты, полученной в результате совместного помола гидроксиапатита и монокальциевого фосфата под слоем ацетона, с последующим жидкофазным спеканием при 1000°C. Макропористую керамику изготавливали методом стереолитографической печати фоточувствительной суспензии, состоящей из порошковой смеси, коммерчески доступного полимера и ПАВ (DISPERBYK-111) в массовом соотношении 53/45.5/1.5 соответственно. С помощью уравнения Джейкобса предварительно проводили аппроксимацию зависимости глубины полимеризации от дозы облучения. В результате печати были изготовлены структуры Кельвина с заданной 70% пористостью, которые подвергались дальнейшей термообработке в соответствии с режимом, выбранным по дифференциальной кривой термического анализа.

Получена плотная пирофосфатная керамика с прочностью при сжатии 154±17 МПа, модулем Юнга 8.5±2 ГПа, что соответствует значениям природной костной ткани. Пористость 3D-структур составила около 76%, что выше значения заданной пористости (70%), и связано с удалением полимерной составляющей напечатанных материалов. РН водного раствора в контакте с изготовленной пирофосфатной керамикой находится в диапазоне 6.1 – 6.2, что является приемлемым для биомедицинского применения материала.

[1] Filippov, Y. Y., Murashko, A. M., Evdokimov, P. V., Safronova, T. V., & Putlayev, V. I. (2021). Stereolithography 3D printed calcium pyrophosphate macroporous ceramics for bone grafting. *Open Ceramics*, 8, 100185.

# НАНОКОМПОЗИТЫ ZnO/Pt С ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ К NH<sub>3</sub>

**Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.**

*Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия  
il.nagornov.chem@gmail.com*

В связи с актуальной проблемой интенсивного загрязнения атмосферы особое внимание уделяется разработке эффективных и недорогих систем для обнаружения и количественного определения опасных газов. В настоящее время стандартные средства измерения загрязнения воздуха по-прежнему основаны на медленных и дорогостоящих аналитических методах, включая газовую хроматографию и оптическую спектроскопию. Среди других потенциальных технологий датчиков газа хеморезистивные датчики газа продемонстрировали значительные перспективы [1,2]. Эти датчики функционируют за счет изменения их электрического сопротивления при химических реакциях и/или адсорбции между молекулами целевого газа и полупроводниковым оксидом металла (SMO).

Среди различных SMO, исследованных на сегодняшний день, ZnO является наиболее часто используемым полупроводниковым материалом n-типа для обнаружения газов благодаря его высокой химической стабильности в широком диапазоне температур и особенностям кристаллической упаковки, что обеспечивает превосходную способность обнаружения различных загрязняющих/опасных газов. Среди таких газов аммиак является высокотоксичным и сопровождает большинство промышленных предприятий. При вдыхании в течение длительного периода он может вызвать серьезные респираторные заболевания и даже привести к смерти, а также к выходу из строя открытых участков оборудования в следствии коррозии.

Целью данной работы является разработка методов синтеза наноконпозитов состава ZnO-xPt (x = 0.5, 1, 2, 3 мол.%) и установление закономерностей, связывающих сенсорные характеристики с элементными и фазовым составом, дисперсностью и микроструктурой синтезированных рецепторных материалов.

Для достижения поставленной цели путём термической обработки раствора прекурсора гидрата ацетилацетоната цинка  $[Zn(H_2O)_2(O_2C_5H_7)_2]$  в *n*-бутаноле получен нанокристаллический оксид цинка [3]. Декорирование полученных наночастиц ZnO осуществляли в среде этиленгликоля, в качестве источника платины использовали гексахлороплатинат водорода  $H_2[PtCl_6]$ . Полученные наноконпозиты состава ZnO/xPt (x= 0.5, 1, 2, 3 мол. %) использованы для микроэкструзионной печати плёнок на специальных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt датчиках. Синтезированные порошки охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа (РФА, РЭМ, ПЭМ, XPS). Показано, что полученные порошки состоят из соцветий гексагонального оксида цинка (152-185 нм), собранных из стержней (53-78 нм), а наночастицы платины размером 2-5 нм находятся на их поверхности. С помощью XPS обнаружено, что платина находится частично в окисленном состоянии (в виде PtO и PtO<sub>2</sub>). Для полученных плёнок ZnO/Pt комплексно изучены хеморезистивные газочувствительные свойства (рис. 1) к CO, H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> при УФ-облучении и рабочей температуре 150°C. Показано, что при увеличении содержания платины наблюдается существенное увеличение отклика ( $R_{air}/R$ ) на аммиак: с 34.9 до 49.4 на 100 ppm NH<sub>3</sub>.

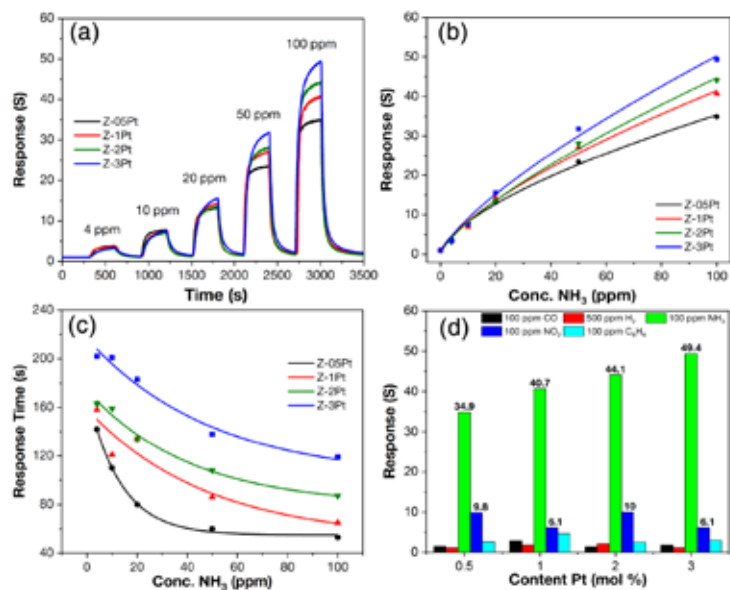


Рис. 1 Газочувствительные данные покрытий ZnO/Pt: зависимость отклика (a-b) и времени отклика (a-b) от концентрации (4-100 ppm) NH<sub>3</sub>, а также диаграмма селективности с указанием величин откликов на NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> (d) при температуре 150°C и дополнительном УФ-облучении

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-73-00309 (<https://www.rscf.ru/project/20-73-00309/>).

Исследования микроструктуры образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

- [1] Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Mater Sci Eng B* 139, 1–23 (2007).  
 [2] Lee, J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. *Sensor Actuat B-Chem.* 140, 319–336 (2009).  
 [3] Simonenko E.P., et al. Nanocrystalline ZnO Obtained by the Thermal Decomposition of [Zn(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] in 1-Butanol: Synthesis and Testing as a Sensing Material. *Russ. J. Inorg. Chem.* 63 (11), 1519–1528 (2018).

# ГАЗОВЫЕ ДОЗИМЕТРЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА NO/NO<sub>2</sub>

[Насриддинов А.Ф.](#)<sup>1,2</sup>, Румянцева М.Н.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
[a.f.nasriddinov@gmail.com](mailto:a.f.nasriddinov@gmail.com)

NO и NO<sub>2</sub> выделяются в окружающую среду в результате различных процессов, в том числе имеющих антропогенный характер. Потребность в мониторинге качества окружающего воздуха и контроль над состоянием здоровья человека требует разработки сенсорных систем, способных обнаруживать NO и NO<sub>2</sub> при низких концентрациях и в условиях переменной влажности. Решением этой проблемы может стать новый перспективный подход - резистивный газовый сенсор дозиметрического типа. Принцип его действия основан на постепенной и избирательной адсорбции молекул анализируемого газа, что приводит к насыщению поверхности чувствительного слоя и изменению проводимости. Регенерация поверхности путем фотоактивации обеспечивает фотодесорбцию адсорбированных молекул и продуктов реакции и требует меньших затрат энергии по сравнению с термическим нагревом.

В настоящей работе в качестве чувствительного материала использованы органо-неорганические гибридные материалы на основе нанокристаллического оксида индия и гетероциклического комплекса рутения (II). In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был получен методом химического осаждения с последующим отжигом при различных температурах (T=300, 500, 700 °C) с целью исследования влияния микроструктуры оксида индия на сенсорные характеристики гибридных материалов и на кинетику роста и спада фотопроводимости. Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученные материалы являются однофазными с кубической структурой биксбиита (ICDD 6-416). Модификация поверхности In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> комплексом Ru(II) привела к смещению диапазона оптической чувствительности гибридов в длинноволновую область, что позволило использовать маломощный светодиод ( $\lambda_{\text{max}} = 470$  нм) для процесса регенерации. Сенсорные свойства были исследованы по отношению к NO и NO<sub>2</sub> при комнатной температуре. Дозы NO и NO<sub>2</sub> рассчитывали путем интегрирования выходных данных, поскольку сенсорный отклик прямо пропорционален концентрации газа и времени воздействия. Концентрации NO и NO<sub>2</sub> в газовой фазе проверяли в газовом потоке, выходящем из измерительной ячейки, с помощью газоанализатора Teledyne API 500 NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>. Обнаружено, что в потоке воздуха оксиды азота десорбируются с поверхности In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером кристаллитов 24 – 28 нм, что ограничивает их применение в качестве дозиметров. Гибриды на основе нанокристаллической матрицы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним размером кристаллитов 13 ± 2 нм и удельной поверхностью 72 ± 3 м<sup>2</sup>/г показали наибольшую сенсорную чувствительность к оксидам азота при комнатной температуре.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90083.*

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Cu(II), Mn(II) И Co(II) С АНИОНАМИ ФОТОАКТИВНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

**Новикова В.А.<sup>1,2</sup>, Зорина-Тихонова Е.Н.<sup>1</sup>, Вологжанина А.В.<sup>2</sup>, Ерёмченко И.Л.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва  
veronikanovikova02@mail.ru, kamphor@mail.ru

Широкие возможности применения координационных полимеров делает синтез и изучение этих объектов актуальной задачей современной химии. В век информационных технологий важным этапом является хранение и запись информации на электронные носители. Одной из наиболее перспективных разработок в этой области являются координационные соединения со свойствами молекулярных магнетиков, позволяющие записывать и хранить большой объем информации. Удобным в использовании является возможность настраивать магнитные свойства с помощью внешнего воздействия, например, с помощью УФ-облучения [1, 2].

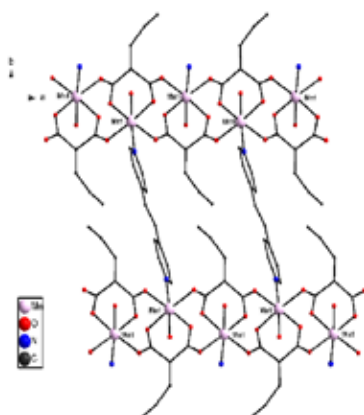


Рис. 1. Фрагмент соединения  $[Mn_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpe)]_n$  (3) по данным РСА (атомы водорода не показаны)

Была проведена серия реакций, в результате которой были получены 2D-координационные полимеры меди(II) с анионами аллилмалоновой кислоты  $\{[Cu(L)(Amal)] \cdot 0.25(H_2O)\}_n$ , где L- бра (1,2-бис(4-пиридил)этан) (1) или bpe (1,2-бис(4-пиридил)этилен) (2). При воздействии на кристаллы соединений 1 и 2 УФ-облучения наблюдается протекание твёрдофазной реакции (ТФР) фотоциклоприсоединения с изменением строения и магнитных свойств полимеров. С анионами аллилмалоновой кислоты также был получен координационный полимер Mn(II)  $[Mn_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpe)]_n$  (3).

Были получены 2D-координационные полимеры Co(II) с анионами циннамилиденмалоновой кислоты  $[Co(H_2O)(bra)(CinAm)]_n$  (4),  $[Co(H_2O)(bpe)(CinAm)]_n$  (5),  $\{[Co(H_2O)(bpy)(CinAm)] \cdot H_2O \cdot DMFA \cdot MeCN\}_n$  (6). Для соединений 3-6 будут изучены магнитные свойства и возможность протекания ТФР.

[1] Sh. Weathersby, B. Dinkelmeyer, R. Pike, S. Huffman. Tetrahedron Letters, 2018, 59, 3453

[2] A.D. Volodin, A.A. Korlyukov, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, A.V. Vologzhanina. Chem. Commun. 2018, 54, 13861

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Al_2O_3$

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

*ИМЕТ РАН, Москва, Россия  
tobolkina@imet.ac.ru*

Керамические материалы незаменимы во многих областях применения. Поэтому потребность в новых улучшенных свойств керамических материалов существует и в наше время. Композиционные материалы на основе системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  характеризуются высокими механическими свойствами, по сравнению другими керамическими материалами, но, в то же время, спекаются данные материалы при более высокой температуре 1600-1750 °С. На сегодняшний день актуальной задачей является разработка состава шихты на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$  с пониженной температурой спекания, что позволит упростить технологию керамических материалов  $ZrO_2-Al_2O_3$ . Одним из эффективных подходов снижения температуры спекания является введение спекающих добавок [1, 2].

Целью данной работы – разработка и изучение свойств керамических материалов 3Y-TZP (стабилизированного 3 мол.% оксида иттрия), содержащего до 5 масс.%  $Al_2O_3$  и комплексных добавок, на основе дисиликата натрия -  $Na_2Si_2O_5$  (1,0 и 2,0 масс.%) и оксида марганца (количество оксидной добавки рассчитывали из содержания  $Mn^{2+}$  в мол.% – 0,25 мол. %; 0,5 мол.% по отношению к композиту).

Порошки 3Y-TZP- $Al_2O_3$  получали методом химического осаждения из водных растворов солей. Полученный керамический порошок перемешивали с водным раствором, содержащим растворенную комплексную добавку. Для исследования свойств керамики порошки прессовали в виде балочек размером 30×4×4 мм. Прессование проводили в металлической пресс-форме методом одноосного прессования при давлении 100 МПа. Далее образцы обжигали в печи с силитовыми нагревателями в воздушной атмосфере в интервале 1200-1300 °С со скоростью 6 °С/мин.

Получены керамические материалы с открытой пористостью менее 1% при 1300 °С (состав 3Y-TZP-2,5% $Al_2O_3$ -1% $Na_2Si_2O_5$ -0,5% $Mn^{2+}$ ). Прочность при трехточечном изгибе данного материала составила 683±20 МПа. Максимальная прочность при трехточечном изгибе получена на материалах состава 3Y-TZP-2,5% $Al_2O_3$ -1% $Na_2Si_2O_5$ -0,25% $Mn^{2+}$  - 704±45 МПа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках проекта «Создание шихты для получения биокерамических изделий на основе диоксида циркония и оксида алюминия с низкой температурой спекания»*

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

[2] Onda T., Yamauchi H., Hayakawa M. Effect of CoO doping on the sintering ability and mechanical properties of Y-TZP // Materials Science Forum. 2004. Vol. 449–452, № I. P. 265–268.

# ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е., Политов Ю.А.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

lidia.s.maslennikova@gmail.com

Оксиды с высоким содержанием лития занимают одну из лидирующих позиций в качестве перспективных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). В работе представлены результаты исследований по введению катионов титана ( $Ti^{4+}$ ) в состав таких катодных материалов общей формулы  $Li_{1.2}(Mn_xNi_yCo_{z-a}Ti_a)_{0.8}O_2$  с целью улучшения их электрохимических показателей. Материалы проанализированы методами рентгенофазового анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и испытаны в качестве активного вещества катода ЛИА в режиме гальваностатического циклирования при разных плотностях тока.

Показано, что введение титана стабилизирует структуру обогащенного литием оксида, что приводит к значительно лучшим электрохимическим показателям: увеличению разрядной емкости, стабильности циклирования при повышенных токах и меньшему гистерезису напряжений (рис. 1), в сравнении с недопированным материалом.

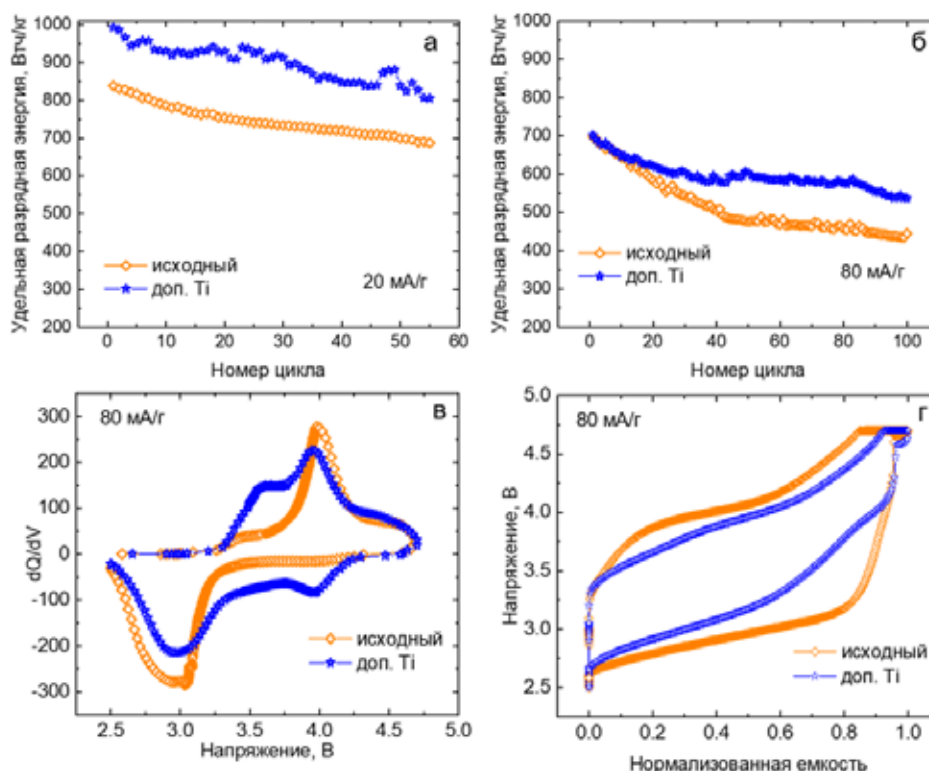


Рис. 1. Изменение разрядной емкости от номера цикла при разных плотностях тока (а, б),  $dQ/dV$  кривые (70 цикл) (в) и соответствующие им зарядно-разрядные кривые (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.



# АЭРОГЕЛИ $\text{TiO}_2$ , СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЭПОКСИДНЫМ МЕТОДОМ: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Полевой Л.А., Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия  
xhokantu@gmail.com*

Аэрогели – это класс материалов, полученных заменой жидкой дисперсионной среды в геле на газообразную. Они имеют высокую пористость, удельную поверхность, низкую плотность, в связи с чем являются перспективными тепло- и звукоизоляционными материалами, носителями для катализаторов, сорбентами и т.д. Традиционно аэрогели получают на основе диоксида кремния, однако аэрогели на основе других оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и т.д.) представляют отдельный практический интерес в связи с их потенциально высокой каталитической, фотокаталитической активностью, сенсорными свойствами.

Для получения аэрогелей на основе диоксида титана наиболее часто используют алкоксидный метод, однако он требует использования алкоксидов титана – относительно дорогостоящих и чувствительных к влаге реагентов. Удачной альтернативой представляется метод синтеза, основанный на использовании органических эпоксидов для гидролиза соединений титана (в т.ч.  $\text{TiCl}_4$ ). В то же время, работы, посвященные получению аэрогелей на основе  $\text{TiO}_2$  эпоксидным методом, являются крайне фрагментарными. Влияние типа растворителя, используемого на стадии гелирования – одного из наиболее факторов, определяющих физико-химические свойства золь-гель материалов – остается не исследованным.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния типа растворителя на свойства аэрогелей  $\text{TiO}_2$ , полученных эпоксидным методом. Гели диоксида титана получали добавлением пропиленоксида к растворам тетрахлорида титана в изопропанол, диметилсульфоксиде, диметилформамиде с добавлением воды ( $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} = 1:6$  мольн.), и последующей сверхкритической сушкой в  $\text{CO}_2$  и отжигом при различных температурах (300–900°C). Анализ полученных материалов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, дополнительно осуществляли оценку фотокаталитической активности (ФКА) материалов в реакции фотоокисления кристаллического фиолетового в водной среде.

Контролируемый гидролиз тетрахлорида титана как в протонных (изопропанол), так и апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА) позволил получить аэрогели  $\text{TiO}_2$ . Аэрогели, полученные в среде изопропанола показали существенно более высокую удельную поверхность (500  $\text{m}^2/\text{g}$ ) по сравнению с полученными в среде ДМСО и ДМФА, а также более высокую (на ~100°C) температуру перехода анатаз-рутил при термической обработке аэрогелей и более высокую фотокаталитическую активность.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ 19-73-20125.*

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

**Попова Е.Ф.<sup>1</sup>, Егорышева А.В.<sup>1</sup>, Эллерт О.Г.<sup>1</sup>, Кирдянкин Д.И.<sup>1</sup>, Светогоров Р.Д.<sup>2</sup>,  
Литвинова П.Е.<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup> *НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
*lenapopova11a@yandex.ru*

$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  – новое соединение с пироклороподобной структурой, которое по своим характеристикам превосходит хорошо известный материал для термобарьерных покрытий стабилизированный итрием оксид циркония, YSZ. Механические свойства этого соединения изучены достаточно хорошо, однако, в остальном это соединение, как и ряд  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ , следует отнести к малоизученным. Поэтому целью данной работы является поиск, разработка методов синтеза, исследование физико-химических и термодинамических свойств сложных танталатов РЗЭ с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ .

Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$  показало, что  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  со структурой искаженного пироклора (R-фазы) является стабильным в области до 1200°C. При повышении температуры происходит его переход в фазу кубического пироклора (пр. гр. *Fd-3m*). Однако, в силу термодинамических свойств двух фаз этот переход является кинетически затрудненным, что определяет устойчивость R-фазы при температурах, значительно превышающих 1200°C. Также показано, что кубический пироклор существует в виде твердого раствора  $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_{7\pm\delta}$ ,  $x = 0 - 0.3$  при  $T \geq 1200^\circ\text{C}$  и  $x=0.15 - 0.3$  при меньших температурах.

Установлено, что пироклороподобные соединения  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  (R) реализуются в широком ряду лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$ , включая Y. Соединения с  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}$  синтезированы впервые. Разработана новая методика получения  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  с помощью метода соосаждения, что позволило снизить температуру синтеза на 500°C по сравнению с твердофазным методом. Установлено, что все соединения ряда  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  имеют гексагональную структуру (пр. гр. *R-3*), в том числе и фаза  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , относимая в ранее к пр. гр. *C2/c*. С помощью XANES и Мессбауэровской спектроскопии выявлено присутствие железа в двух степенях окисления  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  в кристаллической решетке R-фазы. В случае кубического пироклора зарегистрировано только  $\text{Fe}^{3+}$ . Установлено влияние структурных изменений на магнитные свойства кубического и искаженного пироклоров. Показано, что  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  (R),  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$  являются парамагнетиками, в которых присутствуют антиферромагнитные взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах в них наблюдается переход в состояние спинового стекла. Данный переход является ответственным за аномалии на температурных зависимостях теплоемкости в области 2-25 К.

В ходе исследования также было обнаружено ранее неизвестное соединение  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  со структурой эшинита (пр. гр. *Pnma*) и определены параметры его элементарной ячейки –  $a = 11.0967(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5031(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.3303(2) \text{ \AA}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, № 22-23-00365*

# ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ-НАТРИЯ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Mg}_4\text{NaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

Преображенский И.И.<sup>1</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
preo.ilya@yandex.ru

Наиболее перспективными материалами для костных имплантатов являются биоразлагаемые материалы, которые со временем могут быть заменены естественной костной тканью [1]. За последние несколько лет фосфаты магния привлекли интерес, связанный с их потенциальным применением в биомедицинской области в связи с их большей растворимостью по сравнению с фосфатами кальция [2]. Несмотря на большой интерес для легирования биокерамики на основе фосфатов кальция магнием, в литературе есть только одна работа по созданию биокерамики на основе фосфатов магния [3], что делает актуальным изучение и разработку новых биоматериалов на их основе. Таким образом, целью работы явилось исследование полиморфных превращений соединений системы  $\text{Mg}_4\text{NaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  для последующего изготовления биоматериалов, обладающих большей растворимостью по сравнению с традиционно применяемыми фосфатами кальция.

Для получения пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  готовили раствором методом струвит  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , после чего проводили обжиг при  $1100^\circ\text{C}$ . Ортофосфат магния  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  получали твердофазным методом из оксида магния  $\text{MgO}$  и пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . В работе проводили исследование условий синтеза  $\text{MgNaPO}_4$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ , поскольку в литературе нет данных о получении данных фаз. Согласно полученным результатам для синтеза двойного фосфата магния-натрия  $\text{MgNaPO}_4$  из смеси карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  наиболее оптимальными являются температуры обжига при  $900^\circ\text{C}$  с дополнительным обжигом при  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 часов, что объясняется наличием полиморфных переходов при температурах 900 и  $700^\circ\text{C}$ . Двойной ортофосфат магния-натрия  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  получали твердофазным методом из взятых в стехиометрическом соотношении смесей  $\text{MgNaPO}_4$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , и были уточнены фазовые переходы  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  при использовании термического анализа. Таким образом, в работе были найдены условия синтеза двойных фосфатов магния-натрия  $\text{MgNaPO}_4$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и исследованы полиморфные превращения двойных фосфатов магния-натрия в системе  $\text{Mg}_4\text{NaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

[1] Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhensky I.I., Mamin G.V., Davidova G.A., Agafonova N.V. et al. Improved cytocompatibility and antibacterial properties of zinc-substituted brushite bone cement based on  $\beta$ -tricalcium phosphate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2021, 32(9), 1-12.

[2] Yazdimamaghani M., Razavi M., Vashae D., Tayebi L. Development and degradation behavior of magnesium scaffolds coated with polycaprolactone for bone tissue engineering. Materials Letters, 2014, 132, 106-110.

[3] Zhang S., Li L., Lv X. Synthesis and characterization of a novel  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  ceramic with low dielectric constant. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(2), 1620-1623.

# ЛЕГИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСИДЫ ГАДОЛИНИЯ И ИТТРИЯ: СИНТЕЗ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

Родина А.А.<sup>1</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

*anfisarodina98@gmail.com*

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — это уникальный класс слоистых малотоксичных соединений РЗЭ, обладающих анионообменными свойствами, что позволяет сочетать в таких материалах возможность доставки лекарственных средств с дополнительной функционализацией за счет люминесцентных и магнитных свойств катионов лантанидов. Так, в слоистые двойные гидроксиды – аналоги СГ РЗЭ – интеркалируют и контролируемо высвобождают антибиотики и противоопухолевые агенты, такие как метотрексат. Материалы на основе СГ РЗЭ также подходят в качестве контрастных агентов для различных видов биовизуализации, включая магнитно-резонансную и компьютерную томографию и флуоресцентную микроскопию. По данным литературы, выраженными люминесцентными свойствами обладают материалы на основе слоистых гидроксидов гадолия и иттрия, легированных катионами Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>. Целью данной работы стала разработка методики синтеза слоистых гидроксидов состава Ln<sub>2xy</sub>Er<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>(OH)<sub>5</sub>A·nH<sub>2</sub>O (Ln = Gd, Y; A=хлорид, метотрексат) и оценка их цитотоксичной активности.

В результате работы показано, что гидролиз хлорида иттербия или эрбия в присутствии (>50 мол.%) хлоридов иттрия или гадолия давал чистые фазы СГХ РЗЭ. Изменение объема элементарной ячейки в области составов Y<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O-YEr(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O-YYb(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O и Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O-GdEr(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O-GdYb(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O имеет линейный вид, что указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов. Впервые в СГ гадолия интеркалированы молекулы метотрексата и изучены кинетические особенности их высвобождения. Показано, что время полного высвобождения молекул метотрексата из СГ гадолия в присутствии гидрофосфат-анионов составляет несколько дней. Анализ жизнеспособности методом МТТ-теста на культуре мезенхимальных стволовых клеток человека в присутствии наночастиц СГ гадолия, интеркалированного метотрексат-анионом, слоистого гидроксохлорида гадолия и метотрексата натрия в широком диапазоне концентраций (0.01-0.1 мг/мл) выявил отсутствие цитотоксического эффекта через 24 и 48 ч. культивирования. При этом данные МТТ-теста на культуру раковых клеток линии MNNG/HOS от результатов анализа на культуре МСК человека показали присутствие цитотоксического эффекта, при этом токсический эффект наночастиц Gd<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0.5</sub> превышает действие C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для всех концентрациях, что говорит об эффективном использовании в качестве противоопухолевого агента.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований*

# МАГНИТОАКТИВНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

[Сапрыкин Р.В.](#)<sup>1</sup>, Семёнов С.А.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,  
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия  
[romaj47j@gmail.com](mailto:romaj47j@gmail.com)

Материалы на основе наноразмерных частиц, благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам находят широкое применение в самых разнообразных областях химии, физики и биологии, в том числе в преобразовании и хранении энергии, катализе, измерительных приборах, формировании изображений, в магнитных носителях с высокой плотностью записи информации на их основе, люминесценции, биомедицине и многих других [1, 2].

Термолиз металлополимеров и их предшественников предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов наноконпозитов и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас.% коллоидных частиц металла [3].

В настоящей работе методом термического разложения прекурсоров карбосилатов железа синтезированы железосодержащие наноконпозиты со структурой типа “ядро-оболочка”, Полученные наноконпозиты охарактеризованные с помощью методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Получены ПЭМ и СЭМ снимки железосодержащих наноконпозитов, а также проведены магнитные исследования. Установлена количественная зависимость магнитных характеристик полученных железосодержащих наноконпозитов от содержания фазы маггемита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00342, 19-03-00237)*

[1] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконпозиты – М: Наука, 2015.

[2] Мусатова В.Ю., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов никеля(II) – прекурсоров металлополимерных наноконпозитов // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1168.

[3] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения наноконпозитов // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.

# АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Фисенко Н.А.<sup>1,2</sup>, Бочарова В.А.<sup>1,2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия  
n\_simonenko@mail.ru

Как известно, широкий спектр отраслей промышленности во всём мире в значительной степени зависит от научно-технологического развития подходов к созданию материалов для электроники, в том числе представляющих собой проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические покрытия сложной геометрии, а также их слоистые комбинации. При этом эффективность формирования подобных планарных структур существенно повышается с применением аддитивных технологий [1-4], обеспечивающих более высокий уровень воспроизводимости микроструктурных и функциональных характеристик, адресность нанесения материалов на поверхность различных подложек, возможность получения покрытий сложной геометрии, а также повышение скорости процесса. В докладе будет представлена информация о современных подходах к формированию функциональных покрытий с применением различных типов печатных технологий (микроэкструзионная, микроплоттерная, перьевая плоттерная, струйная, аэрозольная печать): применение оксидных и карбидных наноматериалов (в том числе со структурой максена) в качестве рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров, изготовление полупроводниковых твёрдых электролитов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов планарного типа, формирование наноразмерных тонкоплёночных электрохромных материалов, а также получение покрытий прозрачных электродов на поверхности подложек различной природы. Кроме того, будут отмечены особенности разновидностей указанных технологий, определяющие их место в ряду методов получения функциональных покрытий.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
№ 21-73-10251, <https://rscf.ru/project/21-73-10251/>.*

[1] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Pen Plotter Printing of  $\text{MnO}_x$  Thin Films Using Manganese Alkoxyacetylacetonate // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol.66. P. 1416.

[2] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system // J. Colloid Interface Sci. 2021. Vol. 581. P. 209

[3] F.S. Fedorov, N.P. Simonenko, V. Trouillet et al. Microplotter-Printed On-Chip Combinatorial Library of Ink-Derived Multiple Metal Oxides as an “Electronic Olfaction” Unit, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 56135–56150.

[4] A. S. Mokrushin, T. L. Simonenko, N. P. Simonenko et al. Microextrusion printing of gas-sensitive planar anisotropic NiO nanostructures and their surface modification in an  $\text{H}_2\text{S}$  atmosphere, Applied Surface Science. 578 (2022) 151984.

# СИНТЕЗ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ С АНИЗОТРОПНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Ключев А.Л.<sup>2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
*egorova.offver@gmail.com*

Водородная энергетика является одним из перспективных источников «зелёной» электроэнергии будущего и сегодня в этой области ведутся интенсивные исследования для развития систем, конвертирующих водород в электроэнергию. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), представляющие собой электрохимические генераторы энергии, являются одним из наиболее стремительно развивающихся типов устройств водородной энергетике, характеризующимся высоким КПД и экологической безопасностью. С целью повышения рабочих характеристик ТОТЭ значительное внимание уделяется не только модернизации их технических конфигураций, но также поиску и получению новых материалов функциональных слоёв топливных ячеек. Так, важным аспектом исследований в этой области является создание планарных среднетемпературных твёрдых электролитов, позволяющих снизить рабочие температуры топливного элемента без ухудшения его мощностных показателей. В последнее время наблюдается активная тенденция к формированию компонентов различных устройств электроники и альтернативной энергетике с помощью печатных технологий [1], позволяющих существенно повысить воспроизводимость функциональных и микроструктурных параметров при одновременном увеличении скорости автоматизированного изготовления планарных наноструктур сложной геометрии. При этом дополнительного улучшения функциональных характеристик возможно достичь с применением материалов, обладающих анизотропной микроструктурой [2]. В рамках данной работы нами был изучен процесс формирования оксидов в системе  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  в виде нанопорошков с иерархической организацией частиц с помощью гидротермального метода для формирования на их основе планарных электролитных структур с помощью микроэкструзионной печати. С помощью различных методов физико-химического анализа было изучено влияние концентрации самария на микроструктурные и электрофизические характеристики полученных планарных материалов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
№ 21-73-00288, <https://rscf.ru/project/21-73-00288/>*

[1] *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al.*, Microplotter printing of planar solid electrolytes in the  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. Vol. 588. P. 209.

[2] *T. L. Simonenko, V. A. Bocharova, N. P. Simonenko et al.*, Formation of One-Dimensional Hierarchical  $\text{MoO}_3$  Nanostructures under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol.65. Iss. 4. P. 459.

# СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

[Сон А.Г.](#)<sup>1,2</sup>, [Гущина В.А.](#)<sup>3</sup>, [Шандаров Ю.А.](#)<sup>4</sup>, [Козюхин С.А.](#)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup>Лаборатория динамики люминесцирующих супрамолекулярных систем, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия  
sonsacha@gmail.com

В настоящее время огромный исследовательский интерес вызывают наноматериалы со структурой перовскит типа  $ABX_3$ , где  $A - Cs^+$ ,  $B - Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $X - Br, I$ . Благодаря своим оптоэлектронным свойствам [1-4]. Объектами большинства исследований стали квантовые точки типа  $ABX_3$ , которые являются кубическими или орторомбическими 3D-структурами. Позицию  $A$  занимает большой катион, ионы  $B$  и  $X$  образуют октаэдры  $[BX_6]^{4-}$ . Вершины таких октаэдров соединены между собой, образуя бесконечные цепи в трех направлениях. При нарушении цепи октаэдров говорят о наличии структурной размерности материала и, соответственно выделяют 0D, 1D, 2D и 3D структуры. В последние время огромный интерес вызывают 0D структуры с общей формулой  $A_4BX_6$ . Особенность 0D наночастиц заключается в наличии своеобразной кристаллической структуры, в которой октаэдры  $[BX_6]^{4-}$  полностью изолированы друг от друга катионами  $A^+$  [5]. В частности, наночастицы состава  $Cs_4PbBr_6$  вызвали резонанс в научном сообществе по поводу их механизма фотолюминесценции: возникновении эмиссии, вследствие, включения и наличия свободных  $CsPbBr_3$  или же эмиссии дефектных состояний в запрещенной зоне [5-7].

В данной работе были исследованы оптические свойства коллоидных растворов полупроводниковых наночастиц состава  $CsPbBr_3$  и  $Cs_4PbBr_6/CsPbBr_3$ . В ходе синтеза были применены две методики получения перовскитных наночастиц [8, 9], а также исследовано влияние стабилизаторов на процесс образования конечного продукта. Были экспериментально определены структура, размер и форма полученных наночастиц, стехиометрическое соотношение элементов  $Cs:Pb:Br$ , а также оценены коэффициенты собственного поглощения коллоидных растворов. Таким образом, полученные нанокристаллы представляют собой в первом случае 3D-структуры перовскита с общей формулой  $CsPbBr_3$ , во втором – смесь 0D и 3D-структур с общей формулой  $Cs_4PbBr_6/CsPbBr_3$ . Показано, что использование такого лиганда, как пентадециламин в качестве стабилизатора способствует получению смеси 0D и 3D-структур перовскита. Коллоидные растворы полупроводниковых НЧ со структурой перовскита состава  $CsPbBr_3$  и  $Cs_4PbBr_6/CsPbBr_3$  обладают яркой и узкой эмиссионной полосой на 520 нм и высоким поглощением в диапазоне 200-500 нм. Полученные значения коэффициентов внутреннего поглощения, а также приблизительная оценка молярных коэффициентов экстинкции для коллоидных растворов НЧ позволяет лучше понять оптическую природу перовскитных НЧ, что, в свою очередь, поможет объяснить и исследовать механизмы и кинетику синтеза нанокристаллов, а также оценить возможность оптического усиления таких материалов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-19-00853 «Создание нового поколения детекторов элементарных частиц на основе галогенидных перовскитных полупроводников» под руководством Ди Карло Альдо. Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*



- [1] *Qing G. D. et al.* Light-trapping in perovskite solar cells // *AIP Advances* 6, 065002 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4953336>
- [2] *Wehrenfennig C. et al.* High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites // *Adv. Mater.* 2014, 26, 1584, <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>
- [3] *Sun S. et al.* The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells // *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 399-407, DOI: 10.1039/C3EE43161D
- [4] *Miyata A. et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites // *Nat. Phys.* 2015, 11, 582.
- [5] *Hu M. et al.* Mechanical and optical properties of  $\text{Cs}_4\text{bx}_6$  (b = pb, sn; x = cl, br, i) zero-dimension perovskites // *J. Phys. Chem. C*, 121 (48) (2017), pp. 27053-27058, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10629>
- [6] *Zhang Y. et al.* Zero-dimensional  $\text{Cs}_4\text{pbbr}_6$  perovskite nanocrystals // *J. Phys. Chem. Lett.*, 8 (5) (2017), pp. 961-965, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00105>
- [7] *Kwang Jung Y. et al.* Intrinsic doping limit and defect-assisted luminescence in  $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$  // *J. Mater. Chem. A*, 7 (35) (2019), pp. 20254-20261, <https://doi.org/10.1039/C9TA06874K>
- [8] *Tong Y. et al.* Highly luminescent cesium lead halide perovskite nanocrystals with tunable composition and thickness by ultrasonication // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 1-7, 2016
- [9] *Protesescu L. et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut // *Nano Lett.* 2015. T. 15. № 6. C. 3692–3696, <https://doi.org/10.1021/nl5048779>

# СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМОМ, ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ МОДУЛЯЦИИ ТГц ИЗЛУЧЕНИЯ

Татаренко А.Ю.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>1</sup>, Бойцова О.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Россия  
tatarenko.artem.H2O@yandex.ru

Терагерцовое (ТГц) излучение, лежащее в диапазоне частот от 0,1 до 10 ТГц ( $\lambda \approx 3\text{--}30$  мкм), долгое время оставалось последней неосвоенной областью электромагнитного спектра, которая получила название «терагерцовой щели». Ряд революционных научных открытий в самом конце XX века позволил создать мощные компактные источники и чувствительные детекторы ТГц волн, благодаря чему ТГц оптоэлектроника начала стремительно внедряться в практическое использование. Несмотря на последние впечатляющие достижения технологии производства ТГц оптоэлектроники все еще испытывают острую потребность в разработке новых более совершенных устройств манипулирования ТГц волнами. В данный момент ряд перспективных практических применений ограничен эффективностью амплитудных и фазовых модуляторов ТГц излучения.

Многообещающим классом материалов для применения в производительных амплитудных ТГц модуляторах являются соединения с фазовым переходом. Диоксид ванадия ( $\text{VO}_2$ ) претерпевает обратимый фазовый переход диэлектрик-металл (Д-М) при температуре  $68^\circ\text{C}$  между изолирующей моноклинной фазой  $\text{VO}_2(\text{M}_1)$  с высокой прозрачностью в ТГц диапазоне и металлической рутильной фазой  $\text{VO}_2(\text{R})$  с сильным отражением и поглощением ТГц излучения. Поиск идеального баланса между глубиной модуляции ТГц и порогом оптического или термического запуска является ключевой задачей при создании эффективного модулятора на основе диоксида ванадия.

Для снижения порога оптического/термического запуска необходимо понизить температуру перехода Д-М. Согласно последним литературным данным самым действенным решением этой задачи является легирование  $\text{VO}_2$  крупными катионами, например,  $\text{W}^{6+}$ . В свою очередь, для достижения большой глубины модуляции необходимо получать высококачественные эпитаксиальные пленки материала. В настоящее время известно множество газофазных методов синтеза плёнок  $\text{VO}_2(\text{M}_1)$ , однако большинство из них являются сложно контролируруемыми из-за использования высоковакуумного оборудования, что не подходит для крупномасштабного производства устройств на основе  $\text{VO}_2$ .

В данной работе предложена методика синтеза тонких эпитаксиальных плёнок  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  при помощи простого в эксплуатации сольвотермального метода. Совокупностью методов РФА, КР спектроскопии, РФЭС, АСМ, РЭМ, ПЭМ ВР, 4-х контактного метода измерения электрического сопротивления и ТГц-спектроскопии во временной области были исследованы фазовый состав, морфология, микроструктура, электрические и оптические свойства плёнок. Как и ожидалось, эпитаксиальная пленка  $\text{VO}_2(\text{M}_1)$  демонстрирует чрезвычайно большую глубину модуляции 88% при узкой ширине петли гистерезиса  $6,0^\circ\text{C}$ . Легирование вольфрамом приводит к резкому снижению температуры перехода Д-М (до  $30^\circ\text{C}$ ) при сохранении высокой глубины модуляции ( $>60\%$ ) и узкой петли гистерезиса, что делает полученные пленки отличным кандидатом для изготовления высокоэффективных устройств манипуляции ТГц излучением.

# СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ БЕЗМЕТАЛЬНЫМ КРАСИТЕЛЕМ

**Текшина Е. В.<sup>1</sup>, Степарук А. С.<sup>2</sup>, Мезенцева В. А.<sup>3</sup>, Козюхин С. А.<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, Москва, Россия.*

<sup>2</sup>*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, Екатеринбург, Россия*

<sup>3</sup>*Институт тонких химических технологий им. В. М. Ломоносова, Москва, Россия*  
ekaterina3141@mail.ru

Солнечные батареи представляют собой фотогальванические устройства, которые могут быть построены на неорганических или органических полупроводниковых материалах и использоваться для прямого преобразования энергии солнечного света в электричество [1]. Среди них сенсibilизированные красителем солнечные элементы (ССЭ), впервые упомянуты Гретцелем в 1991 г. [2]. Устройства ССЭ являются многообещающей альтернативой обычным СЭ на основе кремния из-за простоты их изготовления и широких возможностей для модификации их компонентов, что позволяет улучшить их стабильность и эффективность преобразования энергии (КПД) [3]. Таким образом, разработка и изучение новых сенсibilизаторов, которые являются одним из ключевых компонентов ССЭ, актуальна [4–7].

Был синтезирован ряд красителей на основе тиено[3,2-*b*]индола (IS 1–10) при использовании трехстадийного метода синтеза. Устройства ССЭ на базе красителей IS 1–10 были изготовлены с использованием коммерчески доступных фотоанодов, с функциональным слоем TiO<sub>2</sub>, исследованы их фотоэлектрические характеристики.

Красители IS 1–5 показали значения эффективности преобразования мощности (КПД) в диапазоне 2,25–3,02 %, тогда как ССЭ на основе красителей IS 6–10 показали достаточно низкие значения КПД, в диапазоне 0,20–0,32% при освещении АМ 1,5G. Таким образом, мы успешно подготовили широкую серию безметалльных красителей D-п-А (IS 1–10), несущих тиено[3,2-*b*]индольное ядро как электронодонорная часть и 2-цианоакриловая кислота (IS 1–5) и 5-(метилден)барбитуровая кислота (IS 6–10) в виде эл. акцепторно-якорной части. По основным оптическим характеристикам полученные красители IS 6–10 показали в целом более высокие коэффициенты экстинкции по сравнению с IS 1–5. Кроме того, максимумы поглощения красителей IS 6–10 смещены в красную сторону по сравнению с максимумами поглощения красителей IS 1–5. Тем не менее, ССЭ на основе красителей IS 6–10 обладали низким значением КПД, на уровне 0,20–0,32%, вероятно, из-за плохой связывающей способности группы 5-(метилден)барбитуровой кислоты в структуре красителей IS 6–10 к поверхности TiO<sub>2</sub>, что привело к снижению общей сенсibilизирующей активности этих красителей. А ССЭ на основе красителей IS 1–5, содержащие 2-цианоакриловую кислоту в качестве якорной группы показала значения КПД на уровне 2,25–3,02%. Однако с учетом оптических характеристик красителей IS 6–10, дальнейшая модификация их структуры добавлением функциональных заместителей, несущих хорошую якорную функцию, может быть перспективным способом получения фотосенсibilизаторов с улучшенными свойствами.

[1] L. Fraas, L. Partain (eds.), *Solar Cells and Their Applications*, 2nd edn. (Wiley, Chichester, 2010)

[2] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature* 353, 737 (1991)

[3] A. Błaszczuk, in *Chem. Solut. Synth. Mater. Des. Thin Film Device Appl.* (Elsevier, 2021), pp. 509–544

[4] C.P. Lee, C.T. Li, K.C. Ho, *Mater. Today* 20, 267 (2017)

[5] K. Sharma, V. Sharma, S.S. Sharma, *Nanoscale Res. Lett.* 13, 1 (2018)

[6] G. Boschloo, *Front. Chem.* 7, 77 (2019)

[7] H.A. Maddah, V. Berry, S.K. Behura, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121, 109–678 (2020)

# МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙ ФОСФАТОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ХИРУРГИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Форысенкова А.А.<sup>1</sup>, Фадеева И.В.<sup>1</sup>, Горемыкина Е.В.<sup>2</sup>, Слукин П.В.<sup>2</sup>,  
Мурзаханов Ф.Ф.<sup>3</sup>, Давыдова Г.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>«Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии» Роспотребнадзора  
Оболensk, Московская обл., Россия

<sup>3</sup>«Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань Россия

<sup>4</sup>Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук,  
Пуццино, Московская обл., Россия  
aforysenkova@gmail.com

В связи с осложнениями, вызываемыми госпитальными инфекциями и их растущей устойчивостью к антибиотикам, актуальной задачей является придание биоматериалам бактерицидных свойств за счет введения в их состав ионов, проявляющих антибактериальную активность – ионов цинка, меди, марганца. В настоящей работе исследована керамика на основе катион-замещенного трикальций фосфата (ТКФ) с антибактериальными ионами для восстановления костной ткани.

Замещенные ТКФ синтезировали осаждением из водных растворов [1]. Пористые керамические гранулы из замещенных ТКФ получали, как описано в [2]. Методом РФА установлено, что все основной фазой синтезированных соединений является витлокит ( $\beta$ -ТКФ). Методом ЭПР спектроскопии установлено, что замещающий ион ( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) присутствуют в кристаллической решетке ТКФ. Кроме того, сделано предположение о том, какую позицию в решетке занимает  $Mn^{2+}$ , в частности. СЭМ показала, что замещения в структуре  $\beta$ -ТСП приводят к росту кристаллов и пористости, что может отрицательно повлиять на свойства механической прочности, но улучшает свойства биологической матрицы материала по отношению к клеткам.

Образцы Zn-ТКФ и Cu-ТКФ оказывают бактерицидное действие на планктонные клетки штамма *Escherichia coli* C600. Образцы Mn-ТКФ и ТКФ бактерицидного действия на используемый штамм не оказывали. Исследование жизнеспособности клеток остеобластов на поверхности образцов показало отсутствие токсического действия у образцов материалов Cu-ТКФ. Клетки фибробластов хорошо распластаны на керамике, что позволяет судить о наличии у материала матричных свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ, грант № 22-23-00278*

[1] Rau, J. V., Fadeeva, I. V. et. al. Sic Parvis Magna: manganese-substituted tricalcium phosphate and its biophysical properties. Biomaterials Science & Engineering, 2019, V.5 (12), P.6632–6644.

[2] Fadeeva, I. V., Lazoryak, et. al. Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications. Materials Science and Engineering: C, 2021, P. 129.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**Чебышев К.А.<sup>1</sup>, Тер-Оганесян Н.В.<sup>2</sup>, Кубрин С.П.<sup>2</sup>, Бережная Т.С.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Донецкий национальный университет, г. Донецк

<sup>2</sup> НИИ Физики, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

*Chebyshev.konst@mail.ru*

Соединения со структурой флюорита являются эффективными матрицами для люминесцентных материалов. Среди них недавно исследованы люминофоры красного свечения на основе молибдата иттрия-кадмия  $CdY_4Mo_3O_{16}$ , модифицированного европием [1]. Данное соединение входит в семейство флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ . Несмотря на ранее проведенные исследования изоморфных замещений в молибдате неодима [2], вопрос о распределении ионов редкоземельных элементов по позициям кристаллической структуры остается открытым, поскольку расчет распределения ионов РЗЭ при уточнении структуры методом Ритвельда с использованием дифракционных данных затруднен ввиду близости атомных номеров РЗЭ, а также высоких значений сечения захвата тепловых нейтронов ядрами европия. Поэтому метод мессбауэровской спектроскопии может дать уникальную информацию о строении данных соединений.

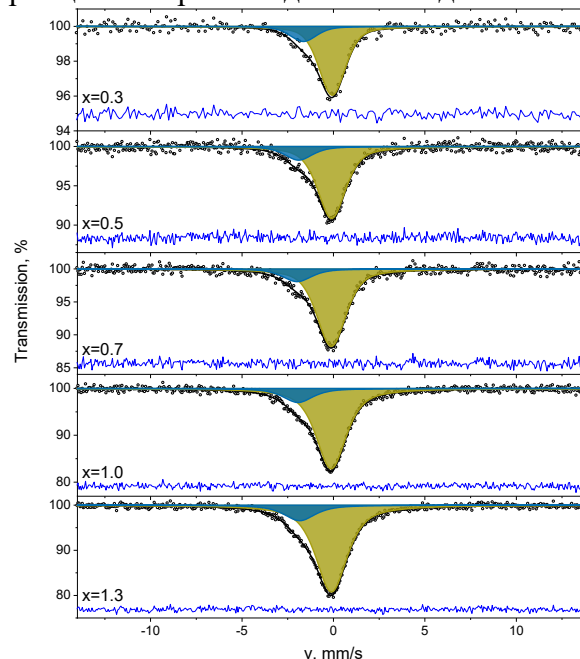


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов системы  $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$

Полученные мессбауэровские спектры хорошо описываются двумя синглетами. Линии с большим изомерным сдвигом имеют значительно большую интенсивность, что говорит о размещении ионов европия преимущественно в одном положении кристаллической структуры. Сопоставление расчетов валентных усилий методом валентности связи и результатов мессбауэровской спектроскопии позволяет предположить, что в твердых растворах  $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$  европий располагается в позиции 12e структуры молибдата неодима.

[1] J. Li Photoluminescence properties of a novel red-emitting phosphor  $Eu^{3+}$  activated scandium molybdate for white light emitting diodes / Li J., C. Li, J. Zhang, et al. // *Materials Research Bulletin*. 2016. – V. 83. – P. 290-293.

[2] Isomorphous substitutions and conductivity in molybdates  $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+y}$  ( $y \sim 0.5$ ), where  $Ln = La, Ce, Pr$  // E. I. Get'man, K. A. Chebyshev, L. V. Pasechnik et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 686. – P. 90–94.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ – СОЛИ 1-Butyl-3-METHYLIMIDAZOLIUM АСЕТАТЕ И ГЛИН

**Шибеева В.Д., Агафонов А.В.**

*Институт Химии Растворов Российской Академия Наук  
vds@isc-ras.ru*

Функционализация природных глинистых минералов открывает широкие возможности для получения новых материалов со специальными свойствами, применимых для решения промышленных, биомедицинских и экологических задач.

Na-бентонит и галлуазит относятся к различным структурным типам природных глин. Na-бентонит характеризуется слоистой структурой сформированной алюмосиликатными пластинками, внутренняя поверхность которых в межплоскостных пространствах несет отрицательные заряды, скомпенсированные ионами Na, способными эффективно замещаться на катионы ионных жидкостей. Галлуазит, представляет собой нанотрубки - свитки, скрученные из каолинитовых пластин, наружная поверхность которых, сформирована кремнеземом и несет отрицательные заряды, а внутренняя поверхность полости нанотрубки, построенная из алюмооксидных октаэдров, заряжена положительно.

Ионные жидкости являются электролитами с крупными органическими катионами, перспективны для использования в источниках тока и суперконденсаторах с высокой плотностью энергии.

В результате взаимодействия с глинами, ионные жидкости меняют текучесть, температурный интервал жидкого состояния и термическую стабильность. Свойства таких материалов определяются взаимодействиями на границах раздела фаз, формируемых наночастицами глины и ионными жидкостями, а так же явлениями конфайнмента в межплоскостных пространствах глин.

В качестве объектов исследования, нами были выбраны: Na-бентонит – глина, имеющая высокоразвитую пористую структуру, галлуазит – глинистый минерал подкласса слоистых силикатов, где алюмосиликатные пластины скручены в нанотрубки, ИЖ – 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат, характеризующийся высокой электропроводностью.

Свойства полученных нами ионогелей были изучены с помощью различных методов, таких как сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрические исследования, реология и кондуктометрия.

Проведен сравнительный анализ влияния типа глины на свойства ионогелей в условиях сопоставимых концентраций наполнителей и ИЖ на вязкопластические свойства, термическую стабильность и зависимость проводимости от частоты.



**СЕКЦИЯ  
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ:  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ»  
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

# ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВФО-PFN С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ В СВЧ- ДИАПАЗОНЕ

Астафьев П.А., Жидель К.М.

*Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет  
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194  
l.b.e.w.a.a.9.p@yandex.ru*

Для выполнения требований миниатюризации и высокой точности, предъявляемых к современным радиоэлектронным устройствам, требуется разработка новых перспективных материалов, а также совершенствование методов исследования их электрических свойств в СВЧ-диапазоне. В качестве перспективного материала для диэлектрических перестраиваемых резонаторов или фильтров рассматриваются многокомпонентные твердые растворы (ТР) на основе  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ .

В работе исследовались зависимости S-параметров и коэффициента поглощения от частоты для составов  $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ ,  $0.95(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3) - 0.05\text{GeO}_2$  и  $0.9(\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3) - 0.1\text{GeO}_2$ . Контрольный состав без добавления оксида германия спекался при температуре 950 С и синтезировался при температуре 800 С. Спекание и синтез многокомпонентных ТР проходили при 900 и 800 С соответственно, при этом проводился дополнительный этап синтеза. Все три системы были выполнены в форме цилиндрических образцов диаметром  $12 \pm 0,1$  мм и толщиной  $1 \pm 0,05$  мм. Измерения проводились при помощи микрополосковой линии (МПЛ) и анализатора цепей. Применяемая методика измерений позволяет рассчитывать коэффициенты поглощения образцов определенной формы в определенном месте МПЛ и сравнивать различные составы между собой [1].

Было обнаружено, все образцы имеют отчетливые провалы коэффициента передачи ( $S_{12}$ ) на частотах 6 – 6.5 ГГц, которые связаны возникновением резонанса в цилиндрических образцах, при этом образцы контрольной группы имеют более высокую добротность, на что указывает меньшая ширина резонансного провала. Большая вариация резонансных частот, по-видимому, связана с небольшими отличиями в геометрических параметрах образцов, указанными ранее. Все три состава демонстрируют схожие радиопоглощающие свойства и обладают относительно высоким (менее -10 Дб) коэффициентом поглощения в диапазоне частот 300 кГц – 3 ГГц. Полученные результаты помогут в будущих исследованиях и выборе составов для дальнейшей разработки СВЧ-устройств.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032), (БАЗ0110/20-3-07ИФ).*

[1] Рейзенкинд Я. А., Клеценков А. Б., Лерер А. М., Нойкин Ю. М. Сравнительная экспресс-оценка потерь энергии электромагнитного поля в электрически активных материалах с помощью микрополосковой линии. Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного федерального ун-та. 2021. 82 с.



# СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ТИТАНА СО СТРУКТУРОЙ NASICON, ДОПИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

[Бочарова А.Б.](#)

*Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия  
ab.bocharova@mail.ru*

В современном мире все больший интерес вызывают возможности использования литий-ионных аккумуляторов. Преимущественно коммерческие образцы таких источников тока производят на основе жидких электролитов (раствора соли лития в апротонных органических растворителях), однако они обладают рядом недостатков: легковоспламеняемость, недостаточная электрохимическая стабильность и возможность протечки. В качестве аналогов жидким электролитам могут выступать неорганические материалы с литиевой проводимостью [1]. Одним из наиболее перспективных типов твердых электролитов считается фосфат лития-титана со структурой NASICON [2]. Для увеличения ионной проводимости проводят их гомо- или гетеровалентное допирование, что позволяет создать структурные дефекты в решетке, тем самым улучшить миграцию  $\text{Li}^+$ . Таким образом, целью работы являлся синтез и исследование ионной проводимости фосфатов лития-титана  $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-xy}\text{Zr}_x\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0-2$ ,  $y = 0-3$ ) со структурой NASICON, допированных цирконием и алюминием.

В данной работе синтез проводили с помощью золь-гель и твердофазного метода для последующего сравнения характеристик полученных образцов. Характеризацию составов проводили с использованием рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Кроме того полученные образцы изучены с использованием спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$ . Для всех материалов методом импедансной спектроскопии получены зависимости ионной проводимости от температуры. Показано, что наибольшей проводимостью при  $25^\circ\text{C}$  ( $7.23 \times 10^{-5}$  См/см) обладает состав  $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ . Рассчитаны энергии активации переноса  $\text{Li}^+$  для всех образцов, значения которых изменяются в диапазоне 34-40 кДж/моль.

[1] Braga M., Grundish N., Murchison A., Goodenough J. Alternative Strategy for a Safe Rechargeable Battery // Energy & Environmental Science – 2017. – V. 10. P. 331-336.

[2] Yu T., Yang X., Yang R., Bai X., Xu G. et. al. Progress and perspectives on typical inorganic solid-state electrolytes // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 885. P. 161013(1-15).

# СИНТЕЗ ИОННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИАПАТИТА НА МСМ-41 ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Донская Н.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Фомин А.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
nadyadonskaya89@gmail.com*

Очистка нефтепродуктов методом окислительного обессеривания является перспективным направлением развития различных видов катализаторов, которые в данном процессе играют ключевую роль и отвечают за селективное окисление и активацию окислителя, в качестве которого может выступать пероксид водорода [1]. Перспективным катализатором для такого вида очистки является гидроксиапатит и материалы на его основе [2].

Данная работа посвящена разработке технологии синтеза мезопористого гидроксиапатита (ГА), а также железо-замещенного гидроксиапатита на подложке из материалов типа МСМ-41. Перспективность такого материала заключается в наличии в структуре гидроксиапатита щелочных и кислотных центров, а также развитой удельной поверхности.

Был проведен синтез методом осаждения из водных растворов из нитрата кальция и фосфата аммония в присутствии ионов железа, концентрация которых доходила до 10 масс.%.

Согласно данным рентгенофазового анализа, материалы характеризуются преобладающим содержанием рентгеноаморфной фазы, а также наличием пиков в области ГА.

Исследование материалов методом БЭТ показало наличие мезопористости и увеличение площади удельной поверхности от 162,3 до 186,6 м<sup>2</sup>/г по мере увеличения содержания железа.

Было проведено исследование конверсии дибензотиофена (ДБТ) в присутствии синтезированных материалов. По мере увеличения концентрации железа в структуре увеличивается конверсия от 0 до 34% при 30-минутном эксперименте. При проведении исследования в течение 120 минут конверсия возрастает до 57%.

*Работа выполнена при поддержке РФФ №20-79-00331*

[1] Eseva, E., Akopyan, A., Schepina, A., Anisimov, A., & Maximov, A. (2021). Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts. *Catalysis Communications*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106256>

[2] Saha, B., Yadav, S. K., & Sengupta, S. (2018). Synthesis of nano-Hap prepared through green route and its application in oxidative desulfurisation. *Fuel*, 222, 743–752. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.139>

# ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К ИЗУЧЕНИЮ И РАЗРАБОТКЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д.

*СПбГТИ (ТУ), кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники  
xdeox88@gmail.com*

Развитие процессов химической сборки низкоразмерных систем на поверхности твердофазных матриц методом молекулярного наслаивания (МН, ALD — Atomic layer deposition) стимулирует поиск средств контроля состава и строения синтезируемых продуктов. В данном сообщении демонстрируются преимущества использования квантовохимических подходов для анализа процессов формирования хром-, фосфор- и титаноксидных нанопокровов на поверхности кремнезема.

Квантовохимические расчеты выполняли с использованием программного пакета Gaussian®09 на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p) [1]. Моделирование поверхностных ванадийсодержащих центров осуществляли в рамках кластерного подхода [1].

На основе расчета термодинамических потенциалов произведен качественный анализ маршрутов химических превращений по изменению свободной энергии, а также количественная оценка равновесного состава продуктов различных стадий МН. Показаны различия между характером протекания химических процессов на первом и последующих циклах молекулярного наслаивания. На основании результатов расчетов предложены способы идентификации связей Si-O-Э и Э-O-Э в ИК-спектрах.

Представленные результаты свидетельствуют о привлекательных возможностях квантовохимического моделирования процессов синтеза методом МН с точки зрения фундаментальных задач выявления маршрутов химических превращений на поверхности и идентификации локального строения и состава формируемых центров и в практическом отношении — для выбора условий синтеза, обеспечивающих получение систем с заданными строением и свойствами.

Разработанный теоретический подход может быть использован для априорного анализа прочих химических систем, получение которых основано на технологии молекулярного наслаивания.

*Работа выполнена при поддержке Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение Минобрнауки России № 075-15-2021-028).*

[1] Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1613;. doi 10.1134/S1070363216100042.

# СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

**Живулин В.Е., Черкасова Н.А., Трофимов Е.А., Гудкова С.А., Винник Д.А.**

*Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия  
zhivulinve@mail.ru*

Данная работа посвящена изучению возможности синтеза высокоэнтропийной керамики со структурой перовскита. Синтез образцов проводили методом твердофазного синтеза. В качестве исходных компонентов шихты были выбраны оксиды марганца (MnO), лантана (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), самария (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), гадолиния (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), европия (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), кальция (CaO) а также карбонаты бария (BaCO<sub>3</sub>) и стронция SrCO<sub>3</sub>. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что все представленные образцы являются монофазными. По данным порошковой рентгеновской дифракции было проведено уточнение кристаллической структуры полученных соединений и рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 1.). В качестве прототипа для уточнения структуры выбиралось соединение со схожей рентгенограммой. Все полученные соединения имеют орторомбическую кристаллическую решетку.

Брутто формула (прототип, используемый для уточнения структуры, кристаллическая система, пространственная группа)	Параметры элементарной ячейки			
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>2</sup>
Sm <sub>0.19</sub> Eu <sub>0.19</sub> Gd <sub>0.18</sub> La <sub>0.19</sub> Ba <sub>0.23</sub> Mn <sub>1.03</sub> O <sub>3</sub> (Nd <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> [1], Орторомбическая, Pbnm (62))	5.5051 (±0.0007)	7.7447 (±0.0006)	5.4905 (±0.0006)	234.086 (±0.042)
Sm <sub>0.19</sub> Eu <sub>0.20</sub> Gd <sub>0.19</sub> Sr <sub>0.16</sub> Ba <sub>0.22</sub> Mn <sub>1.05</sub> O <sub>3</sub> (Ca <sub>2.8</sub> Cr <sub>1.2</sub> Fe <sub>2.8</sub> La <sub>1.2</sub> O <sub>12</sub> [2], Орторомбическая, Pbnm (62))	5.4546 (±0.0012)	7.7302 (±0.0007)	5.4550 (±0.0012)	230.011 (±0.074)
Sm <sub>0.16</sub> Eu <sub>0.16</sub> Gd <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.14</sub> Ba <sub>0.18</sub> Ca <sub>0.15</sub> Mn <sub>1.06</sub> O <sub>3</sub> (Mg <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> [3] Орторомбическая, Pbnm (62))	5.4321 (±0.0005)	7.6620 (±0.0002)	5.4324 (±0.0005)	226.103 (±0.032)

Табл. 1. Параметры кристаллической решётки полученных соединений

Таким образом, методом твердофазного синтеза были получены новые соединения, имеющие высокую конфигурационную энтропию смешения. Полученные соединения имеют структуру перовскита. Методом порошковой дифракции было проведено уточнение кристаллической структуры новых соединений.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10046).*

[1] Suard E., Keller L., Fauth F., Maignan A., Millange F., Martin C., “Role of the A-site cations on the magnetic structures and transport properties in the Nd<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3-y</sub>Sr<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub> (0<=y<=0.2) perovskite”, – Journal of Magnetism and Magnetic Materials 264, 221-233, 2003.

[2] Molero-Sánchez Beatriz, Prado-Gonjal Jess, Avila-Brande David, Birss Viola, Morón Emilio, “Microwave-assisted synthesis and characterization of new cathodic material for solid oxide fuel cells: La<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>”, – Ceramics International 41(7), 8411, 2015.

[3] Tseggai M., Bouree F., Mathieu R., Tellgren R., Nordblad P., Bau L.V., Nam D.N.H., Khiem N.V., Phuc N.X., Andre G., “Magnesium substitution in Nd<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>”, – Journal of Solid State Chemistry 177, 966-971, 2004.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВFO И PFN ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Жидель К.М.<sup>1</sup>, Павленко А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия  
karinagidele@gmail.com

Наибольший интерес среди интеллектуальных материалов на основе полифункциональных сред вызывают мультиферроики с сосуществующими сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочениями и, прежде всего, феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$  (ВFO), и феррониобат свинца,  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFN). Однако, ни указанные соединения, ни их твердые растворы (ТР) не нашли широкого применения в практике, что связано с их нетехнологичностью при формировании различных твердотельных архитектур. Одним из путей улучшения технологичности названных объектов и стабилизации макросвойств является их модификация различными элементами, в том числе, приводящими к снижению температур термообработок ТР в процессе их приготовления. В настоящей работе мы используем этот прием оптимизации процесса приготовления ТР на основе ВFO и PFN в виде керамик путем небольших вариаций катионного состава базовых ТР при введении оксида германия. Объектами исследования явились ТР бинарной системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (ВFO–PFN) с  $x = 0.3$  (ТР1) и  $x = 0.95$  (ТР2), модифицированные сверхстехиометрически  $\text{GeO}_2$  в количествах (0.5 ÷ 1.0) мас. %, который вводился на стадии смешивания исходных реагентов. Введение  $\text{GeO}_2$  в базовые ТР объясняется тем, что это приводит к улучшению керамических характеристик материала. Кроме того, прогнозировалось снижение температур термообработок шихт и синтезированных продуктов как результат трансформации твердофазной технологии в процессы с участием жидкой фазы. Все исследуемые ТР получены одно- или двукратным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Корректировка технологических регламентов производилась на серии проб, синтезируемых и спекаемых при вариации температур термообработки. Выбор оптимальных условий приготовления ТР основывался на результатах рентгенографического контроля, определения плотностей и анализа микроструктуры получаемых образцов. Как и ожидалось, введение небольших количеств  $\text{GeO}_2$  привело к существенному снижению температур обжига исследуемых объектов и длительностей технологических процедур за счет возможности однократного синтеза ТР2 с последующим спеканием при более низких температурах. Таким образом, в случае ТР1 чистый продукт образуется только путем двукратного обжига. В случае ТР2 ни при одном технологическом режиме не удастся освободиться в процессе синтеза от образующихся балластных фаз различного состава. Но их минимальности удастся достичь однократным синтезом ТР2 с 0.5 мас. %  $\text{GeO}_2$ .

*Исследование выполнено при финансовой поддержке*

*Министерства науки и высшего образования РФ*

*(Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/ (БАЗ0110/20-3-07ИФ)).*

# НОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV) И ОСОБЕННОСТИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Козлова Т.О.<sup>1</sup>, Теплоногова М.А.<sup>1,2</sup>, Васильева Д.Н.<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия  
taisia.shekunova@yandex.ru

Среди общего ряда редкоземельных элементов, ортофосфаты церия стоят на особом месте за счет возможности существования церия в двух устойчивых степенях окисления, +3 и +4. В отличие от ортофосфатов церия(III), в области знаний о химии ортофосфатов церия(IV) до сих пор имеются значительные пробелы, что во многом связано с фрагментарностью исследований и сложностью получения этих соединений.

Целью данной работы стала разработка методов направленного синтеза новых кристаллических ортофосфатов церия(IV) в гидротермальных условиях исходя из аморфных церийфосфатных гелей, в растворах различных неорганических минерализаторов, а также анализ термического поведения получаемых соединений.

Выявлено, что проведение синтеза в реакционной среде, содержащей избыток ортофосфорной кислоты, позволяет варьировать состав получаемых однофазных продуктов за счет изменения концентрации водного раствора электролита, используемого для гелирования. Данный подход позволил селективно получить новые двойные ортофосфаты церия(IV) состава  $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Обнаружено, что присутствие фторид-анионов в реакционной среде также определяет фазовый состав, получен новый двойной фторид аммония - церия  $\text{NH}_4\text{Ce}_3\text{F}_{10}$ , изоструктурный соединению  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  и  $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ .

Показано, что термолиз  $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$  начинается примерно при 220°C и происходит в несколько ступеней. Первая стадия потери массы заканчивается при 460°C, что вероятнее всего связано с выделением молекулярной воды, а также, вероятно, кислорода. Вторая стадия начинается примерно при 650°C и может быть обусловлена выделением кислорода и формированием монацита, что согласуется с данными рентгенофазового анализа для продуктов отжига. В продукте отжига при 800°C также вероятно присутствует калий-содержащая фаза, что согласуется с литературными данными для подобных соединений.

В ходе термического разложения  $\text{Na}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  формируется структура безводной фазы  $\text{Na}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ , имеющая основной структурный мотив с исходным соединением. Продукт, полученный отжигом при 700°C представляет собой смесь фаз монацита,  $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$  и не идентифицированной примеси.

Термическое разложение  $\text{NH}_4\text{Ce}_3\text{F}_{10}$  в вакууме до температуры 600°C происходит с образованием  $\text{CeF}_3$  и  $\text{CeO}_2$ , образование диоксида церия по всей видимости связано с возможным присутствием воды в исходном соединении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 21-73-00294 «Новые кристаллические ортофосфаты церия(IV)»*

# ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)

Козлова Т.О.<sup>1</sup>, Васильева Д.Н.<sup>1,2</sup>, Теплоногова М.А.<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*taisia.shekunova@yandex.ru*

В настоящее время класс кристаллических ортофосфатов церия(IV) с достоверно установленной структурой насчитывает 13 соединений. Они обычно характеризуются трехмерным каркасом, содержащим пустые или заполненные туннели. Единичные работы, посвященные исследованию сорбционных характеристик кристаллических ортофосфатов церия(IV) к одно-, двух-, трехвалентным ионам металлов указывают на то, что эти соединения обладают селективностью катионного обмена.

Целью данной работы стало исследование возможности катионного обмена на кристаллических ортофосфатах церия(IV), в т.ч. по отношению к нерадиоактивным изотопам Cs(I), Sr(II), Eu(III), поскольку одним из потенциальных применений ортофосфатов церия(IV) рассматривают иммобилизацию ядерных отходов.

В качестве объектов исследования анализировали соединения  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ .

Навески полученных кристаллических продуктов заливали водными растворами щелочей ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) или солей ( $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ) и ставили перемешиваться на неделю, после чего промывали и высушивали.

По данным РСМА соотношение Ce:P в случае использования  $\text{NH}_4\text{OH}$  близко стехиометрическому как до, так и после вымачивания. Дифрактограммы продуктов взаимодействия кристаллических ортофосфатов церия(IV), за исключением  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ , с  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  характерны для рентгеноаморфных соединений, на них также можно видеть широкие рефлексы  $\text{CeO}_2$ . Состав фазы  $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$  до и после взаимодействия с  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$  оставался неизменным, что свидетельствует об отсутствии протекания ионного обмена. По данным РЭМ для исследуемых соединений после взаимодействия с растворами оснований, видно изменение микроструктуры частиц – либо вследствие аморфизации структур, либо формирования на поверхности другой фазы (наиболее вероятно  $\text{CeO}_2$ ).

В результате экспериментов по использованию растворов электролитов отмечено, что на дифрактограммах продуктов наблюдается смещение положения рефлексов в зависимости от используемого раствора соли, которое может указывать на протекание реакций катионного обмена. Наибольшее содержание Cs, Sr и Eu наблюдается для продуктов вымачивания  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ . При этом в случае с солью европия вероятно частичное замещение катионов церия на европий, поскольку значительно изменяется соотношение Ce:P.

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2)*

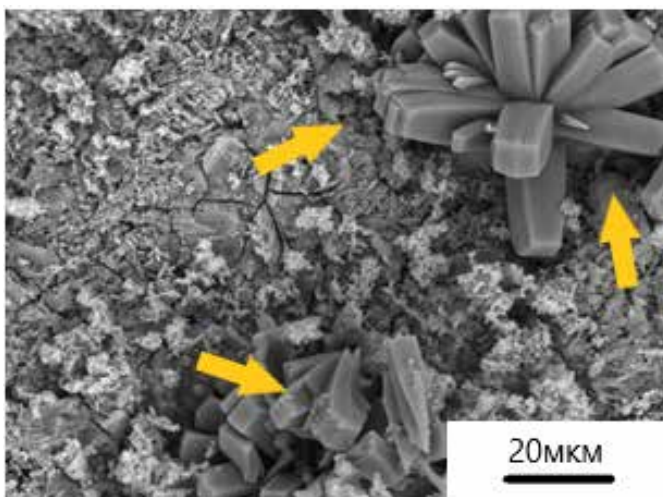
# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ФАЗЫ БОБЬЕРИТ НА ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ ФОСФАТНЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ IN VITRO

**Крохичева П.А., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация  
polinariakroh@gmail.com*

Разработка основ создания новых композиционных магниевых-кальциевых фосфатных цементных (МКФЦ) материалов, предназначенных для замещения и регенерации костных тканей, является актуальной задачей современного материаловедения. В настоящее время значительные усилия направлены на изучение костных цементов на основе минералов фосфата магния, таких как струвит ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) или ньюберит ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ), перспективных в качестве альтернативы кальций-фосфатным цементам (КФЦ). В работе [1] был произведен синтез костных цементов в системе  $(Ca+Mg)/P=2$  методом осаждения из водных растворов, среднее время схватывания цементов составило 8-10 мин, прочность 36-40 МПа. Таким образом, была продемонстрирована возможность применения таких кальциевых-магниевых фосфатных костных цементов (КМФЦ), как альтернатива кальций-фосфатным цементам (КФЦ) для замещения дефектов костной ткани,

В данной работе был произведён синтез материалов с добавлением иона серебра Ag на основе кальциевых-магниевых фосфатов с соотношением  $(Ca+Mg)/P=2$ . Согласно данным РФА, материалы после синтеза и термообработки при 1150 °С характеризовались формированием витлокитовой и станфелдитовой фаз, а также оксида магния. Установлено время схватывания цементов с затворяющей жидкостью (10-15 мин), механические испытания на сжатие показали максимальную прочность около 43,3 МПа на цинк-замещённых цементных образцах. Проведены исследования растворимости цементных материалов в SBF жидкости, где было показано, что на поверхности происходит перекристаллизация фаз в новую минеральную фазу- Бобьерит ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ) (рис. 1).



Исследования in vitro на модельных клетках человека MG63 выявили отсутствие резкой цитотоксичности катион-замещённых цементов. Были проведены исследования способности катион-замещённых цементов ингибировать рост грамм- отрицательных бактерий Escherichia coli.

*Рис.1- Поверхность материала костного цемента после выдержки в жидкости SBF. Жёлтыми стрелками указана фаза Бобьерит.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и  
Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70079.*

[1] Goldberg M. A., Smirnov V. V., Antonova O. S., Smirnov S. V., Shvorneva L. I., Kutsev S. V., Barinov S. M. Magnesium-substituted calcium phosphate cements with  $(Ca+Mg)/P=2$  //Doklady Chemistry. –2016. – V. 467. – №. 1. – P 100-104.



# ВЛИЯНИЕ $B_2O_3$ И $Li_3VO_3$ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ $Li_{1+y}Ti_{1,8y}Ge_{0,2}Al_y(PO_4)_3$ ( $y=0-0,3$ ) СО СТРУКТУРОЙ NASICON

[Курзина Е.А.](#)<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> НИУ «Высшая школа экономики», факультет химии

[katya.kurzina@yandex.ru](mailto:katya.kurzina@yandex.ru)

В настоящее время все большим спросом пользуются литий-ионные аккумуляторы, что связано с возрастанием необходимости хранения энергии. Источники тока на основе лития обладают несколькими недостатками, связанными с использованием жидких электролитов – низкая термическая и электрохимическая стабильность, что может привести к взрыву системы в процессе эксплуатации. Решить проблему безопасного использования литиевых источников тока может замена жидких электролитов твердыми. Наибольший интерес среди твердых электролитов с литий-ионной проводимостью представляет семейство материалов со структурой NASICON, в особенности фосфат лития-титана  $LiTi_2(PO_4)_3$ . Однако низкое значение ионной проводимости ( $<10^{-7}$  См/см при 25 °С) не позволяет использовать данный материал в литиевых источниках тока. Проведение изо- и/или гетеровалентного легирования, а также использование добавок, увеличивающих спекаемость керамики, например, оксида бора  $B_2O_3$ , может привести к увеличению ионной проводимости более, чем на порядок. В связи с этим целью данной работы являются синтез и исследование ионной подвижности керамики  $Li_{1+y}Ti_{1,8y}Ge_{0,2}Al_y(PO_4)_3$  ( $y = 0-0,3$ ) с добавками оксида бора или бората лития.

Твердые электролиты на основе фосфата лития-титана с добавкой оксида бора или бората лития (04 масс %) получены твердофазным методом синтеза. Материалы охарактеризованы с помощью методов РФА, СЭМ, ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{31}P$ . Ионная проводимость изучена методом импедансной спектроскопии. Уточнены параметры элементарной ячейки полученных образцов. Параметры элементарной ячейки изменяются в соответствии с изменением ионных радиусов металлов, занимающих октаэдрические позиции в кристаллической структуре. Показано, что наибольшей величиной проводимости ( $1,4 \cdot 10^4$  См/см) характеризуется образец состава  $Li_{1,2}Ti_{1,6}Ge_{0,2}Al_{0,2}(PO_4)_3$ . Показано, что введение 4% (масс) как оксида бора, так и бората лития приводит к увеличению ионной проводимости. Для всех полученных материалов была рассчитана энергия активации процесса переноса ионов лития.

## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С BODIPY

Молева Н.В., Бобров А.В., Марфин Ю.С.

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Россия  
bobrovalexanderv@gmail.com*

Флуоресцирующие молекулы в настоящее время активно используются в качестве зондов для исследования физико-химических и биохимических систем из-за высокой чувствительности метода, также сильное влияние на спектральные характеристики люминофора оказывает окружающая среда. Одними из перспективных и наиболее исследуемых соединений в этой области является класс открытоцепных олигопирролов – борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY). За счёт узких полос поглощения и флуоресценции, а также довольно простой модификации заместителей их применяют в различных областях науки и техники. Люминофоры на основе BODIPY обладают выраженным откликом на изменение природы окружения их используют как сенсоры на отдельные молекулы, среди которых, например, молекулы ацетона, этанола и бензола. Поэтому данные люминофоры могут найти применение в медицине для диагностики некоторых заболеваний, а также для мониторинга содержания паров ацетона и этанола в воздухе промышленных предприятий и лабораторных помещений. Но, большинство таких сенсоров – жидкофазные, что представляется эксплуатационно не удобным. Одним из способов решения данной задачи является иммобилизация молекул сенсоров в состав матриц-носителей. В качестве матрицы нами были выбраны этилцеллюлоза, аминопропил замещённый кремнезём и ПММА, которые в настоящее время доступны, относительно недороги и позволяют закрепить краситель.

В данной работе описывается получение и исследование сенсорных свойств материалов мезо-фенил/пиридин замещённого BODIPY в полимерных матрицах на основе ПММА, этилцеллюлозы и аминопропил замещённого кремнезёма, которые дают отклик на пары ацетона, бензола и других легколетучих растворителей.

В ходе работы получены гибриды таблетированной и плёночной формы, допированные мезо-фенил/пиридин BODIPY. Определено влияние паров ацетона, бензола и дихлорметана на изменение спектральных характеристик материала. Определены пределы обнаружения ацетона и бензола для материала Ph-BODIPY@EtCel. Доказана возможность использования гибридных материалов с BODIPY люминофором в качестве сенсора на наличие паров ацетона и бензола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90172).*

# ПОЛУЧЕНИЕ БРУШИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТКФ С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ $\text{Ca}^{2+}$ на $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ и $\text{PO}_4^{3-}$ на $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SiO}_4^{4-}$

Мусоев Ш.А., Кнотько А.В., Умиров У.Т.

*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия  
sharif.musoev.17@bk.ru*

Ежегодно разрабатываются новые биоматериалы на основе фосфатов кальция, предлагая дополнительные варианты лечения различных заболеваний костных дефектов. Подавляющее большинство новых биоматериалов используется для устранения костных дефектов, которые способны индуцировать формирование здоровой ткани в тех местах, где естественное восстановление было бы невозможным или затрудненным [1]. В бионауке известно получение брушитных цементов ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) по реакции более основных фосфатов (обычно – трикальцийфосфат (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) с водным раствором фосфорной кислоты или дигидрофосфатов Ca или Mg. Брушитные цементы на основе фосфата кальция в виде имплантатов или пористых материалов зарекомендовали себя как подходящая замена костной ткани, когда они подвергаются лишь незначительному механическому воздействию. Данные материалы разлагаются с образованием других солей кальция и фосфата и широко используется для заполнения костных полостей. Что касается кислотного характера, фосфаты кальция с высоким соотношением Ca/P осаждаются в щелочной среде, тогда как фосфаты с более низким соотношением Ca/P осаждаются в кислой среде.

В данной работе рассмотрены случаи замещения  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{SiO}_4^{4-}$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ . Для формирования фосфатных цементов была использована реакция синтезированных твердых растворов на основе  $\alpha$  и  $\beta$  ТКФ с либо стехиометрическим (для образования брушита) количеством 3М раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , либо стехиометрическим количеством  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вводимого в состав твердого компонента цементной смеси при затворении водой. Для исследования твердых растворов  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$  ( $\text{CaKPO}_4$ ) (98-2 %, 95-5 %, 90-10 %),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (99-1 %, 97-3 %),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  (95-5 %, 90-10 %, 85-15 %, 80-20 %), были получены образцы с мольными соотношениями указанных компонентов. Исследование полученных ТКФ цементов проводились методами рентгеновской дифракции и РЭМ с Рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), также проводилось измерение pH-среды и определение время затвердевания цементов.

[1] S.V.Oliveira, M.V.L.Fook, E.P.Araújo, A.C.B.M.Fook, R.S.C.Lima and W.P.F.Barbosa: Comparison of calcium CPP, Nap and TeCP phosphates, Obtained by Direct (Trans Tech Publications, 2009).

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕШАННЫХ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ $Ti_2AlC-V_2AlC$

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

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия  
il.nagornov.chem@gmail.com

Высокий научный интерес к разработке методов синтеза МАХ-фаз, в том числе сложного состава, в настоящее время вызван не только их высокой востребованностью в составе конструкционных материалов с повышенной трещиностойкостью и стойкостью к термоудару, но и с тем, что они являются предшественниками для получения чрезвычайно перспективного класса 2D-наноматериалов – максенов. Такие материалы, находят применение в качестве хеморезистивных рецепторных материалов, компонентов источников тока и суперконденсаторов, в различных биомедицинских приложениях. В рамках работы изучено влияние температуры синтеза смешанных МАХ-фаз в системе  $Ti_2AlC-V_2AlC$  с использованием защитного расплава солей, в частности, бромида калия.

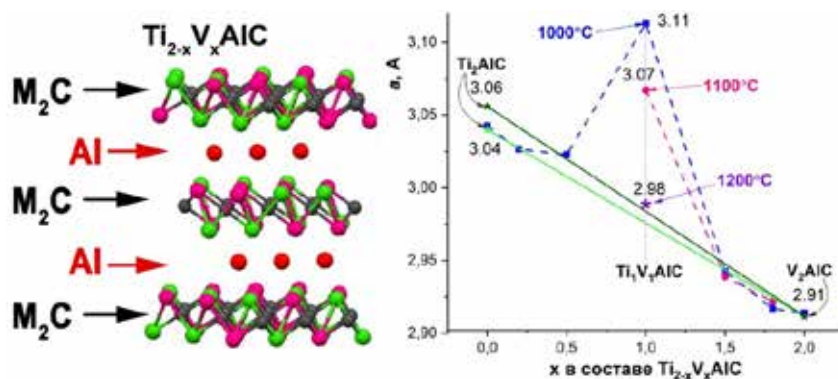


Рис. 1. Изменением параметра решетки  $a$  смешанных МАХ-фаз состава  $Ti_{2-x}V_xAlC$  в зависимости от соотношения  $Ti:V$  и температуры синтеза

Установлено, что имеющаяся в литературе информация о достаточности для формирования МАХ-фаз температуры  $1000^{\circ}C$  соответствует действительности для индивидуальных составов  $Ti_2AlC$  и  $V_2AlC$ , а также для богатых титаном составов  $Ti_{(1.81.5)}V_{(0.20.5)}AlC$ . При этом, прежде всего, для состава  $Ti_1V_1AlC$  при формировании МАХ-фазы наблюдается значительное превышение значения параметра  $a$  над таковым даже для  $Ti_2AlC$ , что может быть связано с неупорядоченностью в плоскости  $M_2C$  ( $M=Ti, V$ ). Показано, что увеличение температуры синтеза до  $1200^{\circ}C$  (рис. 1) приводит к приближению параметров решетки к установленным в известных литературных источниках и рассчитанным по закону Вегарда значениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 21-73-10251, <https://rscf.ru/project/21-73-10251/>.

# ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SiC НА СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ КЕРАМИКИ Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>, ПОЛУЧЕННОЙ РЕАКЦИОННЫМ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

**Нагорнов И.А.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Папынов Е.К.<sup>2</sup>, Шичалин О.О.<sup>2</sup>, Белов А.А.<sup>2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*il.nagornov.chem@gmail.com*

Сверхтугоплавкие карбиды металлов, в частности, тантала, гафния, циркония, вольфрама, имеют важное практическое значение как в виде индивидуальной керамики, так и в составе композиционных материалов, что связано с их рекордно высокими температурами плавления, низким давлением пара при температурах >2000-2500°C, коррозионной стойкости, высокой термо- и электропроводности и хорошим механическим характеристикам. Большой интерес проявляется и к высокопористым керамическим материалам на основе TaC, HfC, ZrC и пр., которые перспективны в качестве теплоизоляционных материалов, работоспособных при температурах >1800-2400°C, материалов для производства медицинских изотопов и др.

Одной из проблем получения керамических материалов на основе сверхтугоплавких карбидов металлов является необходимость применения повышенных температур консолидации (~1900-2400C) из-за высокая ковалентность связи и низкий коэффициент самодиффузии. Уменьшение температуры спекания ультравысокотемпературной керамики может быть достигнуто применением методик реакционного горячего прессования или искрового лазерного спекания. Введение спекающих добавок различной природы, в том числе высокодисперсного карбида кремния также позволяет оптимизировать процесс консолидации.

Целью настоящей работой является изучение влияния введения нанокристаллического карбида кремния на стойкость к окислению пористых керамических материалов Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>, полученных методом реактивного искрового плазменного спекания.

Исходные высокодисперсные порошки состава Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-HfO<sub>2</sub>-C и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-HfO<sub>2</sub>-C-SiC получены с применением гибридного метода [1], включающего контролируемый гидролиз металлсодержащих прекурсоров (алкоксид тантала и алкоксоацетилацетонат гафния) в присутствии полимерного источника углерода и карбонизацию образовавшегося ксерогеля в условиях динамического вакуума.

Для изготовления керамики состава Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> и Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>-30об.% SiC осуществлялось реакционное искровое плазменное спекание композиционных порошков Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-HfO<sub>2</sub>-C и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-HfO<sub>2</sub>-C-SiC, соответственно, с применением установки SPS-515S фирмы “Dr.Sinter·LABTM” (Япония). Синтезированные порошки помещались в графитовую пресс-форму, вакуум в камере составлял 10<sup>-5</sup> атм, давление прессования при консолидации составляло 21.5 МПа. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, с периодичностью 12 импульсов/2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39.6 мс и пауза 6.6 мс. Температура SPS-процесса составляла 1800°C; скорость нагрева в интервале температур 20-650°C составляла 300°/мин, при температурах >650°C – 100°/мин. Время выдержки при максимальной температуре составляло 5 мин, охлаждение образцов до комнатной температуры выполнялось в течение 30 мин. Относительная плотность полученной керамики состава Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> составила 48.4±6.3%, образцов Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>-30об.% SiC – 72.3±0.6%.

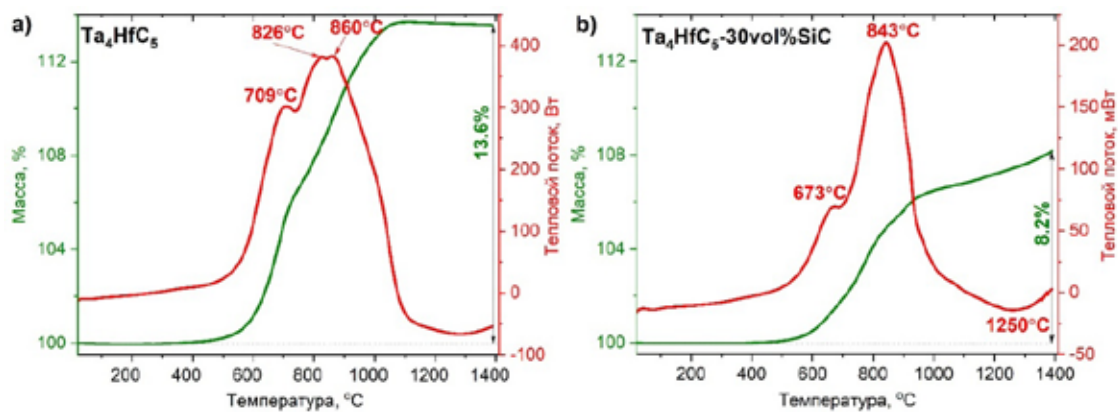


Рис. 1. Кривые ДСК (красные) и ТГА (зеленые) керамических материалов  $Ta_4HfC_5$  (a) и  $Ta_4HfC_5$ -30об.%SiC(b):

*термический анализ в токе воздуха*

Показано, что введение карбида кремния привело не только к стимулированию процесса уплотнения и формированию твердого раствора состава  $Ta_4HfC_5$ , но и к повышению стойкости карбидной керамики к окислению. Так, по данным термического анализа в токе воздуха, для керамики  $Ta_4HfC_5$ -30об.% SiC отмечается не только более высокая температура начала активного окисления (что, вероятно, обусловлено большей плотностью керамики), но и меньший прирост массы за счет окисления, что связано с защитной ролью высокодисперсного карбида кремния, образующего при своем окислении стекловидную пленку на поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
Российского фонда фундаментальных исследований 20-01-00502.*

[1] Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A., et al. Russ. J. Inorg. Chem. 2021. 66:1887–1894. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120172>

# ОКИСЛЕНИЕ СВЕРХЗВУКОВЫМ ПОТОКОМ ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА КЕРАМИКИ $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ , МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГРАФЕНОМ

Нагорнов И.А.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Колесников А.Ф.<sup>2</sup>, Чаплыгин А.В.<sup>2</sup>,  
Лысенков А.С.<sup>3</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория химии легких элементов и кластеров Института общей и неорганической химии им.  
Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
[il.nagornov.chem@gmail.com](mailto:il.nagornov.chem@gmail.com)

Интерес к созданию новых ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния или циркония, допированных карбидом кремния, вызван их высокой перспективностью для наиболее термонагруженных детали высокоскоростных летательных аппаратов, а также в качестве функциональных материалов для солнечной и альтернативной энергетики. При всех их положительных характеристиках существует острая необходимость повышения трещиностойкости и стойкости к термоудару, что приводит к разработке новых методов допирования данных композитов нанопорошками различной химической природы, в том числе углеродными материалами – армирующими углеродными волокнами, нанотрубками, графитовыми пластинками и графеном.

Целью настоящей работы являлось изучения стойкости к окислению ультравысокотемпературного керамического материала ( $\text{HfB}_2\text{-30об.}\%\text{SiC}$ )-2об. %rGO под длительным воздействием (2000 с) сверхзвукового потока диссоциированного воздуха. Керамические материалы состава  $\text{HfB}_2\text{-30об.}\%\text{SiC}$  и ( $\text{HfB}_2\text{-30об.}\%\text{SiC}$ )-2об. %rGO получены методом реакционного горячего прессования высокодисперсного композиционного порошка  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)-rGO}$  при температуре консолидации 1800°C (давление 30 МПа, время выдержки при максимальной температуре 15 мин, Ar). Установлено, что температура поверхности модифицированной графеном керамики под воздействием нагрева высокоэнтальпийным воздушным потоком (тепловой поток  $q$  достигал 779 Вт·см<sup>-2</sup>) не превысила значения 1700°C, что на 650-700°C меньше, чем для керамики  $\text{HfB}_2\text{-30об.}\%\text{SiC}$  (рис.1). Это может быть связано с повышением эффективности теплопередачи от образца в водоохлаждаемую модель за счет более высокой теплопроводности полученного материала ( $\text{HfB}_2\text{-30об.}\%\text{SiC}$ )-2об. %rGO.

Меньшая температура поверхности материала ( $\text{HfB}_2\text{30об.}\%\text{SiC}$ )-2об. %rGO, которая не приблизилась к 1750-1900°C (при которых обычно происходит интенсивное испарение  $\text{SiO}_2$ ) приводит к значительно меньшей степени его деградации. В частности, толщина окисленной приповерхностной области уменьшилась практически на порядок, а формирование сплошного слоя, обедненного SiC, не наблюдалось.

Показаны особенности микроструктуры окисленной поверхности и приповерхностной области, обусловленные менее жестким температурным режимом, установившимся в результате аэродинамического нагрева модифицированного графеном керамического материала.

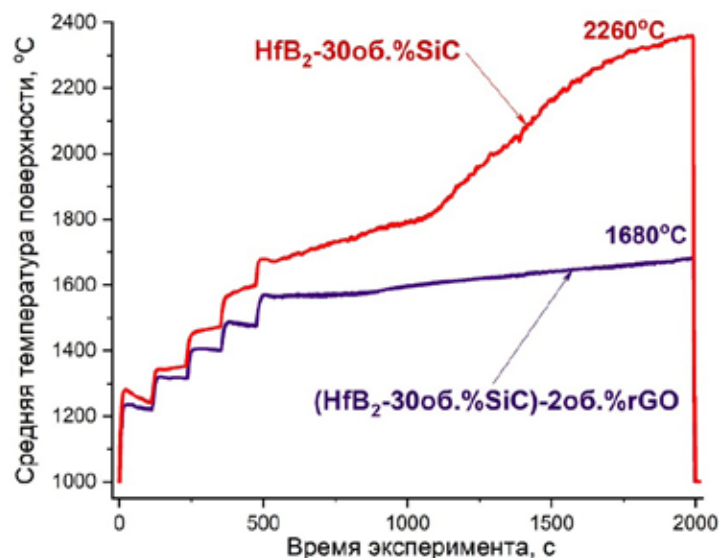


Рис. 1. Изменение средней температуры поверхности ультравысокотемпературной керамики  $\text{HfB}_2\text{-30об.}\% \text{SiC}$  и  $(\text{HfB}_2\text{-30об.}\% \text{SiC})\text{-2об.}\% \text{rGO}$  под воздействием ступенчатого нагрева сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха

Полученные данные показали эффективность допирования ультравысокотемпературных керамических материалов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  пластинками графена с точки зрения не только улучшения трещиностойкости и термостойкости, но и предотвращения значительной деградации под воздействием высокоэнтальпийного сверхзвукового воздушного потока при локальном перегреве поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
Российского фонда фундаментальных исследований 20-01-00056.*

[1] Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., et al. Russ. J. Inorg. Chem. 2021. 66:1405–14155. <https://doi.org/10.1134/S003602362109014X>



# ВОЗМОЖНОСТЬ СИНТЕЗА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ TaTe<sub>2</sub> МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Никонов К.С.

Лаборатория Высокочистых веществ ИОНХ РАН

NikonovK.S@yandex.ru

Дителлуриды тантала TaTe<sub>2</sub> относятся к семейству слоистых дихалькогенидов переходных элементов (TMDC). Характерная слоистая структура определяет физические свойства этих соединений и облегчает получение низкоразмерных материалов на их основе путем эксфолиации.

Исходные кристаллы TaTe<sub>2</sub> были получены методом химических транспортных реакций с использованием I<sub>2</sub> в качестве транспортного агента. Низкоразмерные образцы TaTe<sub>2</sub> были получены путем ультразвуковой обработки кристаллов 2H-TaTe<sub>2</sub> в водной среде и в растворе NMP.

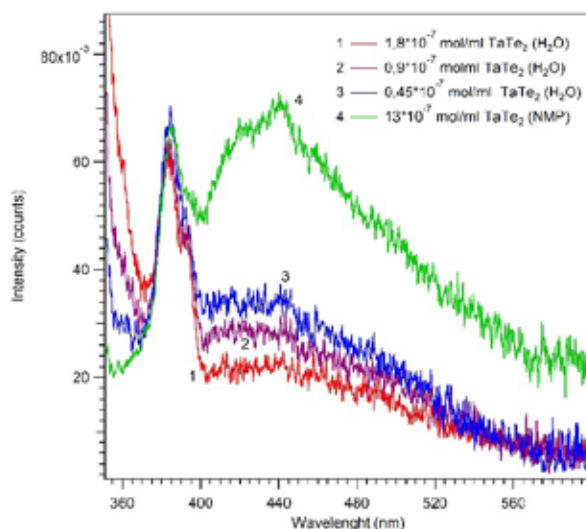


Рис. 1. Спектры люминесценции TaTe<sub>2</sub> в различных концентрациях.  $\lambda_{ex} = 340$  нм.

На рис.1 показаны спектры люминесценции образцов TaTe<sub>2</sub>, эксфолированных в NMP (4) и в воде (1-3). Видно, что интенсивность полосы люминесценции TaTe<sub>2</sub> (~440 нм) приблизительно в 3,5 раз выше в случае NMP, чем в случае воды, при этом содержание TaTe<sub>2</sub> в случае NMP выше в 6,5 раз. Интенсивность этой полосы увеличивается при разбавлении водного раствора, содержащего флейки TaTe<sub>2</sub>, что может говорить о наличии концентрационного тушения. Положение максимума полосы люминесценции остается неизменным, что говорит о небольшой разнице в размерах излучающих частиц.[1] Из полученных данных можно заключить, что вода может быть использована для получения люминесцентных флейков TaTe<sub>2</sub> в низкой концентрации. При повышении концентрации наблюдается быстрая седиментация дихалькогенида, что приводит к уменьшению эффективности эксфолиации по сравнению с органическими растворителями, такими как NMP.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИОНХ РАН

[1] Tantalum disulfide quantum dots: preparation, structure, and properties Zhou, L., Sun, C., Li, X. et al // Nanoscale Research Letters, 2020. V.15. 20. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-3250-1>

# АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ Zn-ТКФ

Преображенский И.И.<sup>1,2</sup>, Фадеева И.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия.

*preo.ilya@yandex.ru*

Важнейшей проблемой при лечении дефектов костной ткани является возникновение инфекционных заболеваний [1], которую возможно предотвратить при использовании антибиотиков или антибактериальных ионов, таких как цинк, который также является важным биологическим элементом и участвует в развитии костной массы [2]. Устойчивость бактерий к действию антибиотиков становится важной проблемой при лечении инфекционных заболеваний. В настоящее время активно разрабатываются биоматериалы для лечения дефектов костной ткани на основе фосфатов кальция, а именно на основе гидроксипатита и трикальцийфосфата (ТКФ) [3]. Целью данного исследования явились разработка новых цементов с антибактериальными свойствами на основе ТКФ и Zn-замещенного ТКФ и исследование антибактериальных свойств полученных цементов.

Метод механоактивации использовали для получения незамещенного и цинк-замещенного ТКФ (Zn-ТКФ). Брушитовые цементы на основе порошков после обжига при 900°C получали при затворении смеси ТКФ или Zn-ТКФ и монокальцийфосфата моногидрата приготовленным раствором лимонной кислоты. Антибактериальную активность определяли по ширине зоны ингибирования для трех видов бактерий: *E. coli*, *E. faecalis* и *P. aeruginosa*.

Согласно РФА анализу все цементы являются брушитовыми без содержания примесных фаз, соответствующих исходным реагентам. Было показано, что цементы как на основе Zn-ТКФ, так и на основе ТКФ проявляют антибактериальную активность. Причем цемент, допированный цинком, демонстрирует более сильную антибактериальную активность, которая выражается в большей бактериальной зоне ингибирования по сравнению с цементом на основе ТКФ для всех трех протестированных видов бактерий: *E. Coli*, *E. faecium* и *P. aeruginosa*, которые наиболее часто встречаются в ортопедической хирургии. Таким образом, разработанные цементы на основе Zn-ТКФ проявляют антибактериальную активность и могут быть рекомендованы при регенерации поврежденных участков костной ткани.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
Российского научного фонда РФФ № 22-23-00278.*

[1] *Aguilera-Correa J.J., Gisbert-Garzarán M., Mediero A. et al. Arabic gum plus colistin coated moxifloxacin-loaded nanoparticles for the treatment of bone infection caused by Escherichia coli. Acta Biomaterialia, 2022, 137, 218-237.*

[2] *Bayrak B.B., Arda-Pirinci P., Bolkent S., Yanardag R. Zinc prevents ethanol-induced oxidative damage in lingual tissues of rats. Biological Trace Element Research, 2022, 200(2), 720-727.*

[3] *Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhensky I.I., Mamin G.V., Davidova G.A., Agafonova N.V. et al. Improved cytocompatibility and antibacterial properties of zinc-substituted brushite bone cement based on  $\beta$ -tricalcium phosphate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2021, 32(9), 1-12.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИОБАТОМ КАЛИЯ-НАТРИЯ

Рабданова А.А.<sup>1</sup>, Селимов Д.А.<sup>1</sup>, Шуайбов А.О.<sup>1</sup>, Абдурахманов М.Г.<sup>1</sup>, Гюлахмедов Р.Р.<sup>1</sup>, Смейкалова Т.Б.<sup>2</sup>, Собола Д.С.<sup>1</sup>, Касткова К.<sup>3</sup>, Рамазанов Ш.М.<sup>2</sup>, Оруджев Ф.Ф.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Дагестанский Государственный Университет, Махачкала

<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

<sup>3</sup>Брненский технологический университет, Чешская республика

<sup>4</sup>Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта, Калининград

rabadanova.alinka@mail.ru

Пьезофотокаталитическая (ПФК) очистка воды - наиболее перспективная технология, как с точки зрения окружающей среды, так и с точки зрения энергетики. Одним из перспективных материалов для ПФК является органический полимер поливинилиденфторид (ПВДФ). В данной работе методом электроспиннинга была синтезирована пьезоактивная нановолоконная композитная пленка ПВДФ\KNN сочетающая в себе бипьезоэлектрические свойства ПВДФ и ниобат калия-натрия KNN. Были исследованы морфология и структура пленок методами СЭМ, ИК-Фурье спектроскопии, РФЭС и изучена пьезофотокаталитическая активность при разложении органического красителя Метиленового Синего (МС).

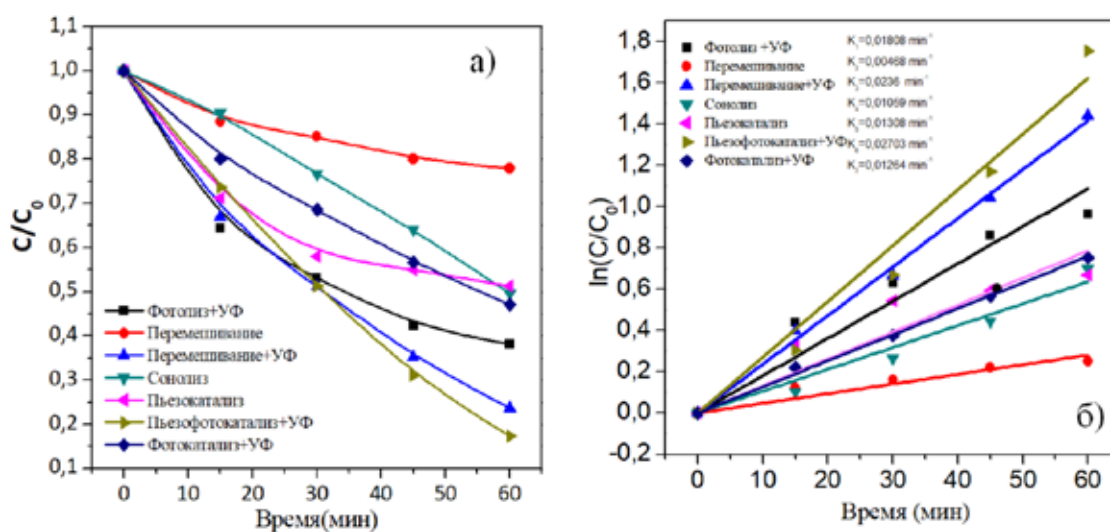


Рис. 1. а) Кривые деградации МС ( $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , 20 мл); б) зависимость  $\ln(C/C_0)$  от времени облучения для нановолокон ПВДФ/KNN УФ-видимым светом

Наибольшую активность при разложении МС показал пьезофотокатализ 82.6%. Эффективность разложение МС была исследована также процессах фотолитиза 61.9 %, сонолизиза 51.3%, ультразвукового (УЗ) пьезокатализиза - 48.7% и пьезокатализиза от перемешивания, на магнитной мешалке 76.2 %. При фотокатализитическом процессе эффективность уменьшается относительно фотолитиза, свидетельствуя о том, что фотокатализит при таком дизайне структуры не протекает в отсутствие механического возбуждения пьезопотенциала. Тот факт, что при пьезофотокатализизе активность катализатора значительно возрастает относительно пьезокатализиза, свидетельствует о том, что генерируемый от механических возбуждений пьезопотенциал меняет энергетическое состояние композита засчет изгиба зон и максвелл-вагнеровской поляризации, делая возможным фотокатализит. Это является подтверждением наличия у материала пьезофототронного эффекта.

# ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ НА СВОЙСТВА СПЕЧЕННОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Румянцев Н.И.<sup>1,2</sup>, Бодалёв И.С.<sup>1</sup>, Голуб А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия

*nikivarum8777@gmail.com*

В металлообработке широко используются быстрорежущие инструменты, которые производятся посредством спекания многокомпонентной шихты на основе карбида вольфрама. При спекании наблюдается рост зерна карбида вольфрама, что отрицательно сказывается на свойствах изготавливаемых изделий. Для контроля роста зерна в исходную смесь вводятся специальные ингибиторы роста зерна, из них наибольшую эффективность имеют соединения ванадия. Механическое смешение, используемое в целях введения ингибитора в состав смеси чаще всего, не дает в достаточной мере гомогенизации исходной смеси, и в результате возможен аномальный рост зерен. Для решения этой проблемы в данной работе ингибитор в виде оксида ванадия наносился на карбид вольфрама методом молекулярного наслаивания посредством проведения от 1 до 4 циклов попеременной обработки поверхности карбида вольфрама парами оксохлорида ванадия (V) и воды при температуре 200 °С.

Содержание общего углерода в порошках карбида вольфрама уменьшалось с увеличением числа проведенных циклов молекулярного наслаивания до субстехиометрических величин, соответствующих брутто-формуле  $WC_{0,98}$ . Данный эффект может быть связан с совместным воздействием химического фактора (оксохлорида ванадия) и температуры, приводящим к окислению углерода и уменьшению его общего количества в порошках.

Полученные с помощью растровой электронной микроскопии снимки микроструктуры спеченных образцов показывают успешное ингибирование роста зерна при 3 и 4 циклах молекулярного наслаивания. Так, в образце с 4 проведенными циклами рост зерен не превышал 3 %. Величина коэрцитивной силы в спеченных заготовках при увеличении числа проведенных циклов возрастала, практически выходя на плато, что косвенно свидетельствует о возрастающем эффекте ингибирования роста зерен в сплаве (связано с уменьшением толщины прослоек Co между зернами карбида). Содержание магнитной фазы (доля магнитного кобальта от общего количества кобальта, показывающая, в каком количестве металла-связки не растворялся карбид) при повышении числа проведенных циклов уменьшалось, доходя при максимальном количестве циклов до 6,18 масс. %.

Значения коэрцитивной силы и количества магнитной фазы являются следствием появления в структуре сплава сложных карбидов - η-фазы. Наличие η-фазы (интерметаллидов, сложных соединений  $Co_xW_yC_z$ ) объясняется как неравномерным распределением металlosвязки, так и обедненностью сплавов свободным углеродом. В дальнейшем планируются эксперименты с добавлением свободного углерода на стадии смешения основных компонентов сплавов.

*Синтез и химический анализ модифицированного карбида вольфрама были выполнены в ИЦТМН СПбГТИ(ТУ)*

*(договор с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).*

# ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА $ZrO_2$ КЕРАМИКИ ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Смирнов С.В.<sup>1</sup>, Быль Г.Д.<sup>2</sup>, Оболкина Т.О.<sup>1</sup>, Гольдберг М.А.<sup>1</sup>, Антонова О.С.<sup>1</sup>, Донская Н.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИМЕТ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>МИТХТ, Москва, Россия

Films20-10@ya.ru

Современные методы 3D печати позволяют получать изделия сложной заданной формы с контролируемой внутренней геометрией на основе компьютерной модели. Одним из таких методов является микростереолитография (SLA, LCD DLP), при которой печать производится посредством послойной фотополимеризации органических смесей (олигомера, мономера, фотоинициаторов, пластификаторов и т.д.) под воздействием лазера или световых экранов с излучением определенной длины волны. Данный метод позволяет получать 3D объекты практически любой формы с наиболее высоким разрешением печати от 10 мкм.



Рис. 1. Образцы  $ZrO_2$  полученные при помощи DLP 3D печати предназначенные для проведения испытаний *in vivo*.

Установлено влияние комплексных добавок, содержащих  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  на механические свойства, фазовый состав, микроструктуру, усадку, пористость  $ZrO_2$  керамики. В результате введения добавок удалось существенно повысить активность материала к спеканию, снизить температуру спекания до 1100 °С. Таким образом получены плотные нанокристаллические материалы с размером кристаллов 50-70 нм, прочностью при изгибе до 655 МПа. Полученные составы керамики были использованы при печати DLP методом с использованием модифицированного оборудования в соотношении фотополимер-керамика от 1:1 до 1:1,22 (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента СП-1637.2021.4

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ ОЧИСТКЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Смирнова Д.Н.<sup>1</sup>, Смирнов Н.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН),  
Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Иваново, Россия  
dasha.nicolaevna@mail.ru*

Решение проблемы очистки экстракционной фосфорной кислоты связано с разработкой эффективных адсорбентов, которые дают возможность проводить дефторирование при более низких температурах, что позволяет практически полностью уловить соединения фтора и сократить выбросы в атмосферу.

Перспективным направлением модифицирования углеродных материалов является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных групп, содержащих оксикарбид кремния. Уникальная структура оксикарбидов кремния определяет все их свойства, в частности высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. Недостатком таких композитных систем является высокая стоимость их получения.

Предложен новый подход к синтезу кремнийоксиуглеродных адсорбентов, основанный на взаимодействии активированного угля и соединений, содержащих оксид кремния, в частности белая сажа, метасиликат натрия.

Путем механохимической активации в измельчающем оборудовании активированного угля БАУ с белой сажой был получен кремнийоксиуглеродный адсорбент, содержащий в своем составе оксикарбид кремния, что подтверждено как рентгеноструктурным анализом, так и ИК-спектроскопией образцов [1]. На следующем этапе исследований были получены кремнийоксиуглеродные композиты с помощью золь-гель технологии. Активированный уголь обрабатывали метасиликатом натрия.

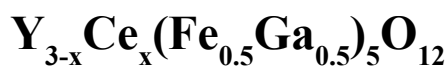
На ИК-спектрах образцов, полученных по золь-гель технологии, наблюдаем полосы поглощения, отвечающие за колебания оксикарбида кремния Si-O-C. Применение метода рентгенофазового анализа позволяет получить наиболее полную информацию о структуре и степени кристалличности образцов. Рентгенограмма адсорбента носит размытый характер. Уголь в основном находится в рентгеноаморфном состоянии, присутствуют слабовыраженные рефлекссы, соответствующие аморфной фазе SiO<sub>2</sub>.

Установлено, что адсорбент выполняет две функции: ускоряет удаление соединений фтора и адсорбирует выделяющиеся соли железа, алюминия, кальция и других примесей.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР  
(проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования  
научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России,  
соглашение № 075-15-2021-671).*

[1] Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты. - Известия ВУЗов. Химия и хим. технология, 2014.

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Смирнова М.Н.<sup>1</sup>, Копьева М.А.<sup>1</sup>, Никифорова Г.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр коллективного пользования ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН

*smirnova\_macha1989@mail.ru*

Работа связана созданием порошкообразных материалов на основе твердых растворов состава  $Y_{3-x}Ce_x(Fe_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$  для устройств магнитооптики.

Актуальность работы обусловлена тем, что материалы на основе церийсодержащих феррогранатов ( $Ce_3Fe_5O_{12}$ ) характеризуются наиболее высокими магнитооптическими свойствами. Однако в виде монокристаллов или керамики из-за большого ионного радиуса  $Ce^{3+}$  (1.14 Å)  $Ce_3Fe_5O_{12}$  не получен. В связи с этим, особую актуальность приобретает возможность синтеза гомогенных церий-замещенных феррогранатов с предельно возможным содержанием церия, например, путем замещения части ионов  $Y^{3+}$  в  $Y_3Fe_5O_{12}$  на  $Ce^{3+}$ .

Синтез образцов проводили методом сжигания геля. Для этого стехиометрические количества 3-водного карбоната иттрия («х.ч.»), нитрата церия («ч»), карбонильного железа («ос.ч»), металлического галлия (квалификации «х.ч.») растворяли в разбавленной азотной кислоте. Затем в полученный раствор добавляли поливиниловый спирт  $(CH_2CHOH)_n$ , исходя из расчета 0.12/n моль ПВС на 0.01 моль феррита.

Реакционные смеси упаривали в реакторе при постоянном перемешивании до состояния гелей. При увеличении температуры до 130°C гели в процессе горения превращались в мелкодисперсные порошки желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки диспергировали с помощью шаровой мельницы и отжигали при 750°C в печи в течение 2 часов при давлении  $\approx 10^{-2}$  Па.

В работе обсуждается необходимость создания с целью уменьшения вероятности окисления катионов  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$  кислород-дефицитных условий термической обработки образцов.

Обсуждается вопросы, связанные с компенсацией напряжений, возникающих при замещении части ионов  $Y^{3+}$  на  $Ce^{3+}$  в структуре граната. В частности, сделан вывод о том, что при замещении части ионов  $Fe^{3+}$  на  $Ga^{3+}$  фаза граната становится более стабильной не только в кислород-дефицитной атмосфере, но и на воздухе. При этом присутствие катионов  $Ga^{3+}$  в составе компенсируют кристаллические напряжения, приводящие к неоднородностям при замещении  $Y^{3+}$  на  $Ce^{3+}$  в структуре граната.

В результате исследований было установлено, что замещение ионов  $Fe^{3+}$  на  $Ga^{3+}$  в соотношении 1:1 и применение вакуумного отжига прекурсора, полученного методом сжигания геля, позволило повысить содержание церия в структуре граната до 16.7% по отношению к иттрию без образования примеси  $CeO_2$ .

Полученный  $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$  является термически стабильным. Его последующий отжиг на воздухе при 750°C в течение 5 часов после кристаллизации в вакууме не приводит к появлению примесных фаз.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ТИТАНОМ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ СОСТАВА $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Черкасова Н. А.<sup>1</sup>, Живулин В. Е.<sup>1</sup>, Стариков А. Ю.<sup>1</sup>, Живулин Д. Е.<sup>1</sup>, Винник Д. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия  
*Cherkasova.N.A@yandex.ru*

В данной работе для дальнейших исследований электрофизических свойств были получены образцы титанзамещенного гексаферрита бария в виде керамики. Преимущество керамики в отсутствии анизотропии при измерениях и как следствие, более усредненных данных не зависящих от кристаллографического направления, а также сведение к минимуму дефектов в отдельных монокристаллах. Образцы были получены методом твердофазного синтеза. Исходные компоненты взвешивали в стехиометрических пропорциях, соответствующих формуле  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ , далее перетирали в агатовой ступке для гомогенизации состава, прессовали в таблетки и спекали на платиновой подложке при температуре  $1400^\circ\text{C}$  на протяжении 5 часов. После этого проводили изучение методами порошковой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии которое показало, что образцы не имеют второй фазы. Энергодисперсионный анализ показал соответствие изначально запланированного и полученного составов керамики. Результаты измерений приведены на рис. 1.

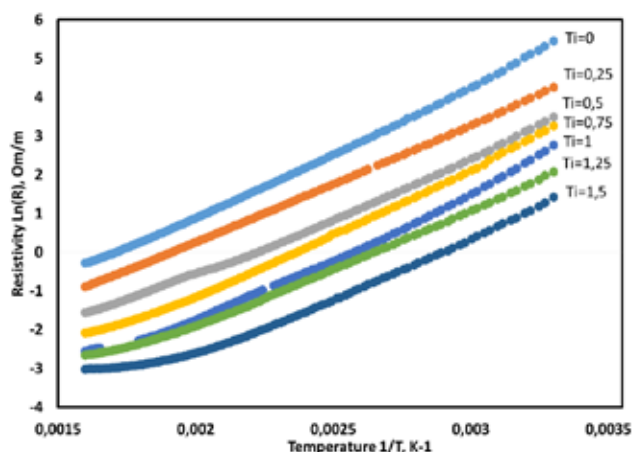


Рис. 1. Зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры

Из графика видно, что с увеличением степени замещения титаном сопротивление становится меньше, а электропроводность увеличивается. Ход зависимости для всех образцов одинаковый и в большинстве своем имеет линейный характер, что соответствует полупроводниковому типу проводимости. По углу наклона линейных участков графика была рассчитана ширина запрещенной зоны, которая равна 0,51 эВ. Увеличение концентрации замещающего железо титана приводит к увеличению удельной проводимости образцов. Ширина запрещенной зоны при этом остается неизменной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-08-00716 и гранта Президента РФ для молодых докторов наук МД – 5612.2021.4.



# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Ni-Zn-Co ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

**Шерстюк Д.П.<sup>1</sup>, Живулин В.Е.<sup>1</sup>, Винник Д.А.<sup>1</sup>, Гудкова С.А.<sup>1</sup>, Жеребцов Д.А.<sup>1</sup>,  
Алёхина Ю.А.<sup>2</sup>, Перов Н.С.<sup>2</sup>, Труханов А.В.<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

<sup>3</sup>Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

<sup>4</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

sherstiukd@susu.ru

В работе представлены результаты синтеза керамических феррит-шпинелей с общей формулой  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0 - 0,9$ ; шаг - 0,3). Серия образцов была получена методом твердофазного синтеза (время и температура изотермической выдержки 5 ч и 1150 °С соответственно). Также стояла задача исследовать структурные характеристики материала и определить пористость получаемой керамики, так как такие параметры напрямую связаны с функциональными свойствами ферритов.

На основе данных, полученных в результате элементного анализа (на электронном микроскопе Jeol JSM 7001F, INCA X-max 80), можно сделать заключение, что заданные и фактические формулы согласуются. Фазовый состав образцов исследовали на порошковом дифрактометре фирмы Rigaku, Optima IV. Дифрактограммы исследуемых образцов представлены на рис. 1. Кажущаяся плотность  $\rho$  была исследована на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340, Micromeritics. Рентгеновская плотность была рассчитана по формуле  $\rho_x = 8M/N_A a^3$ . Величина пористости представляет собой соотношение  $P = (1 - (\rho/\rho_x)) \cdot 100\%$ . В результате получена зависимость величины пористости от степени замещения никелем  $x(\text{Ni})$  (см. рис. 2).

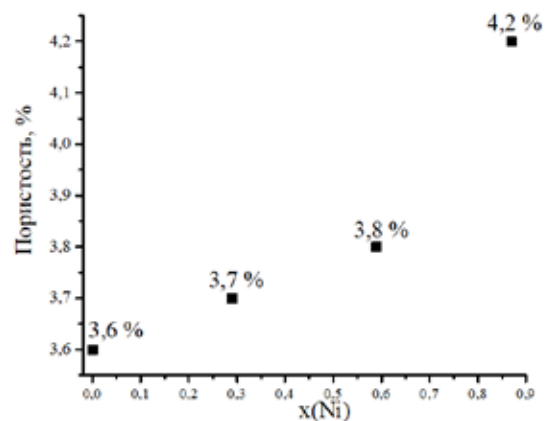
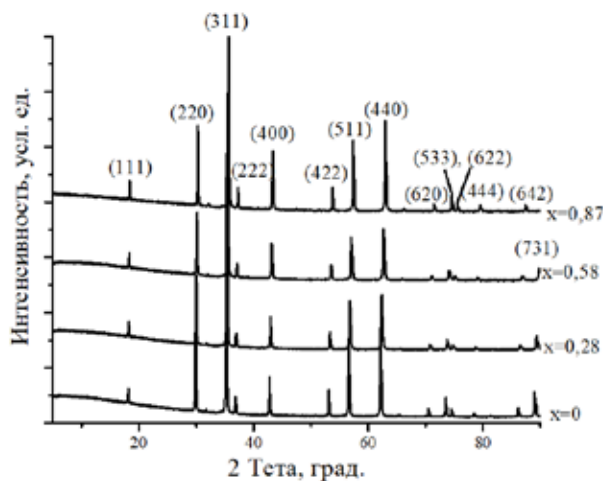


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Рис. 2. Зависимость пористости от  $x(\text{Ni})$

Таким образом, был отработан комплекс физико-химических параметров для синтеза монофазных образцов Ni, Zn, Co ферритов. Полученные образцы обладают относительно высокими значениями плотности в области применения керамических оксидных материалов. Пористость образцов варьируется в интервале от 3,6 до 4,2 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00716 и гранта Президента РФ для молодых докторов наук МД – 5612.2021.4



**СЕКЦИЯ  
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ:  
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ»  
ФЛЭШ - ДОКЛАДЫ**

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН И ЦЕРИЙ

[Арбанас С.<sup>1</sup>](#), Колесник И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Студент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ

<sup>2</sup>к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ  
s-arb@mail.ru

Неорганические пигменты с фотопротекторными свойствами широко используются при изготовлении декоративных и уходовых косметических средств. Наиболее часто в настоящее время в качестве таких пигментов используются  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Однако фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  может приводить к окислению компонентов косметического средства и возникновению окислительного стресса у клеток кожи. В связи с этим необходимо стремиться к подавлению фотокаталитической активности неорганических пигментов, используемых в косметике. Известно, что  $\text{CeO}_2$  может выступать в качестве антиоксиданта, поглощающего свободные радикалы, при этом его солнцезащитные свойства сравнимы с  $\text{TiO}_2$ .

Поэтому целью данной работы был синтез композитных неорганических оксидных пигментов, содержащих титан и церий, и изучение их фотопротекторных свойств.

Для синтеза пигментов был использован гидротермальный метод, позволяющий получать слабоагрегированные нанокристаллические материалы. В качестве соединений-предшественников, содержащих титан и церий, были использованы  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  и  $\text{CeCl}_3$ , в качестве регулирующего кислотность среды реагента –  $\text{NaOH}$ .

Полученные пигменты были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Фотопротекторные свойства пигментов были охарактеризованы согласно международному стандарту ISO 24443, а цветовые характеристики – по международному стандарту ISO 11664-4.

Согласно полученным данным, при проведении гидротермальной обработки  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  и  $\text{CeCl}_3$  в кислой среде ( $\text{pH} = 2,5$ ) происходит формирование фазы рутила. При доведении  $\text{pH}$  растворов, содержащих до  $\text{pH} = 13,3$  с последующей гидротермальной обработкой диапазоне мольных соотношений  $\text{Ce}:\text{Ti}$  от 0:1 до 0,1:0,9 наблюдается формирование фазы со структурой  $(\text{Na,H})_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При мольном соотношении  $\text{Ce}:\text{Ti} = 0,5:0,5$  формируется фаза  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Образцы, содержащие эту фазу характеризуются наиболее высокими значениями фотопротекторных свойств: солнцезащитный фактор достигает 14, при типичном значении для оксида титана, равном 2-3.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00969\_a)*

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЯ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ СИККАТИВА

[Бешкарева Т.С.](#)<sup>1,2</sup>, Разумов М.И.<sup>2</sup>, Козлова Т.О.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Лаборатория синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН  
[beshkareva.tanya@gmail.ru](mailto:beshkareva.tanya@gmail.ru)

В настоящий момент существует множество методик синтеза водных золь нанокристаллического диоксида церия (НДЦ), востребованных в различных областях, в т.ч. в биомедицинских целях. В то же время сведения о получении стабильных растворов наночастиц  $\text{CeO}_2$  в неполярных растворителях достаточно ограничены. Целью данной работы стала разработка способа получения агрегативно-устойчивого золя нанокристаллического диоксида церия в среде неполярного растворителя.

В качестве исходной соли использовали  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ . Методом гидротермального синтеза получали водный золь  $\text{CeO}_2$ , который модифицировали 2-этилгексановой кислотой и переводили в среду неполярного растворителя – гептана. Образцы анализировали методами динамического рассеяния света, электронной спектроскопии поглощения, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии.

Комплексом методов физико-химического анализа подтверждено, что полученный золь состоит из частиц кубического диоксида  $\text{Ce}(\text{IV})$ , и показано, что размер частиц составляет около 5 нм.

Было оценено воздействие полученных наночастиц диоксида церия на льняное масло в процессе его УФ-деградации. Для этого образцы льняного масла, содержащие 0 и 0.2 объемных процента золя диоксида церия в гептане, подвергали облучению в УФ-камере. Каждый час проводили отбор проб для анализа вязкости, индекса преломления, УФ-видимых и ИК-спектров.

Исследование вязкости показало, что масло, содержащее  $\text{CeO}_2$ , после обработки в УФ-камере загустевает в большей степени, чем чистое льняное масло. Анализ индекса преломления подтверждает активность добавки НДЦ в качестве сиккатива. Результаты УФ-видимой и ИК-спектроскопии показывают, что процесс деградации масла происходит в соответствии с данными других работ, и при этом добавка НДЦ не влияет на его механизм.

Таким образом, в результате данной работы был разработан способ синтеза золя диоксида церия в среде неполярного растворителя и была проведена оценка его влияния на процесс окислительной полимеризации льняного масла. Полученные данные указывают на перспективность использования полученного продукта в качестве сиккатива.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00416.*

# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ И СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ-НАТРИЯ $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ДЛЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ БИОКЕРАМИКИ

**Битанова В.А., Путляев В.И.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия  
viktoriiia.bitanova@chemistry.msu.ru*

Перспективными материалами для формирования биокерамики являются натрийсодержащие фосфаты кальция за счет своей биосовместимости и оптимальной скорости резорбции. Повысить остеоconductивность материалов на их основе можно формированием в структуре имплантата системы пор при помощи метода стереолитографической 3D-печати [1]. Осложнение, возникающее при таком подходе, заключается в необходимости использования наноразмерных порошков фосфатов, которые невозможно получить в результате традиционного твердофазного синтеза. В связи с этим необходима разработка методики растворного синтеза резорбируемых фосфатов кальция с учетом легкости выпадения в осадок соединений гидроксиапатитного состава.

Для синтеза наноразмерных порошков трикальцийфосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , фазы «А»  $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$  и ренанита  $\text{CaNaPO}_4$  был применен золь-гель метод. В качестве исходных веществ использовались этилендиаминтетраметилефосфоновая кислота ЭДТМФ (или ее натриевая соль) и нитрат кальция. Гелеобразование происходило за счет реакции поликонденсации между лимонной кислотой и этиленгликолем при нагревании (метод Печини) или за счет фотополимеризации раствора, содержащего диакрилат полиэтиленгликоля и фотоинициатор ТПО-Li. Полученные гели подвергались термической обработке при температурах в диапазоне 500-800 °С. Были проанализированы фазовый состав и микроморфология полученных образцов при различных температурах обжига и концентрациях исходных веществ.

Порошки, полученные в результате синтеза ТКФ и ренанита, являются однофазными. При получении фазы «А» продукт представляет собой смесь ТКФ и ренанита из-за разложения синтезируемой высокотемпературной модификации при охлаждении. При высоких температурах (800 °С и выше) образуются крупные частицы диаметром более 2 мкм, что свидетельствует о высокой активности полученных порошков в процессах спекания. Оптимальный диапазон температур синтеза, позволяющий получить частицы размером 200-500 нм, лежит в пределах 510-610 °С.

Предложенная методика синтеза, по-видимому, является универсальной для получения фаз системы  $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ .

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 19-19-00587.*

[1] Vorndran E., Moseke C. and Gbureck U. 3D printing of ceramic implants // Mat. Res. Soc. 2015. Vol. 40. P. 127-136.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

**Бочарова В.А.<sup>1,2</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Мурадова А.Г.<sup>1</sup>,  
Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
*Valentina\_2000@bk.ru*

Возрастающая потребность человечества в электроэнергии обуславливает необходимость в разработке всё более эффективных устройств преобразования и накопления энергии. В этом контексте одним из наиболее перспективных типов устройств являются суперконденсаторы, которые ввиду своих преимуществ (высокая удельная мощность, плотность энергии, скорость заряда-разряда) могут эффективно конкурировать с популярными на сегодняшний день устройствами накопления электроэнергии. В качестве электродных материалов суперконденсаторов часто используются оксиды переходных металлов, проявляющие высокую окислительно-восстановительную активность ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  и др.) [1], а устройства на их основе за счёт псевдоемкостного эффекта демонстрируют значительно более высокую удельную ёмкость по сравнению с аналогами, работающими по принципу двойного электрического слоя. Дополнительного улучшения рабочих характеристик возможно достигнуть с использованием оксидов переходных металлов сложного состава, таких как  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{CoMoO}_4$ , с анизотропной микроструктурой, в том числе с иерархической организацией частиц. Удобным при получении подобных структур является гидротермальный метод, позволяющий тонко контролировать процесс синтеза [2]. Таким образом, целью работы было изучение процесса гидротермального синтеза иерархически организованных наноструктур состава  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoO}_4$  в виде порошков и покрытий. В ходе исследования было показано влияние условий синтеза на процесс самоорганизации наночастиц данных составов с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1749.2022.1.3.*

[1] T. L. Simonenko, V. A. Bocharova, N. P. Simonenko et al., Formation of One-Dimensional Hierarchical  $\text{MoO}_3$  Nanostructures under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol.65. Iss. 4. P. 459.

[2] T. L. Simonenko, V. A. Bocharova, Ph. Yu. Gorobtsov et al., Formation of Hierarchical  $\text{NiO}$  Coatings on the Surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrates under Hydrothermal Conditions, // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. Iss.9. P. 1292.

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Бузина Д.В., Дроздов Е.О.

*СПбГТИ (ТУ), кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники  
dasha\_99.09@mail.ru*

Ванадийсодержащие покрытия на кремнеземе активно применяются в качестве катализаторов, индикаторов влажности газовых сред, адсорбентов различных газов и паров [1]. Перспективным методом их синтеза является метод молекулярного наслаивания (МН, ALD), при реализации которого на различных стадиях процесса возможно протекание ряда реакций, в том числе и по альтернативным маршрутам. Актуальным представляется сочетание квантовохимических и экспериментальных подходов для оценки влияния условий синтеза на состав и строение продуктов, а также их спектральной идентификации.

Целью работы является квантовохимический прогноз состава, строения и спектральных характеристик ванадийоксидных центров, получаемых на поверхности кремнезема в процессе первых двух циклов МН и сравнение с результатами эксперимента.

Квантовохимические расчеты выполняли с использованием программного пакета Gaussian®09 на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p) [1]. Моделирование поверхностных ванадийсодержащих центров осуществляли в рамках кластерного подхода [1]. Синтез проводили в проточной установке с азотом в качестве газа-носителя путем последовательной обработки силикагеля КСКГ парами  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при 200 °С на всех стадиях.

Согласно расчетным прогнозам, при обработке поверхности кремнезема на первых двух циклах МН парами  $\text{VOCl}_3$  с ростом температуры ожидается повышение средней функциональности образующихся структур. При этом на втором цикле вероятность нуклеофильного замещения с образованием связей V-Cl существенно возрастает. Состав образцов, полученных после проведения двух циклов МН, соответствует расчетам на полуколичественном уровне. На основании расчетных данных ванадийоксидные структуры могут быть идентифицированы с помощью частот колебаний связи Si-O-V в областях 927-930 и 959  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные результаты подтверждают возможность применения квантовохимического моделирования для выбора условий синтеза ванадийоксидных систем методом МН и для интерпретации их спектральных характеристик.

*Работа выполнена при поддержке Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение Минобрнауки России № 075-15-2021-028).*

[1] Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1613;. doi 10.1134/S1070363216100042.

# ФТОРЦИРКОНАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ЭРБИЯ И ГОЛЬМИЯ: ТЕРМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

[Ваймугин Л.А.](#)<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

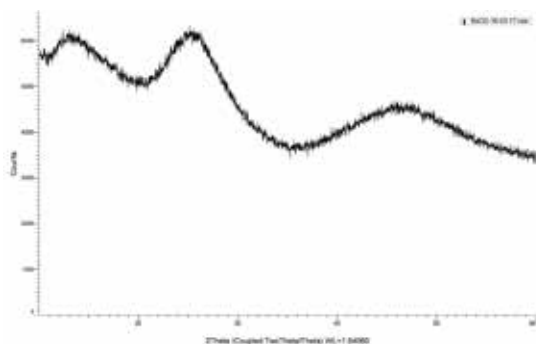
<sup>2</sup>Химический факультет МГУ, Москва, Россия

[leonvay@rambler.ru](mailto:leonvay@rambler.ru)

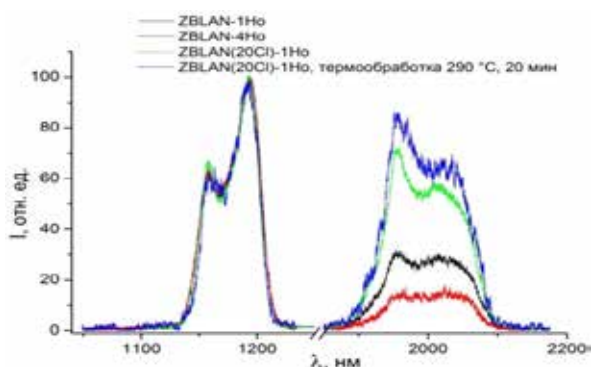
В настоящее время актуальной задачей лазерной техники является поиск материалов для сред с высокой эффективностью люминесценции в ИК-области. В качестве последних используются силикатные стекла или неорганические кристаллы, активированные ионами РЗЭ, однако их производство или использование связано со значительными трудностями. В качестве альтернативы предлагается использование фторидных стекол, технологичных и эффективных для применения в качестве лазерных сред, излучающих в ИК-диапазоне. Это обусловлено их высокой устойчивостью к кристаллизации и изоморфной емкостью по отношению к редкоземельным катионам, а также широким окном пропускания (от УФ- до среднего ИК-диапазона).

Целью данной работы является синтез, а также исследование термических, оптических и люминесцентных свойств фторидных стекол, легированных катионами РЗЭ, в системе  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$  (ZBLAN).

Для получения образцов фторидных и модифицированных фторидных стекол использовали двухстадийный высокотемпературный синтез в атмосфере аргона при температуре 850-950°C. На первой стадии получали матрицу стекла ZBLAN, а на второй – легировали ее катионами эрбия и гольмия. Устойчивость стеклообразных образцов к кристаллизации определяли методом РФА (рис.1) и ДТА.



**Рис.1** Рентгенодифрактограмма образца  $58ZrF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$



**Рис.2** Спектры люминесценции образцов фторцирконатных стекол, легированных гольмием

Изучение пропускания в ИК-области показало, что края пропускания стекол при замещении тетрафторида циркония (7,1мкм) на тетрафторид гафния (7,5мкм) и фторида бария на его хлорид (7,7мкм) и бромид (7,9мкм) смещаются в длинноволновую область.

Для фторцирконатных стекол, легированных гольмием, обнаружены зависимости интенсивности (рис.2) люминесцентных переходов  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  (1,2мкм) и  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  (2мкм) от концентрации активатора, степени замещения фторида бария его хлоридом и термообработки.



# ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

[Васильева Д.Н.](#)<sup>1,2</sup>, Козлова Т.О.<sup>1</sup>, Теплоногова М.А.<sup>1,3</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[dvasileva\\_1@edu.hse.ru](mailto:dvasileva_1@edu.hse.ru)

В настоящий момент известны два типа ортофосфатов церия(IV): аморфные гидроортофосфаты церия(IV) и кристаллические двойные и смешанные соли. Первые соединения характеризуются волокнистой структурой, в то время как вторые – наличием трехмерного каркаса, содержащего пустые или заполненные каналы. Кристаллические ортофосфаты церия(IV) крайне перспективны в различных отраслях промышленности, например, в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Одним из способов продуктивного селективного синтеза двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV) ряд исследователей считают гидротермальный метод с использованием аморфных церийфосфатных гелей в качестве стартового материала[1].

Целью данной работы стало исследование закономерностей кристаллизации аморфных ортофосфатов церия(IV) в гидротермальных условиях с использованием растворов нитратов цезия, стронция и европия в качестве электролитов.

В ходе эксперимента использовали  $\text{CeO}_2$  (5 нм), который растворяли в ортофосфорной кислоте при  $80^\circ\text{C}$  с получением церийфосфатного раствора. Данный раствор в первом варианте заливали раствором электролита (0.5 М водные растворы  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ), а во втором – дистиллированной водой. В последнем случае образовавшийся гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты, после чего добавляли те же растворы электролитов, что и в первом варианте. Полученные образцы подвергали гидротермальной обработке при  $120^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$  в течение суток, затем промывали и высушивали при  $60^\circ\text{C}$ .

По результатам рентгенофазового анализа при использовании в качестве электролитов водного 0.5 М раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  гидротермальная обработка при  $120^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$  независимо от способа приготовления реакционной смеси приводит к формированию продуктов со структурой, близкой к структуре рабдофана. Образцы, полученные при использовании водных растворов нитрата стронция, являются слабозакристаллизованными, что затрудняет их идентификацию, однако, не представляют собой рабдофан или монацит. В случае гидротермальной обработки промытого церийфосфатного геля в среде с 0.5 М  $\text{CsNO}_3$  ( $200^\circ\text{C}$ ) образуется смесь  $\text{CeO}_2$  и монацита, использование более низкой температуры не приводит к формированию кристаллического продукта. В результате гидротермальной обработки при  $120^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$  реакционных смесей, полученных взаимодействием церийфосфатного раствора с 0.5 М водным раствором  $\text{CsNO}_3$ , образуются хорошо закристаллизованные продукты различного фазового состава, микроструктура которых представляет собой строжни и пластинчатые частицы, соответственно.

[1] Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Ортофосфаты церия(IV) (обзор). *Журнал неорганической химии*, Т. 66, № 12, 2021.

# ФТОРЦИРКОНАТНЫЕ СТЁКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ МАРГАНЦЕМ

Глушкова В.В., Бреховских М.Н., Никонов К.С., Мاستрюков М.В.

Лаборатория Высокочистых Веществ ИОНХ РАН  
glushkova44@bk.ru

Широко используемые в настоящее время светодиодные источники белого света излучают холодный, т.е. голубоватый белый свет с низким индексом цветопередачи из-за недостатка красной компоненты в суммарном спектре излучения. Для получения теплого белого света необходимо добавление красного люминофора, люминесцирующего в спектральной области 610 - 650 нм (рис.1). Нами обнаружен в активированных марганцем фторцирконатных стеклах переход от зеленой люминесценции к красной при замещении части фтора другими галогенами.

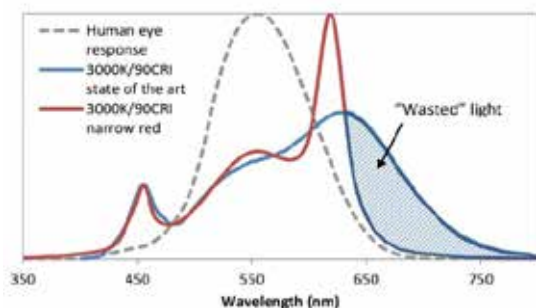


Рис. 1. Типичный спектр современного белого светодиода, показывающий часть излучения в инфракрасной спектральной области, и смоделированный спектр для светодиода, содержащего узкополосный красный люминофор

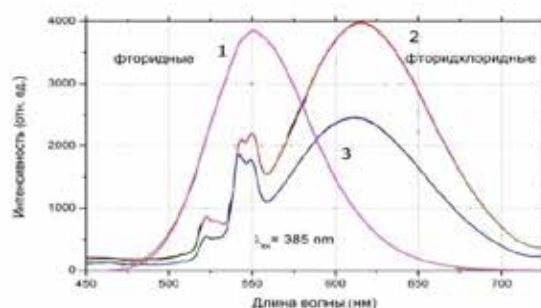


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов стёкол, легированных  $K_2MnF_6$ ,  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$   
1-фторидное, легированное  $MnO_2$   
2-фторидхлоридное, легированное  $K_2MnF_6$   
3-фторидхлоридное, легированное  $KMnO_4$

В связи с этим были синтезированы красные люминофоры на основе модифицированных фторцирконатных стекол в системе  $ZrF_4$ - $BaF_2$ ( $BaCl_2$ )- $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$ , с содержанием компонентов для  $ZrF_4$  в диапазоне 54-58 мол.%, для  $BaF_2$  – 14-20 мол.%,  $LaF_3$  – 2-6 мол.%,  $AlF_3$  – 3-4 мол.%,  $NaF$  – 17-20 мол.%. Фторидхлоридные стекла получали путем замещения  $BaF_2$  на  $BaCl_2$ . Спектры возбуждения люминесценции легированных стёкол имеют форму, типичную для спектров возбуждения люминесценции ионов  $Mn^{2+}$  с характерной узкой полосой в районе 400 нм, обусловленной  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ ,  ${}^4E(G)$  переходом в ионах  $Mn^{2+}$  [2]. Спектры люминесценции образцов стёкол, легированных  $K_2MnF_6$ ,  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$  представлены на (рис. 2).

Получен новый перспективный люминофор на основе фторцирконатных стёкол, легированных ионами марганца, излучающий в области 610 нм

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда Проект №18-13-00407

[1] M.A. Bunuel, R. Alcalá, R. Cases. Optical study of  $Mn^{2+}$  ions environments in fluorochlorozirconate and fluorobromzirconate glasses// J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) V. 10 P. 9343-9358.].

[2] Y. Tanabe, S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions II // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776-779.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА AACVD НА ОПТИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO

[Горбань Ю.М.](#)<sup>1,2</sup>, Мокрушин А.С.<sup>2</sup>, Симоненко Н.П.<sup>2</sup>, Симоненко Е.П.<sup>2</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>2</sup>  
Кузнецов Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Факультет Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ

<sup>2</sup>Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН  
[julia\\_gorban@bk.ru](mailto:julia_gorban@bk.ru)

Оксид цинка – полупроводник n-типа с шириной запрещённой зоны 3.37 эВ. Высокая подвижность носителей заряда, химическая и термическая стабильность, нетоксичность и низкая стоимость делают возможным применение ZnO в газовой сенсорике и оптике. Одним из методов получения тонких плёнок ZnO является аэрозольное осаждение из газовой фазы (AACVD) – атомизация жидкого раствора прекурсора в капли аэрозоля и осаждение его в нагретой реакционной зоне.

Синтез плёнок ZnO осуществляли на специальной установке, состоящей из ультразвукового генератора, печи и системы улавливания аэрозоля. Осаждение аэрозоля происходило на различные подложки (стеклянную подложку, оксид алюминия и специальный датчик) при различных рабочих температурах. В качестве прекурсора использовали растворы ацетилацетоната цинка в метаноле с концентрацией 0.05 моль/л, в качестве газа-носителя – азот. Время осаждения составляло 30 мин.

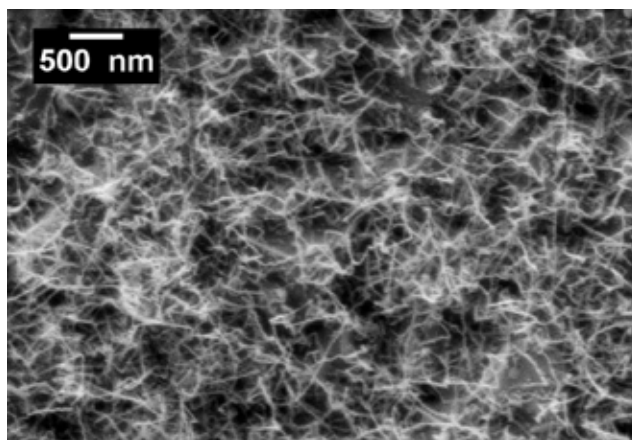


Рис. 1 Микроструктура плёнки ZnO, полученной методом AACVD при температуре 450°C

По данным ДТА/ДСК/ТГА установлено, что прекурсор – ацетилацетонат цинка – окисляется в токе воздуха до ZnO при температуре 220°C. С использованием различных методов анализа, установлено, что плёнки имеют кристаллическую структуру вюрцита. С помощью СЭМ изучена микроструктура полученных плёнок. Как можно видеть (рис. 1), плёнка ZnO, синтезированная при 450°C, состоит из наностержней шириной  $35 \pm 7$  нм. Изучены оптические и газочувствительные характеристики полученных плёнок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-2276.2022.1.3

# СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $V_2O_5-WO_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ

**Григорьева М.К.<sup>1,2</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

*masha\_grigoreva\_01@list.ru*

Электрохромные материалы сегодня привлекают большой интерес исследователей. За счет этого они используются в «умных окнах», позволяющих изменять количество поступающего в помещения света, и перспективны как компоненты в дисплеях, цветowych фильтрах и т.д. Наиболее изученным, но от этого не теряющим актуальность, электрохромным материалом является  $WO_3$  благодаря высокой эффективности окрашивания и стабильности, но не менее интересен и  $V_2O_5$ , обладающий мультиэлектрохромизмом и благоприятной для интеркаляции катионов электролита структурой. Характеристики обоих материалов можно улучшить, допируя один оксид другим. В то же время свойства материалов зависят не только от их состава, но и от способа синтеза, который влияет на микроструктуру, кристаллическую структуру и т.д. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза наноразмерных оксидов в системе  $V_2O_5-WO_3$  при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров [1-3].

На первом этапе путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов синтезировался алкоксоацетилацетонат ванадила со степенью замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на уровне 85%. Данный процесс контролировался методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. Затем проводилось смешение растворов алкоксоацетилацетоната ванадила и буюксида вольфрама(VI) в соотношениях, необходимых для дальнейшего синтеза оксидов в системе  $V_2O_5-WO_3$ . На следующем этапе с помощью ротационной вискозиметрии были изучены процессы гидролиза и поликонденсации прекурсоров. Полученные в результате дисперсные системы далее подвергались гидротермальной обработке для получения наноразмерных порошков в системе  $V_2O_5-WO_3$  с различным соотношением металлов. Полученные нанопорошки были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90136*

[1] *Gorobtsov Ph. Yu. et al.* Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived  $(In_2O_3-10\%SnO_2)/V_2O_5$  films, Colloid and Interface Science Communications, 2021 (43), 100452

[2] *Simonenko T.L. et al.* Pen Plotter Printing of  $MnO_x$  Thin Films Using Manganese Alkoxyacetylacetonate, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, vol. 66, pp. 1416-1424

[3] *Mokrushin A.S. et al.* Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor // Talanta. 2021. Vol. 221.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ОКСИДА ИНДИЯ ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ НАСОСОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

[Дергачева П.Е.](#)

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*polinadergacheva@mail.ru*

Кислородные насосы представляют собой устройства для получения чистого (> 99,9 %) кислорода из воздуха за счет протекания ионов кислорода через электролит под действием электрического поля, приложенного через электроды [1]. Многообещающим материалом электролита является  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , который при 730-800 °С обладает максимальной кислород-ионной проводимостью ~ 2 См/см [2]. Однако он подвержен растрескиванию при полиморфном превращении  $\alpha \rightarrow \delta$  при ~ 730 °С, что приводит к нарушению газоплотности материала и снижению чистоты получаемого кислорода. В данной работе в качестве материала электролита был выбран композит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -17 масс.%  $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$  [3], в котором выше 630 °С происходит образование жидкой фазы, обеспечивающее его газоплотность. В качестве химически совместимого с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  материала электродов был выбран твердый раствор  $\text{In}_{1,985}\text{Zr}_{0,015}\text{O}_{3+\delta}$  с высокой электронной проводимостью ~ 82 См/см при 750 °С [4].

Композит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -17 масс.%  $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$  и твердый раствор  $\text{In}_{1,985}\text{Zr}_{0,015}\text{O}_{3+\delta}$  получали из порошков простых оксидов посредством твердофазного синтеза при 600 °С и 1200 °С соответственно. Пористые электроды получали из  $\text{In}_{1,985}\text{Zr}_{0,015}\text{O}_{3+\delta}$  с добавлением 5 масс.% крахмала при спекании в течение 2 ч при 1300 °С.

Была охарактеризована микроструктура плотного электролита и электродов с общей пористостью ~ 40 %. Показано, что чистота получаемого кислорода через ячейку электрод / электролит / электрод при 750 °С составляет  $\geq 99,95$  %. При этом удельное сопротивление (ASR) ячейки при 750 °С составляет 0,95 Ом·см<sup>2</sup>, что сопоставимо с ASR аналогов [1, 5], и указывает на возможность использования полученных материалов в кислородных насосах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 075-00715-22-00*

[1] Meixner D.L., Brenzel D.D., Henderson B.T., Abrardo J.M., Wilson M.A., Taylor D.M.,

Cutler R.A. Electrochemical oxygen separation using solid electrolyte ion transport membranes // Journal of the Electrochemical Society. 2002. V. 149. № 9. P. D132.

[2] Harwig H.A. On structure of bismuth sesquioxide: the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ -phase // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1978. B. 444. S. 151-166.

[3] Fedorov S.V., Sedov M.S., Belousov V.V. Functionally Graded IT-MOFC Electrolytes Based on Highly Conductive  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -0.2 wt%  $\text{B}_2\text{O}_3$  Composite with Molten Grain Boundaries // ACS Applied Energy Materials. 2019. V. 2. № 9. P. 6860-6865.

[4] Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Fedorov S.V. Transport properties of ceramic composites based on bismuth and indium oxides // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing. 2019. V. 683. № 1. P. 012091.

[5] Tsai J.T., Wang S.F., Hsu Y.F., Jasinski P. Effects of  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  and Ag electrodes on bismuth-oxide-based low-temperature solid electrolyte oxygen generators // Ceramics International. 2022. V. 48. № 1. P. 1132-1141.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ИЕРАРХИЧЕСКУЮ САМООРГАНИЗАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ NiO

Дудорова Д.А.<sup>1,2</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>,  
Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
*dudorowa.darya@yandex.ru*

В настоящее время становится всё более очевидно, что обеспечение ежегодно растущего мирового спроса на электроэнергию возможно лишь при условии инновационного развития с использованием достижений фундаментальной науки, поиска и разработки новых материалов, устройств и технологий альтернативной энергетики. В данном аспекте особое внимание привлекают твердооксидные топливные элементы, представляющие собой перспективное решение для устойчивого и безопасного энергетического будущего [1]. Значительное количество исследований посвящено созданию материалов эффективных электролитов, катодов и анодов с целью снижения стоимости и рабочей температуры, а также повышения рабочих характеристик топливных ячеек. Существенное влияние на функциональные характеристики компонентов указанных устройств оказывает микроструктура формируемых материалов, которая в свою очередь во многом определяется условиями их получения. В последние годы всё более активно развиваются подходы к формированию наноматериалов, в том числе и для устройств альтернативной энергетики, с иерархически организованной микроструктурой, что, как правило, приводит к существенному улучшению их функциональных характеристик [2]. Одним из наиболее эффективных и удобных с этой точки зрения является гидротермальный метод [3]. В рамках данной работы проведено исследование процесса гидротермального синтеза оксида никеля, полученного в присутствии триэтанолamina, а также изучены физико-химические особенности (термическое поведение, фазовый состав, спектральные характеристики и микроструктура) полученных промежуточных и целевых продуктов. Показано влияние условий синтеза на степень иерархической самоорганизации формируемых оксидов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
№ 21-73-00288, <https://rscf.ru/project/21-73-00288/>*

[1] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al., Microplotter printing of planar solid electrolytes in the CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // J. Colloid Interface Sci. 2021. Vol. 581. P. 209

[2] T. L. Simonenko, V. A. Bocharova, Ph. Yu. Gorobtsov et al., Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. Iss.9. P. 1292.

[3] T. L. Simonenko, V. A. Bocharova, N. P. Simonenko et al., Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO<sub>3</sub> Nanostructures under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol.65. Iss. 4. P. 459.

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ ДЛЯ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

[Духова Ю.С.](#)<sup>1</sup>, Евдокимова А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный политехнический университет*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

*juliaduhova200@mail.ru*

Нанообработка текстильных материалов наночастицами металла и оксида металла находится в центре внимания науки и текстильной промышленности почти два десятилетия. Появление устойчивости бактерий к наночастицам серебра из-за чрезмерного использования более дешевых солей-предшественников и отличной антимикробной активности недавно привлекло внимание ученых к наночастицам меди и оксида меди.

Внедрение нанообработки наночастицами (НЧ) металлов и оксидов металлов в текстильной промышленности позволяет производить текстильные изделия с высокой добавленной стоимостью. Высокое отношение поверхности к объему делает НЧ исключительно химически реактивными. С другой стороны, небольшие количества НЧ, иммобилизованные на текстильных подложках, обеспечивают исключительные свойства, такие как противомикробные, УФ-защитные, самоочищающиеся, антистатические, а также стойкость к складкам и воспламенению.

Главный научный интерес заключался в преодолении проблемы долговечности, в частности устойчивости к стирке, как узкого места предлагаемых технологий нанообработки. Некоторые решения позволили наладить коммерческое производство различных антимикробных текстильных изделий, что привело к быстрому росту рынков нанопродуктов, содержащих Ag. Однако чрезмерное потребление таких продуктов в последнее время поставило вопрос о появлении устойчивых к Ag бактерий, их безопасности и воздействии на окружающую среду, а также потенциальных альтернативах. Анализ недавно опубликованной литературы ясно показывает, что НЧ на основе меди (металлические Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO и их смеси) постепенно привлекают внимание ученых в области текстиля благодаря отличной антимикробной активности.

Проблема потенциально нежелательного появления Ag-резистентных бактерий недавно инициировала исследования антимикробной активности НЧ на основе Cu (металлические Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO и их смеси) и возможности их использования при изготовлении раневых повязок. Исследования в этой области поощрялись, поскольку относительно недорогие соли-предшественники, необходимые для синтеза НЧ на основе меди, по сравнению с нитратом серебра, могут снизить производственные затраты, сделав производство текстильных нанокомпозитов более экономически целесообразным.

Цель данного исследования заключалась в получении наноразмерных частиц оксида меди для отделки текстильных материалов. Для достижения поставленной цели была разработана методика обработки хлопчатобумажных тканей полученными образцами и проведен комплексный анализ физико-химических, фотокаталитических, адсорбционных, а также антибактериальных свойств полученных наноматериалов.

# МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Евдокимова А.В., Евдокимова О.Л.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
anastasia.eudokimova@mail.ru*

Нанокристаллы целлюлозы представляют собой новую категорию возобновляемых и инновационных наночастиц, которые в сочетании с другими микро - или наноматериалами могут позволить разрабатывать эффективные и устойчивые многофункциональные материалы.

Целлюлоза - самый распространенный биополимер на Земле, обнаруженный, например, в клеточных стенках зеленых растений, хлопка, некоторых водорослей, а также секретируется некоторыми бактериями. Древесная масса в основном используется для производства бумаги, картона и текстиля, но волокнистая структура целлюлозы также используется для армированных композитов. Нанокристаллическая целлюлоза (НСС) является основной строительной единицей целлюлозы и, как правило, производится кислотным гидролизом таких волокон.

Наноцеллюлозные материалы обладают рядом привлекательных характеристик, таких как биоразлагаемость, устойчивость, отличные механические свойства и прочность, высокая площадь поверхности, низкая плотность, низкое воздействие на окружающую среду, и низкая стоимость.

В последние годы исследования наночастиц металлов и оксидов металлов привлекли большой интерес благодаря их оптическим, электронным, каталитическим и антибактериальным свойствам.

Создание новых антибактериальных агентов на основе гибридных органо-неорганических наноматериалов является одним из чрезвычайно перспективных направлений в борьбе с антибиотической резистентностью и нерациональным использованием антибиотических препаратов.

Гибридные материалы с органическим / неорганическим или бионеорганическим характером представляют собой не только новую область фундаментальных исследований, но также, благодаря своим замечательным новым свойствам и многофункциональной природе, гибриды открывают перспективы для многих новых применений в чрезвычайно разнообразных областях.

Настоящая работа направлена на повышение эффективности антибактериальной терапии с помощью разработки новых типов гибридных наноматериалов, полученных на основе водных суспензий наноцеллюлозы и наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Проведен комплексный анализ физико-химических, а также фотокаталитических и адсорбционных свойств полученных наноматериалов. Исследование антибактериальных свойств полученных пленок проведено с помощью диффузионных методов на грамотрицательных (*E.coli*) и грамположительных (*Bacillus cereus*, *B. thuringiensis* subsp. *Israelensis*) бактериях. В результате, применение наноцеллюлозы в качестве биоматрицы в сочетании с наночастицами оксидов металлов позволило получить материалы в виде пленочных структур, обладающих новыми, не присущими целлюлозе свойствами, такими как бактерицидными, и фотокаталитическими.



# СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ 3-ГЛИЦИДОКСИПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНом И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦ SiO<sub>2</sub>

Евдокимова Е.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26  
Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

Для защиты от биообрастания в настоящее время активно разрабатываются различные модифицирующие добавки, придающие поверхности покрытия гидрофильные свойства. Ранее нами был апробирован подход, основанный на химической модификации наночастиц SiO<sub>2</sub> полиэтиленгликолем (2000, 6000 и 10000), для повышения гидрофильных свойств циклоалифатической эпоксидной матрицы [1].

Целью настоящего исследования является синтез новой гидрофильной добавки на основе наночастиц SiO<sub>2</sub>, модифицированных 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом (GPTMS) и лимонной кислотой. Модификацию наночастиц SiO<sub>2</sub> проводили по двухстадийной методике (рис. 1).

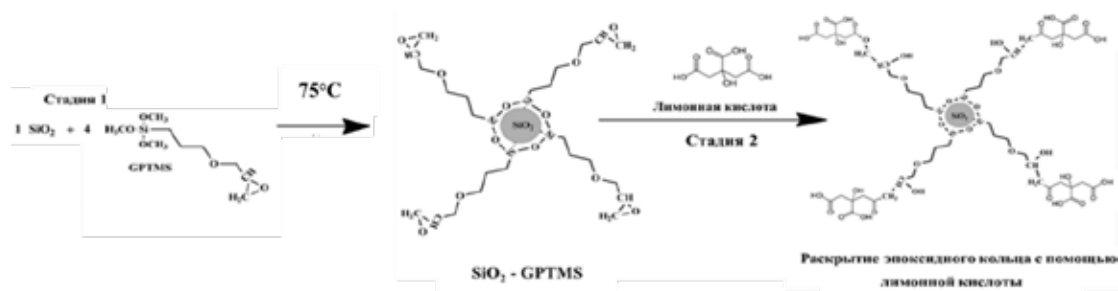


Рис.1 Схема синтеза

На первой стадии взаимодействие SiO<sub>2</sub> с GPTMS, протекало при 75°C в течение 24 часов. После окончания реакции продукт отделяли, промывали этанолом и сушили. На второй стадии для повышения гидрофильности к полученным модифицированным наночастицам SiO<sub>2</sub> добавляли лимонную кислоту, содержащую одну гидроксильную и три карбоксильные группы. Взаимодействие осуществлялось за счет раскрытия оксиранового кольца GPTMS (рис. 1). Реакция проводилась в среде этанола при 70 °C в течение 12 часов [2]. Целевые модифицированные частицы SiO<sub>2</sub> были отфильтрованы, высушены и исследованы методом ИК спектроскопии.

Синтезированная модифицирующая добавка была введена в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы при 5, 10, 20 и 30 масс. % для дальнейшей оценки гидрофильных свойств.

[1] BaozhongLin, ShuxueZhou. Poly(ethyleneglycol)-grafted silica nanoparticles for highlyhydrophilic acrylic-based polyurethane coatings // Progress in Organic Coatings. 2017. № 106. С.145–154.

[2] Bamanе, P. B., Jagtap, R. N. Synthesis of the hydrophilic additive by grafting glycidylxypropyltrimethoxysilane on hydrophilic nanosilica and its modification by using dimethyl propionic acid for self-cleaning coatings //Colloid and Interface Science Communications. 2021. № 43. 100444.

# СОРБЦИЯ ХЛОРА МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА

**Иванникова А.С.<sup>1</sup>, Иони Ю.В.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Лаборатория Химии обменных кластеров ИОНХ РАН

*alex63117@gmail.com*

Оксид графена (ГО) обладает рядом уникальных свойств, определяющих широкие области его применения, в том числе создание мембран различного типа. Способность оксида графена взаимодействовать с веществами различной природы возникает из-за наличия большого количества кислородсодержащих функциональных групп. Кроме того, оксид графена обладает большим количеством дефектов из-за особенностей метода его получения. [1] Как кислородсодержащие группы, так и дефекты могут стать центрами сорбции молекул хлора. Дехлорирование воздуха – это важный процесс для множества производств, поэтому исследование сорбционной способности углеродных материалов является важной задачей. [2]

Целью работы являлось изучение сорбционной способности материалов на основе оксида графена и его восстановленной формы (в виде порошка или пленки) по отношению к молекулам хлора. Этот процесс представляет интерес с фундаментальной и практической точек зрения. Его изучение в дальнейшем может привести к созданию новых фильтров на основе оксида графена.

Дисперсию оксида графена получали из графита по модифицированному методу Хаммерса [3]. Далее путем медленного удаления воды получали порошок и пленки ГО. Для восстановления оксида графена (ВГО) использовали гидразин, а также сверхкритический изопропанол. Для хлорирования в виалу объемом 10 мл помещали 100 мг порошка ГО (или ВГО) заполняли виалу газообразным хлором, оставляли под действием света на несколько часов. Полученные после вскрытия виалы образцы многократно промывали ацетоном и сушили. Все вещества исследовались физико-химическими методами анализа.

Рентгенофлуоресцентный анализ и проба Бейльштейна подтвердили наличие хлора в образцах. Спектральными методами (ИК- и КР-спектроскопией) было доказано, что при нормальных условиях не происходит ковалентного связывания с функциональными группами на поверхности оксида графена. Также было доказано, что молекулы  $Cl_2$  удаляются из структуры оксида графена только после нагрева выше  $125\text{ }^{\circ}C$  в вакууме; при нагревании до той же температуры на воздухе десорбция не происходит.

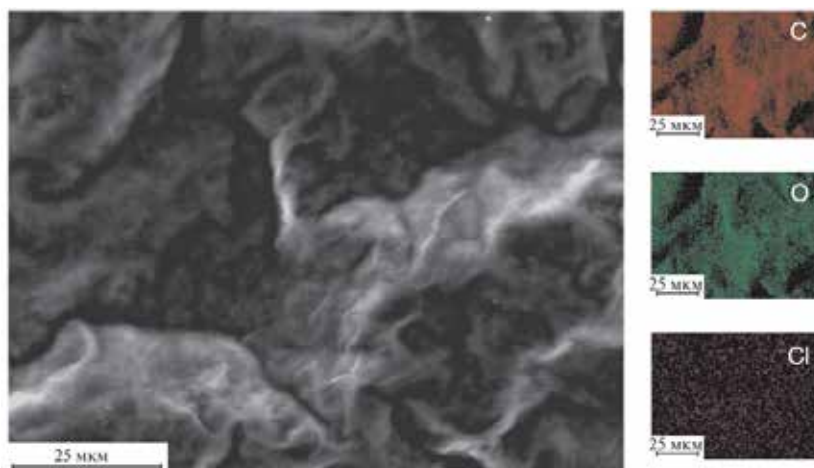


Рис. 1. СЭМ-изображение и карты распределения элементов пленки ГО после обработки в хлоре.

Таким образом, в настоящей работе показано, что происходит сорбция хлора на поверхности и в межслоевом пространстве ГО за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия либо при координационном взаимодействии с кислородсодержащими функциональными группами. Полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии образования ковалентных связей хлора с функциональными группами на поверхности ГО при комнатной температуре, а также демонстрируют способность оксида графена к адсорбции/десорбции молекул галогенов. Это свойство может способствовать созданию новых мембранных фильтров на его основе.

[1] B. Motevalli, B. Sun, A. S. Barnard, *J. Phys. Chem. C*, 2020, 13, 7404; DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10615.

[2] J.-W. Xue, X.-G. Wen, H.-L. Zhao, Z.-Ping, F.-X. Li, *Asian J. Chem.*, 2012, 24, 5481.

[3] L. Tian, X. Wang, L. Cao, M. Meziani, C. Y. Kong, F. Lu, Y. P. Sun, *J. Nanomater.*, 2010, 2010, 1; DOI: 10.1155/2010/742167.

# СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

**Костиков И.А.<sup>1,2</sup>, Чернявский А.С.<sup>2</sup>, Кочанов Г.П.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>ИМЕТ РАН

IAKostikov@yandex.ru

Благодаря своим физико-химическим свойствам, таким как высокая температура плавления, твердость, электропроводность и теплопроводность, устойчивость к абразивному износу, к воздействию различных агрессивных сред, функциональные материалы из керамики на основе карбида титана используются во многих промышленности, где требуются высокотемпературные материалы, имеющие устойчивость к абразивному износу [1].

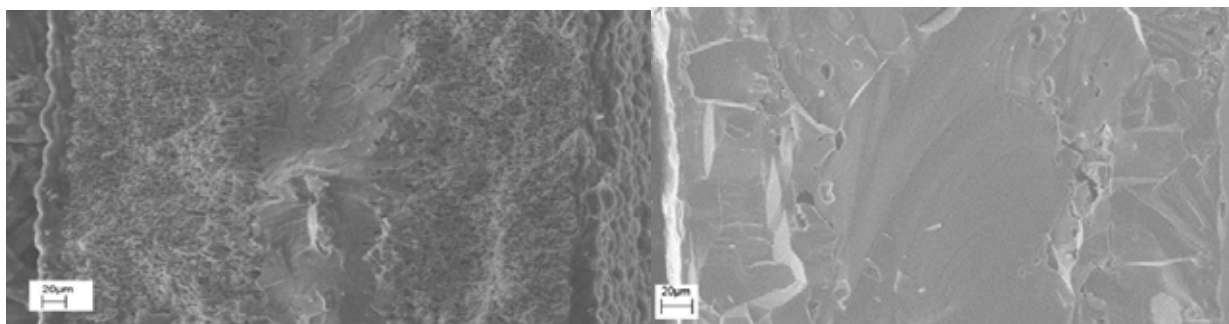


Рис. 1. РЭМ-изображение образца TiC

Рис. 2. РЭМ-изображение композитного образца

Суть метода окислительного конструирования [2] состоит в нагреве изделия из металла заданной формы в атмосфере заданного состава. В работе нагревание до 1650 °С исходного изделия, ленты титана марки ВТ1-0 с параметрами 600x4x0,3 мм, проводили пропусканием электрического тока в аргон-этиленовой атмосфере с количеством этилена, достаточном для карбидизации. В ходе работы были синтезированы образцы керамики на основе высшего стехиометрического карбида (см. рис. 1) и композитные образцы (см. рис. 2) на основе комбинации высшего карбида, карбидов переменного состава и твердого раствора углерода в титане. Исходные металлические образцы в процессе карбидизации сохраняли свою форму. Для синтезированных керамических материалов исследован фазовый состав методом РФА и морфология поверхности поперечных сколов методом РЭМ и РСМА.

Таким образом, прямой карбидизацией титанового проката в аргон-этиленовой атмосфере синтезирован и охарактеризован компактный карбид титана. Формирование керамики протекает через образование слоистых гетероструктур с разным содержанием углерода. Морфологически определяются поликристаллические карбидные слои разной толщины, размеров кристаллитов и состава. Конечным продуктом реакции является высший карбид титана. Показано, что в ходе реакции свободный углерод, выделяющийся на поверхности образца, поглощается металлом с образованием карбида, стехиометрия соответствует количеству поглощенного углерода.

[1] Кипарисов С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.

[2] Солнцев К.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. Академии Наук. 2001 Т. 378 № 4Р. 492–499.

# СИНТЕЗ И СОД-ПОДОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНОГО $\text{CeO}_2$ , МОДИФИЦИРОВАННОГО БИОСОВМЕСТИМЫМИ ЛИГАНДАМИ

[Краснова С.А.](#)<sup>1</sup>, Созарукова М.М.<sup>2</sup>, Савинова Е.А.<sup>3</sup>, Проскурнина Е.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>3</sup>Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова, Москва  
[svetlanakr2002@mail.ru](mailto:svetlanakr2002@mail.ru)

Широкий спектр потенциального биомедицинского применения нанозимов — наноматериалов, обладающих ферментоподобными свойствами, — актуализирует проблему анализа их биохимической активности по отношению к свободным радикалам. Ярким представителем нового класса биомиметиков, выполняющих функции ряда природных ферментов, в том числе супероксиддисмутазы (СОД), является нанодисперсный  $\text{CeO}_2$ . Целью работы был анализ СОД-подобной активности наночастиц  $\text{CeO}_2$ , модифицированных биосовместимыми лигандами.

В результате синтеза по методике, основанной на термогидролизе водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  [1], был получен электростатически стабилизированный золь нанокристаллического  $\text{CeO}_2$  (3 нм), после — проведена модификация соответствующими низко- и высокомолекулярными лигандами. СОД-подобные свойства образцов анализировали в молекулярной модели генерации супероксидных анион-радикалов (САР) на основе ксантина и ксантиноксидазы в присутствии люцигенина хемилюминесцентным (ХЛ) методом [2]. Найдено, что наиболее выраженные СОД-подобные свойства демонстрируют наночастицы  $\text{CeO}_2$ , функционализированные цитратом аммония, декстраном и мальтодекстрином. Для образцов  $\text{CeO}_2$  с иммуноглобулинами получено, что природа эффекта обусловлена комбинированным действием лигандов и наночастиц  $\text{CeO}_2$ . Установлено, что добавление индивидуального раствора фосфатидилхолина к ХЛ-системе приводило к усилению свечения. В связи с этим золь  $\text{CeO}_2$ , модифицированный фосфолипидом, обладал менее выраженной СОД-подобной активностью в сравнении с нанодисперсным  $\text{CeO}_2$  без лиганда.

Таким образом, в системе генерации САР исследуемые золи  $\text{CeO}_2$  проявляют выраженные в разной степени СОД-подобные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
гранта Президента Российской Федерации МК-2763.2021.1.3*

[1] *Shcherbakov A.B. et al.* Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated  $\text{CeO}_2$  sols. – Mater. Res. Express, vol. 4(5), p. 055008, 2017.

[2] *Sozarukova M.M. et al.* Quantification of Free Radical Scavenging Properties and SOD-Like Activity of Cerium Dioxide Nanoparticles in Biochemical Models. – Russ. J. Inorg. Chem., vol. 65(4), p. 597–605, 2020.

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАДМИЕМ ОБОГАЩЕННОГО ЛИТИЕМ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Курлыкин А.А.<sup>1,2</sup>, Махонина Е.В.<sup>1</sup>, Медведева А.Е.<sup>1</sup>, Печень Л.С.<sup>1</sup>, Политов Ю.А.<sup>1</sup>

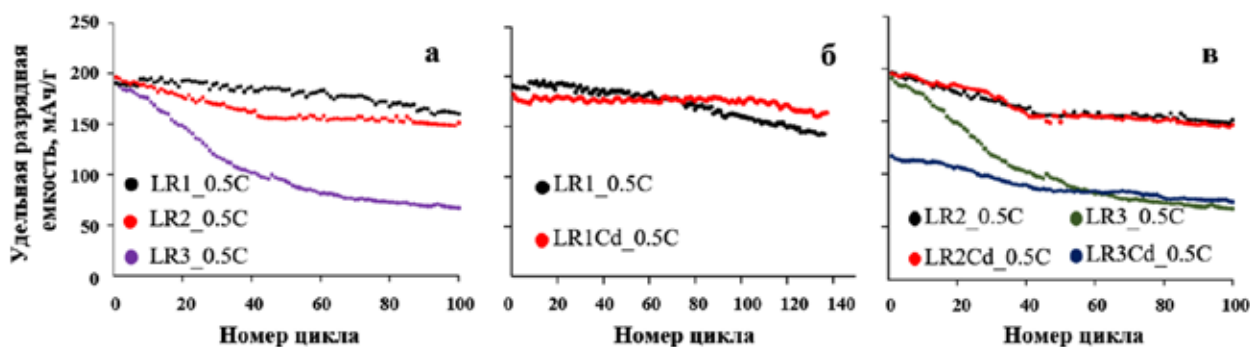
<sup>1</sup>Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Химический факультет МГУ

kurlikin2001@yandex.ru

Данное исследование посвящено изучению влияния способа модифицирования кадмием обогащенного литием катодного материала (LR-материала) на его электрохимические свойства. Для этого были синтезированы исходные и модифицированные материалы, отличающиеся способом введения кадмия. Катодный материал состава  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$  был синтезирован тремя различными способами. На основе этого состава соответствующим методом были получены катодные материалы, в которых кадмий добавлен за счет части кобальта. Оксиды получали методом соосаждения, при котором кадмий добавляли, как на стадии получения прекурсора (LR1Cd), так и на стадии твердофазной реакции прекурсора с источником лития (LR2Cd), а также сольвотермальным синтезом (LR3Cd). Электрохимические свойства полученных материалов в качестве катода были исследованы в полуячейках с литиевым анодом. Показано, что кадмий не входит в кристаллическую решетку оксидов, а образуется в виде CdO на поверхности материалов. Образец с наиболее равномерным покрытием, полученный при введении кадмия на стадии формирования прекурсора, показал улучшение его электрохимических характеристик по сравнению с образцом сравнения, обеспечив высокую обратимость циклирования, которая составила 91% на 130 цикле, по сравнению с 74% для его исходного образца (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла при токе 80 мА/г (0.5С) в диапазоне напряжений 2.5 – 4.7 В для исходных материалов (а), сравнение значений для исходных и модифицированных образцов (б, в)



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России  
в рамках государственного задания ИОНХ РАН  
Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

# РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПИРОХЛОРА $\text{Bi}_{1,8}\text{Ni}_{0,87}\text{Sb}_{1,33}\text{O}_7$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

[Латыпова К.Р.](#)<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Лаборатория Синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова  
[me@avopytal.ru](mailto:me@avopytal.ru)

Каталитическое окисление СО является основным методом снижения его концентрации в атмосфере. Сложные оксиды d- и f-элементов могут быть удачной альтернативой дорогих катализаторов на основе благородных металлов. В частности, было установлено, что сложные антимонаты со структурой типа пирохлора  $\text{Ln}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$  (Ln=Pr-Tb) проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления СО. Также известно о высокой каталитической активности Ni-содержащих соединений со структурами перовскита и шпинели. В связи с этим представляет интерес изучить каталитические свойства Ni-содержащих пирохлоров, например реализующихся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NiO- $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Соединение  $\text{Bi}_{1,8}\text{Ni}_{0,87}\text{Sb}_{1,33}\text{O}_7$  было синтезировано нами ранее твердофазным методом и показана его перспективность для дальнейших исследований. Целью данной работы является разработка методики синтеза  $\text{Bi}_{1,8}\text{Ni}_{0,87}\text{Sb}_{1,33}\text{O}_7$  со структурой пирохлора в гидротермальных условиях для получения высокодисперсного порошка с большей удельной поверхностью.

Нами впервые разработан метод гидротермального синтеза  $\text{Bi}_{1,8}\text{Ni}_{0,87}\text{Sb}_{1,33}\text{O}_7$  со структурой пирохлора. Нитраты висмута и никеля растворяли в концентрированной азотной кислоте, затем осаждали их в щелочном растворе оксида сурьмы и выдерживали в гидротермальных условиях. Получить однофазные образцы удалось при выдерживании в течение 80 ч при 200°C нейтральной суспензии прекурсоров, получаемых при осаждении из 6М NaOH. Образец состоял из сферических частиц диаметром 200-300 нм и полых октаэдрических агрегатов с длиной ребра около 2 мкм ( $S_{\text{уд}}=6,6$  м<sup>2</sup>/г). Использование гидротермального метода синтеза, позволило увеличить каталитическую активность  $\text{Bi}_{1,8}\text{Ni}_{0,87}\text{Sb}_{1,33}\text{O}_7$  по сравнению с образцом, полученным твердофазным методом синтеза. Показана устойчивость катализатора в течение 3 циклов нагревания и охлаждения.

Метод гидротермально-микроволнового синтеза имеет ряд преимуществ: равномерный нагрев всего объема реакционной среды, обеспечивающий фазовую и морфологическую однородность продукта; высокая скорость протекания реакции, что позволяет сократить время синтеза. Поэтому разработанная нами методика синтеза была адаптирована к условиям микроволнового воздействия. Это позволило сократить продолжительность синтеза до 3 часов при температуре 220°C. В зависимости от концентрации щелочи наблюдалось изменение морфологии частиц. Образцы, синтезированные из суспензии прекурсоров, осажденной в 5,5М NaOH, состояли из полых октаэдрических агрегатов с длиной ребра около 1 мкм, подобно образцам, синтезированным гидротермальным методом. В образцах, синтезированных при использовании 6-9М NaOH, наблюдались только сферические частицы диаметром 150-400 нм ( $S_{\text{уд}}=12,6$  м<sup>2</sup>/г).

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН*

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНА $[B_3H_8]^-$

Мадраимов М.Ш.<sup>1</sup>, Турышев Е.С.<sup>2</sup>, Копытин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева, Москва, РФ

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, РФ  
 tuhammadislom0099@gmail.com

Октагидротриборбораты металлов  $M(B_3H_8)_n$ , представляют собой интерес как с теоретической, так и с практической стороны, поэтому для их определения в синтезированных препаратах и водных растворах необходимы простые и точные методы, но к сожалению, разработанные до настоящего времени методики их определения многоэтапные и время затратные.

Потенциометрические методы измерений с использованием ион-селективных электродов, благодаря сравнительной простоте, достаточной точности и экспрессности измерений нашли широкое применение в практике аналитической химии с использованием кластерных соединений бора [1]. Установлено, что ионный ассоциат:  $(C_{10}H_{21})_4N^+[B_3H_8]^-$  можно использовать в качестве активного компонента для определения аниона  $[B_3H_8]^-$ : Предел обнаружения  $7.0 \times 10^{-9}$  М, диапазон линейного отклика  $p[B_3H_8]^- = 2 - 7$ , угол наклона  $S=62.75$  мВ (рис. 1).

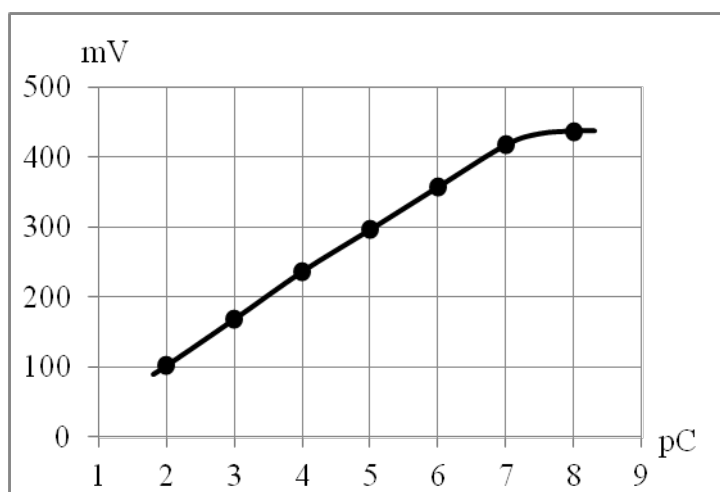


Рис. 1. Электродная характеристика мембраны с активным компонентом  $(C_{10}H_{21})_4NB_3H_8$  при определении концентрации  $[B_3H_8]^-$

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН  
 в области фундаментальных научных исследований

[1] Е. Л. Суровцев, В. С. Хаин, Ю. Н. Шевченко “ Журн. аналит. химии., 1980, Т. 35., № 7, стр. 1439 – 1441



# СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН С ЧАСТИЦАМИ ФОСФАТА ЦЕРИЯ

Манин А.Д.<sup>1,2</sup>, Голубенко Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт Общей и неорганической Химии РАН им. Н.С. Курнакова*

*Лаборатория ионики функциональных материалов*

<sup>2</sup>*Национальный Исследовательский Университет «Высшая Школа Экономики»*

*manin1609@mail.ru*

Ионообменные мембраны с повышенной селективностью к однозарядным ионам широко используются в ряде приложений электродиализа [1,2]. При поиске безбарьерных способов увеличения селективности к однозарядным ионам стоит обратить внимание на композиционные мембраны содержащие различные наноматериалы: примером последних являются фосфаты металлов [3]. В данном классе соединений стоит выделить фосфаты церия, которые имеют высокую ионообменную ёмкость достигающую 5 мг-экв./г и высокую химическую стабильность в кислой и нейтральной среде [4].

В данной работе впервые была получена серия гибридных мембран на основе фосфата церия и анионообменной коммерческой мембраны методом синтеза неорганического допанта в порах готовой мембраны. Для всех полученных гибридных мембран были измерены физико-химические и электротранспортные свойства, такие как влагосодержание, ионообменная ёмкость, содержание неорганического допанта, ионная проводимость в формах одно- и двухзарядных противоионов и мембранный потенциал. Морфология некоторых образцов композиционных мембран была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом.

Для описания селективности мембран к однозарядным ионам было проведено обессоливание модельного раствора, содержащего анионы различного знака заряда. Из изменения концентраций анионов в камерах обессоливания и концентрирования был рассчитан коэффициент селективности и числа переноса анионов. Коэффициент  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -селективности гибридных мембран при электродиализном обессоливании эквимольного раствора хлорида и сульфата натрия с общей молярной концентрацией 1М при токе 20.5 мА/см<sup>2</sup> повышался втрое по сравнению с немодифицированной мембраной, достигая 39.

Фосфат церия полученный вне мембраны имеет соотношение Се:Р равное 1:1.5 что соответствует кислоте фосфату церия  $\text{H}_x\text{Ce}_2(\text{PO}_3)_3$ . Присутствие в структуре  $\text{HPO}_4^{2-}$  групп подтверждается ЯМР <sup>31</sup>P MAS и потенциометрическим титрованием.

*Работа выполнена в ходе проекта №22-00-015 в рамках Программы «Научный фонд»  
Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» в 2021-22гг.*

- [1] J. Havelka, H. Fárová, T. Jiríček, T. Kotala, J. Kroupa, Electrodialysis-based zero liquid discharge in industrial wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 79 (2019) 1580–1586. doi:10.2166/wst.2019.161
- [2] D.Y. Koseoglu-Imer, A. Karagunduz, Recent developments of electromembrane desalination processes, *Environ. Technol. Rev.* 7 (2018) 199–219. doi:10.1080/21622515.2018.1483974.
- [3] D.V. Golubenko, Y.A. Karavanova, S.S. Melnikov, A.R. Achoh, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev, An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles, *J. Memb. Sci.* 563 (2018) 777–784. doi:10.1016/J.MEMSCI.2018.06.024.
- [4] T.O. Shekunova, A.E. Baranchikov, O.S. Ivanova, L.S. Skogareva, N.P. Simonenko, Y.A. Karavanova, V.A. Lebedev, L.P. Borilo, V.K. Ivanov, Cerous phosphate gels: Synthesis, thermal decomposition and hydrothermal crystallization paths, *J. Non. Cryst. Solids.* 447 (2016) 183–189. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012.

# СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ $WO_3/C_3N_4$ И ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Медведева Е.Д.<sup>1</sup>, Козлов Д.А.<sup>1,2</sup>, Гаршев А.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

*katiamedve@yandex.ru*

В настоящее время значительное внимание в гетерогенном фотокатализе уделяется таким промышленным процессам как фотолиз воды, восстановление углекислого газа и разложение органических примесей в водных растворах, реализовать которые можно при наличии подходящих полупроводниковых фотокатализаторов и ЭМ излучения. Однако индивидуальные проводники демонстрируют низкое значение фотокаталитической активности, поэтому для её повышения разрабатываются различные модификации поверхности полупроводниковых частиц с получением композиционных материалов и реализацией полупроводникового гетероперехода. В качестве полупроводника с высоким положением зон, исходя из литературы, перспективным для использования в композиционных структурах является  $C_3N_4$ , а с низким -  $WO_3$  (рис.1).

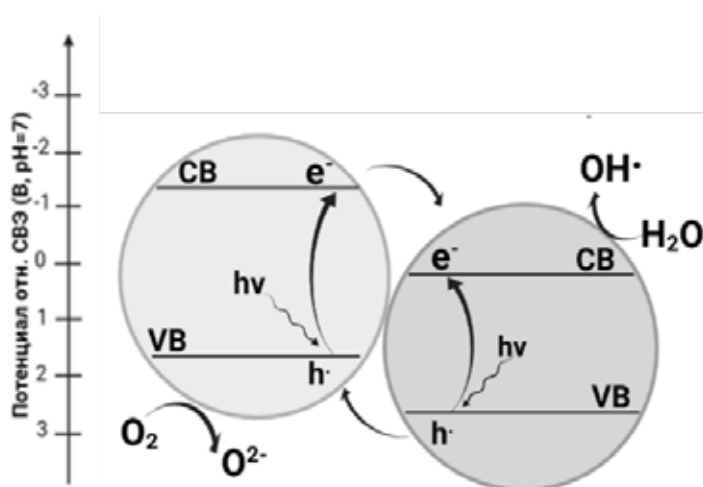


Рис. 1. Схема переноса носителей заряда в композитных фотокатализаторах на контакте полупроводников

Таким образом, целью данной работы является получение фотокаталитически активных композитов  $WO_3/C_3N_4$  с формированием контакта между полупроводниковыми частицами.

Композиты состава  $WO_3/C_3N_4$  были получены при совместном отжиге прекурсоров в атмосфере воздуха. Альтернативным способом получения композитов - гидротермальная обработка смеси нитрида углерода с метавольфрамом аммония или оксидом вольфрама. Помимо этого, в ходе работы было определено влияние условий синтеза и состава композитов на их фотокаталитическую активность с помощью модельной реакции генерации пероксида водорода под воздействием УФ-облучения. В ходе исследования определены условия синтеза композитов с различным содержанием компонентов. Полученные материалы показывают улучшенные фотокаталитические свойства по сравнению с немодифицированными полупроводниками.

# МОДИФИКАЦИЯ $\text{LiFePO}_4$ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Минакова П.В.

*Россия, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»  
Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующее положение на мировом рынке. Переход к массовому использованию предъявляет высокие требования к безопасности, экологичности, стоимости и эффективности производства. К перспективным материалам относят фосфат лития-железа со структурой оливина  $\text{LiFePO}_4$ . Его преимуществами являются низкая стоимость, стабильность, экологическая безопасность и долговечность. Однако  $\text{LiFePO}_4$  характеризуется сравнительно низкими величинами электронной и литиевой проводимости, что при повышении скорости заряда/разряда приводит к падению его разрядной емкости, ограничивая практическое использование. Для улучшения электрохимических характеристик электродных материалов применяется: синтез наноразмерных материалов, гетеровалентное допирование, нанесение высокопроводящего покрытия, создание композитов. Целью данной работы являлась модификация  $\text{LiFePO}_4$  путем создания высокопроводящего углеродного покрытия, включающего углеродные наноматериалы, с использованием механохимической активации и исследование электрохимических характеристик полученных композитов.

Композиты  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  с углеродными наноматериалами (углеродными нанотрубками или наночешуйками, в т.ч. допированными азотом) получали путем механической обработки в планетарной мельнице. Количество углеродных наноматериалов составляло 5 и 10% (масс.) по отношению к  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Полученные композиты были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа, была измерена их электропроводность и проведено электрохимическое тестирование.

Механохимическая активация смеси  $\text{LiFePO}_4$  с углеродными наноматериалами приводит к уменьшению размера частиц и существенному повышению электронной проводимости всех композитов. Полученные композиты характеризуются большими величинами обратимой разрядной емкости по сравнению с исходным образцом за счет формирования сетки высокопроводящих контактов между частицами материала. При малых плотностях тока наилучшие результаты показали композиты с углеродными наночешуйками. При высоких скоростях заряда/разряда более высокую емкость и стабильность демонстрируют композиты с углеродными нанотрубками. Так, обратимая разрядная емкость композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  с 10%(масс.) углеродных нанотрубок составляет 97 и 57 мАч/г при плотностях тока 800 и 3200 мА/г соответственно, в то время как для исходного материала эти значения составили 63 и 30 мАч/г. Результаты работы позволяют рассматривать такой подход в качестве перспективного для формирования композиционных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов с высокой мощностью и высокой скоростью заряда.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ  
(проект № 20-08-00769).*

# ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

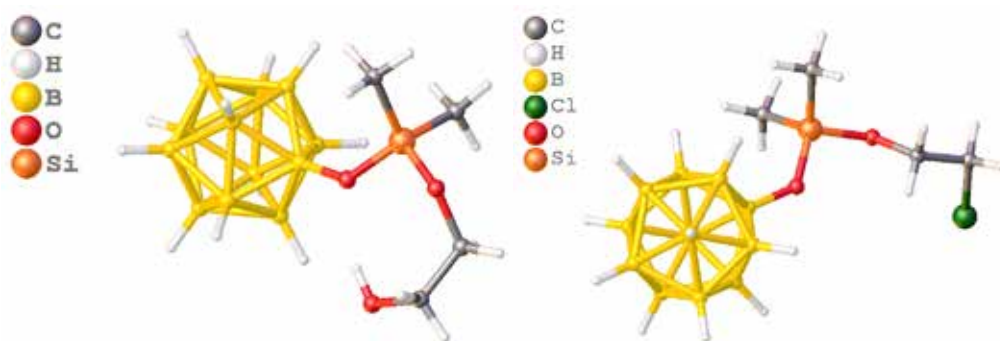
Новиков И.В.<sup>1</sup>, Кубасов А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет  
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
ivan\_novikov\_2000@bk.ru

На сегодняшний день перспективным направлением фундаментальных исследований химии бора является модификация полимерных композиций путём интеграции кластерных анионов в полимерную цепь. Довольно интересным представляется синтез модернизированных силоксанов. В США давно исследуются свойства полимеров, где в цепь силоксана встраивается м-карборан, налажен выпуск готовой продукции под маркой “Dexil” [1-2], а сравнительно недавно было заявлено о получении полиуретана на основе пергидроксилированного-клозо-додекабората  $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  [3]

В настоящей работе представлен селективный метод силилирования аниона  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  различными галогенсиланами  $Me_3SiCl$ ,  $Ph_3SiCl$ ,  $Me_2SiCl_2$ . Для продукта реакции с  $Me_2SiCl_2$  исследовалось взаимодействие со спиртами ROH, где R: Me, Et, i-Pr, Bn,  $CH_2CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2Cl$ . В перспективе, на основе данной работы возможно получение полимерных материалов, содержащих клозо-боратные анионы, встроенные в полимерную силоксановую цепь.



Строение анионов  $[B_{12}H_{11}OSiMe_2O(CH_2)_2OH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}OSiMe_2O(CH_2)_2Cl]^{2-}$   
по данным РСА монокристаллов

1. G. Aghapour, A. K. Moghaddam, S. Nadali // J. Chin. Chem. Soc. 2015. V. 62. P. 197
2. H. Scheoeder, et al. // Rubber Chem. Technol. 1966. V. 39 (4). PP. 1184–1199
3. R. M. Mininni, A. V. Tobolsky // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16 (10). PP. 2555-2565.

# СОЗДАНИЕ МИКРОНАГРЕВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК СПЛАВА ПЛАТИНЫ С РОДИЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ОКСИДАМИ

[Плешаков Г.А.](#)<sup>1</sup>, Калинин И.А.<sup>1</sup>, Росляков И.В.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах МГУ, Москва, Россия

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

[georgij.pleshakov.03@mail.ru](mailto:georgij.pleshakov.03@mail.ru)

Планарные полупроводниковые и термokatалитические сенсоры горючих и токсичных газов в наше время имеют огромное значение. Важной частью таких сенсоров является тонкоплёночный нагревательный элемент резистивного типа, работающий при температуре 400-600 °С. Материалом нагревательного элемента, как правило, служит платина, преимуществами которой являются высокая температура плавления (1768 °С), высокое удельное сопротивление ( $10,6 \times 10^{-8}$  Ом×м) и химическая устойчивость. Однако тонкие плёнки платины заметно деградируют в вышеуказанном диапазоне температур в результате рекристаллизации. Избежать деградации плёнок можно за счёт легирования платины тугоплавкими металлами и добавления в плёнку тугоплавких оксидов металлов. Наиболее часто в качестве легирующей добавки используется Rh (10-20 ат. %), который в данном диапазоне составов образует с платиной твёрдые растворы с температурой плавления выше, чем у чистой Pt. Тугоплавкие оксиды металлов (чаще всего циркония или гафния) располагаются на границах зёрен платины, вследствие чего рекристаллизация идёт менее интенсивно, однако, недостатком данного подхода является уменьшение электропроводности.

Целью работы стало исследование термической устойчивости тонких плёнок сплава платины с 19 ат. % родия ( $Pt_{81}Rh_{19}$ ) и многослойных тонкоплёночных структур, состоящих из слоёв  $Pt_{81}Rh_{19}$  и  $ZrO_2$  ( $Pt_{81}Rh_{19}/ZrO_2$ ) для создания на их основе микронагревателей, устойчивых при высокой температуре и имеющих большой срок эксплуатации.

В качестве подложек для тонких плёнок использовали пористые мембраны анодного оксида алюминия (АОА), полученные анодированием алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 100 В при температуре  $1 \pm 1$  °С. Далее на АОА методом магнетронного напыления при рабочем давлении  $Ar \sim 10^{-2}$  мбар послойно напыляли сплав  $Pt_{81}Rh_{19}$  и Zr. Для получения плёнок  $Pt_{81}Rh_{19}/ZrO_2$  (25% ат. Zr) поочерёдно наносили 7 нм Zr и 13 нм сплава  $Pt_{81}Rh_{19}$ , а для плёнок  $Pt_{81}Rh_{19}/ZrO_2$  (10% ат. Zr) 3 нм Zr и 17 нм  $Pt_{81}Rh_{19}$ . Общая толщина плёнок составила 200 нм, что соответствует 10 слоям каждого из используемых материалов в обоих случаях.

Толщина плёнок уточнялась методом атомно-силовой микроскопии и составила для каждого случая  $200 \pm 15$  нм. Данные РЭМ подтверждают слоистую структуру нанесённых плёнок, при этом наблюдается значительная анизотропия формы зёрен. Кристаллиты материала плёнки имеют столбчатую структуру, высота кристаллита совпадает с толщиной плёнки (200 нм), а средний диаметр поперечного сечения столбчатого зерна составил 15 нм. После рекристаллизационного отжига полученных плёнок при 800°С в течение 12 часов средний диаметр поперечного сечения зёрен для состава  $Pt_{81}Rh_{19}$  составил  $136 \pm 48$  нм, для  $Pt_{81}Rh_{19}/ZrO_2$  (10% ат. Zr) –  $217 \pm 29$  нм, для  $Pt_{81}Rh_{19}/ZrO_2$  (25% ат. Zr) –  $45 \pm 14$  нм. Морфология плёнок, содержащих  $ZrO_2$ , существенно зависит от толщины. Поверхностный слой данных плёнок значительно рекристаллизовался, что, согласно данным РЭМ, привело к образованию островной непроводящей структуры. Средние диаметры поперечного сечения зёрен поверхностного слоя составили  $596 \pm 159$  нм и  $245 \pm 69$  нм соответственно. По данным РСМА элементные составы тонкоплёночных материалов до и после отжига соответствуют заявленным.

*Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения  
Химического факультета МГУ*

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CoO}$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Разворотнева Л.С.,<sup>1,2</sup> Голодухина С.В.,<sup>2</sup> Егорышева А.В.,<sup>2</sup> Либерман Е.Ю.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>2</sup>ИОНХ РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ladanichegoneznau@mail.ru

Каталитическое окисление - наиболее распространенный метод удаления окиси углерода из выхлопных газов. Ранее нами была продемонстрирована высокая каталитическая активность в этой реакции антимолатов лантана, железа и кобальта. Однако каталитические свойства антимолатов кобальта с различными структурами ранее изучены не были. Последние представляют особенный интерес, поскольку известно, что соединения кобальта, например,  $\text{CoO}_x$  и  $\text{LaCoO}_3$  проявляют высокую активность в этой реакции. Целью данной работы является разработка единого метода синтеза сложных антимолатов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{CoO}_x$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  с различной кристаллической структурой и исследование их каталитических свойств в реакции окисления  $\text{CO}$ .

Ранее для системы  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CoO}$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$  были описаны три сложных оксида, относящиеся к различным структурным типам: розиаит  $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , перовскит  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$  и пирохлор  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ . Для данных веществ были предложены некоторые методы синтеза, включающие твердофазный и цитратный методы. На примере образца  $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  мы рассмотрели возможность получить однофазные образцы описанными ранее методами. Однако мы показали, что твердофазный синтез не позволяет получить однофазные образцы  $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ . При использовании цитратного метода нам удалось получить однофазный образец, однако, использование этого метода может приводить к загрязнению поверхности образцов продуктами сгорания органических прекурсоров, что существенно снижает каталитическую активность материала. В связи с этим мы использовали для синтеза соединений в системе  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{CoO}_x$  -  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  разработанный нами ранее метод соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом. Предложен новый метод синтеза сложных оксидов  $\text{La-Co-Sb-O}$ , позволил синтезировать перечисленные выше тройные оксиды, а также двойные соединения  $\text{LaCoO}_3$  и  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  в идентичных условиях, при конечной температуре синтеза  $1050^\circ\text{C}$ . Мы получили однофазные образцы, удельные площади поверхности которых оказались хотя и невелики ( $1,5\text{-}4\text{ м}^2/\text{г}$ ), но сопоставимы между собой, что позволяет сравнивать их свойства в гетерогенной реакции.

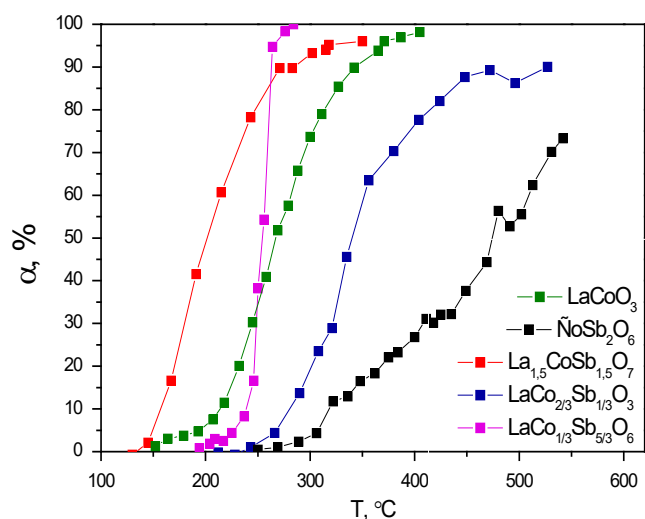


Рис. 1. Скорость реакции окисления  $\text{CO}$  в зависимости от температуры при использовании различных катализаторов

В тройной системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5$  каталитические испытания синтезированных комплексных оксидов показали, что сложные оксиды со структурами розиаита  $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  и пирохлора  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$  обладали значительно более высокой активностью, чем имеющий близкий состав перовскит  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ , так как они имели более низкие температуры 90% - ного окисления CO (рис. 1). Стоит отметить, что каталитическая активность антимоноата  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  оказалась значительно меньше, по сравнению с другими изученными нами соединениями. Этот результат указывает на значительное влияние кристаллической структуры антимоноатов на каталитическую активность, а не только химического состава. Кроме того, оказалось, что температура 90% окисления CO при использовании в качестве катализатора перовскита  $\text{LaCoO}_3$  оказалась ниже, чем у  $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  и пирохлора  $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ , хотя ранее предполагалось, что присутствие  $\text{Co}^{+3}$  является ключевым фактором высокой активности данного соединения. Таким образом, мы показали, что сложные антимоноаты со структурой розиаита и пирохлора являются перспективными катализаторами окисления CO.

*Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*

# ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР SnO<sub>2</sub> С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭКСТРУЗИОННОЙ ПЕЧАТИ

Соломатов И.А.<sup>1,2</sup>, Фисенко Н.А.<sup>1,3</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>,  
Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

В последнее время во всём мире активно развивается сфера нанотехнологий и разрабатываются новые функциональные наноматериалы. Диоксид олова, являясь широкозонным полупроводником n-типа, находит широкое применение в науке и технике, а именно в хемосенсорике, электронике, альтернативной энергетике и катализе. Как известно, микроструктурные и функциональные свойства материалов сильно зависят от метода синтеза. Удобным методом формирования наночастиц является сольвотермальный синтез [1]. Для получения функциональных покрытий используются различные методы. При этом сегодня большое внимание уделяется развитию аддитивных технологий, повышающих адресность нанесения материала [2]. В данном контексте перспективной является микроэкструзионная печать [3], являющаяся удобным способом формирования толстоплёночных покрытий. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса сольвотермального синтеза наноразмерного диоксида олова и его применение при формировании соответствующих полупроводниковых покрытий методом микроэкструзионной печати. В качестве прекурсора был использован ацетилацетонат олова, раствор которого при перемешивании по каплям добавлялся в смесь дистиллированной воды и этилового спирта, в результате чего инициировался гидролиз комплекса. В результате образовались частицы твёрдой фазы, которые отделялись и очищались путём циклического центрифугирования. Полученный в результате последующей сушки порошок был исследован методом синхронного термического анализа для определения температуры дополнительной термообработки. Далее соответствующий нанопорошок SnO<sub>2</sub> применялся для приготовления функциональных чернил, которые использовались для микроэкструзионной печати покрытия на поверхности специализированной Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt-подложки.

Список литературы:

1. I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko et al. Zinc oxide obtained by the solvothermal method with high sensitivity and selectivity to nitrogen dioxide, *Ceram. Int.* 46 (2020) 7756–7766.
2. T.L.Simonenko, N. P.Simonenko, Ph.Yu.Gorobtsov et al. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *Journal of Colloid and Interface Science.* 588 (2021) 209-220.
3. N.P. Simonenko, N.S. Kadyrov, T.L. Simonenko et al. Preparation of ZnS Nanopowders and Their Use in the Additive Production of Thick-Film Structures, *Russ. J. Inorg. Chem.* 66 (2021) 1283–1288.



# ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСИДЫ И ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ – СИНТЕЗ МЕТОДОМ ВОЗНИКАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Теплоногова М.А.<sup>1,2</sup>, Япрынцев А.Д.<sup>2</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ИОНХ РАН, Москва, Россия

*m.teplonogova@gmail.com*

Высокоэнтروпийные соединения представляют собой многокомпонентные системы, содержащие 5 и более равномерно распределенных элементов-металлов в эквимольных соотношениях. Повышенная энтропия смешения в таких системах позволяет дополнительно термодинамически стабилизировать однофазные твердые растворы на основе многих элементов, что позволяет получать материалы с улучшенными механическими (прочность, пластичность), физическими (магнитные свойства, проводимость) и химическими (коррозионная устойчивость) характеристиками. Соединения РЗЭ обладают люминесцентными и магнитными свойствами, благодаря чему оксиды и слоистые гидроксиды на их основе привлекают в настоящее время большой интерес исследователей.

В ходе работы методом гидротермально-микроволновой (ГТМВ-) обработки растворов нитратов РЗЭ, гексаметилентетрамина (ГМТА) и  $\text{KNO}_3$  (молярное соотношение  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{ГМТА} : \text{KNO}_3 = 1 : 1.43 : 10$ ) при  $140^\circ\text{C}$  в течение 30 минут были получены слоистые гидроксонитраты состава  $(\text{Y}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ln}_{0.2})_2\text{OH}_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Yb}/\text{Tb}/\text{Sm}/\text{Nd}/\text{La}$  – варьируемый катион. На втором этапе получали высокоэнтропийные оксиды РЗЭ путем отжига полученных слоистых гидроксонитратов при  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Полученные соединения исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, элементное картирование).

Согласно результатам РФА, в результате ГТМВ-обработки были получены слоистые гидроксиды РЗЭ с межплоскостными расстояниями  $\sim 8.2\text{-}8.3 \text{ \AA}$ . После отжига слоистых гидроксонитратов были получены однофазные смешанные оксиды РЗЭ, закристаллизованные в кубической сингонии (Ia3); образец с La содержал примесь тригональной фазы  $\text{La}_2\text{O}_3$  (P-3m1). Уточнение параметров кубической ячейки полученных оксидов РЗЭ позволило установить, что параметр  $a$  ячейки линейно зависит от радиуса варьируемого катиона РЗЭ, однако такая зависимость нарушается в случае лантана, поскольку для этого образца зафиксировано образование примесного  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Выделение фазы оксида лантана можно объяснить большим радиусом  $\text{La}^{3+}$  по сравнению с радиусами других варьируемых катионов РЗЭ ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ). По данным РЭМ, частицы полученных слоистых гидроксонитратов представляют собой пластинки с размерами  $\sim 1 \text{ мкм}$  и толщиной  $\sim 10 \text{ нм}$ . По данным элементного картирования, распределение РЗЭ как в слоистых гидроксонитратах, так и в полученных из них оксидах равномерное. Согласно данным РСМА, содержание каждого из 5 заложенных РЗЭ лежит в диапазоне 14.2-27.5 ат.% и соответствует соотношениям катионов РЗЭ в растворах прекурсоров до синтеза.

Итак, синтезированные нами по экспрессной ГТМВ-методике слоистые гидроксонитраты РЗЭ и полученные их отжигом оксиды РЗЭ относятся к классу высокоэнтропийных соединений. Высокоэнтропийные слоистые гидроксиды РЗЭ получены впервые.

# СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ АЛКИЛФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

**Тихонов А.А.<sup>1,2</sup>, Евдокимов П.В.<sup>3</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>1,4</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>**

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

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

<sup>3</sup>*Институт общей неорганической химии РАН, Москва, Россия*

<sup>4</sup>*НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*andytikhon94@gmail.com*

Создание новых материалов для восстановления поврежденных участков костной ткани является важной задачей на стыке химии, материаловедения и медицины. Современные тенденции в данном направлении обращены в сторону композиционных многокомпонентных материалов, которые копируют состав нативной костной ткани и способствуют быстрой интеграции чужеродного материала в организм. Поскольку основной неорганической составляющей кости является гидроксиапатит кальция, большой интерес прикован к разработке материалов на основе именно фосфатов кальция, в том числе, алкилфосфатов кальция, которые образуют клеточные стенки, например, везикулярную мембрану фосфолипидов, и являются важными источниками твердых тканей. За счет слоистой структуры их частицы имеют пластинчатую морфологию, что приводит к высоким значениям удельной площади поверхности и сорбционной емкости, а также к потенциальному использованию в качестве армирующих и функциональных наполнителей органических матриц. Фундаментальный и практический интерес вызывает изучение термического разложения алкил фосфатов кальция с точки зрения получения высокодефектных слоистых частиц и плотных керамических материалов, которые могут быть испытаны в качестве компонентов материалов для регенерации костной ткани.

Целью работы стало изучение особенностей синтеза алкилфосфатов кальция с различной длиной углеродной цепи и физико-химических свойств, в частности, термолиза.

Были синтезированы порошки алкилфосфатов и алкилфосфатов кальция с различными алкиленовыми цепями: бутил, октил и додецил. Полученные порошки были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа. Было показано, что полученные соли кальция соответствуют составу кислых солей алкилфосфатов кальция, данных по которым не представлено в литературе. Изучена стабильность фазового состава в среде реагентов, используемых для синтеза гидрогелей на основе полиэтиленгликоль диакрилата. Получены плотные керамические материалы на основе алкилфосфатов кальция.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90303 и РНФ в рамках научного проекта № 20-79-10210.*

# СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИОКСИДАНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДОВ $\text{CeO}_2$ И $\text{WO}_3$

**Тронеv И. В.**<sup>1,2</sup>, Попков М.А.,<sup>1,3</sup> Каменева С.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия  
*ivtronev@edu.hse.ru*

Наночастицы диоксида церия проявляют антиоксидантные свойства, могут использоваться в химиотерапии, не токсичны для человека [1], а также способствует пролиферации клеток [2]. Триоксид вольфрама обладает антибактериальными свойствами и биосовместим [3]. Эти свойства  $\text{CeO}_2$  и  $\text{WO}_3$  позволяют использовать их в биомедицине для создания современных антибактериальных материалов и каркасов для тканевой инженерии. Химически модифицированная нанокристаллическая целлюлоза способна выступать в роли матрицы для создания плёнок, гидрогелей, аэрогелей, на поверхности которых закрепляются наночастицы оксидов металлов [4].

В данной работе впервые были получены композиты на основе фосфата целлюлозы, ТЕМРО-окисленной целлюлозы и хитозана, модифицированных наночастицами  $\text{WO}_3$  и  $\text{CeO}_2$ . Фосфат целлюлозы получали в ходе обработки микрокристаллической целлюлозы и хитозана пентоксидом фосфора и ортофосфорной кислотой. Для введения в целлюлозу карбоксильных групп использовали метод ТЕМРО-окисления. Наночастицы  $\text{CeO}_2$  были получены гидротермальным синтезом из раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ . Наноразмерный  $\text{WO}_3$  синтезировали из  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  с использованием ионообменной смолы. Пленки, гидрогели и аэрогели получали смешением водной дисперсии биополимеров и золя наночастиц оксидов металлов. Аэрогели были получены высушиванием композитов в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Антиоксидантные свойства композитов были исследованы методом люминол-активированной хемилюминесценции. В качестве источника пероксидных радикалов использовался 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид. В качестве стандартов использовали коммерческие антиоксиданты тролокс и мексидол.

*Каменева С.В. благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации за поддержку исследования (№ СП-4398.2021.4).*

[1] C. Sun et al, Energy and Environmental Science. 5 (2012) 8475–8505.

[2] T. Naganuma and E. Traversa, Biomaterials. 35 (2014) 4441–4453.

[3] G. Duan et al, Chemical Research in Toxicology. 32 (2019) 1357–1366.

[4] P.L. Granja et al, Journal of Applied Polymer Science. 82 (2001) 3341–3353.

# АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

[Труфанова Э.А.](#)<sup>1,2</sup>, Котцов С.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,  
факультет химии, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
evelinatrufanova@yandex.ru*

Аэрогель по ИЮПАК — это «коллоидная система, состоящая из дисперсионной среды – микропористого твердого вещества, в котором дисперсная фаза представляет собой газ». В настоящее время особый интерес представляет получение композитов аэрогелей с плазмонными наночастицами (НЧ) серебра из-за своей способности на много порядков усиливать эффективное сечение комбинационного рассеяния адсорбированных на них жидких и газообразных аналитов вследствие эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В последнее время широко изучаются аэрогели на основе биополимеров (целлюлозы, крахмала, хитозана и т.д.) из-за их экологичности, дешевизны сырья и биосовместимости. Однако, в литературе отсутствуют данные модификации НЧ серебра аэрогелей хитозана, чьи аминогруппы обладают высоким химическим сродством к серебру, с целью получения субстратов для спектроскопии ГКР.

Целью данной работы являлась разработка методики модификации аэрогелей на основе хитозана наночастицами серебра при помощи глутарового альдегида, служащего для химической сшивки полимерных нитей хитозана и восстановления серебра.

Для получения аэрогелей в 100 мл 2% уксусной кислоты растворили 3 г хитозана (50-190 кДа, Aldrich). В 2 мл полученного раствора добавили 0.1 г  $\text{AgNO}_3$  (0.0006 моль) и 300 мкл 0.5% раствора глутарового альдегида. Затем полученные лиогели выдерживали при 50 °С в течение трех суток для полного восстановления серебра. Далее 1 раз в день их промыли 1 раз водой, 1 раз 50% р-ром изопропилового спирта и 2 раза чистым изопропиловым спиртом. Аэрогели получили путем сверхкритической сушки в  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{ск}} = 33$  °С,  $P_{\text{ск}} = 72.8$  Бар) при 50 °С и 150 Бар. В качестве образца сравнения получили аналогичный аэрогель хитозана без использования серебра.

Дифрактограмма полученного аэрогеля содержала только рефлексы кубической модификации серебра с рассчитанным размером области когерентного рассеяния,  $d_{\text{ОКР}} \sim 15$  нм. Наличие плазмонного резонанса в аэрогеле подтверждено данным УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Аэрогель обладал высокой удельной поверхностью в 78 м<sup>2</sup>/г. Полученный аэрогель, модифицированный наночастицами серебра, оказался эффективным субстратом для ГКР спектроскопии, позволяя проводить обнаружение аналита родамина 6G в концентрациях вплоть до 10-6М.

Таким образом, в работе была разработана простая методика получения ГКР-активных неорганоганических композитных материалов на основе аэрогелей хитозана, модифицированных наночастицами серебра, путем одновременной одностадийной химической сшивки нитей хитозана и восстановления серебра глутаровым альдегидом.

# ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $ZrO_2-Al_2O_3$

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

*ИМЕТ РАН, Москва, Россия*

*dimaytkin@bk.ru*

Керамические композиционные материалы на основе тетрагонального диоксида циркония (Y-TZP) обладают специфичным сочетанием свойств, которые делают их востребованными в различных областях. К ним можно отнести такие свойства, как биологическая инертность, тугоплавкость, химическая стойкость и высокая прочность в сочетании с износостойкостью [1]. Несмотря на такие характеристики готового материала, в его получении есть свои особенности: в процессе подготовки основы (порошка) требуется придерживаться определенных условий. Подвержение порошка механоактивации в значительной степени определяет качественный состав свойств готовой продукции, поэтому данный аспект не должен оставаться без внимания [2].

Целью данной работы является подбор способа и режима оптимального проведения механоактивации порошка  $ZrO_2$  (стабилизированный 2,5 мол.%  $Y_2O_3$ ) – 5 масс.%  $Al_2O_3$  ( $2,5Y-TZP-5Al_2O_3$ ) для наиболее эффективного получения требуемых характеристик.

Порошки  $2,5Y-TZP-5Al_2O_3$  получали химическим методом соосаждения из водных растворов солей циркония, алюминия и иттрия. Механоактивацию порошков проводили в планетарной мельнице при различных режимах (изменяли скорость и время помола). Для исследования свойств керамики порошки прессовали методом одноосного прессования в виде балочек размером  $30 \times 4 \times 4$  мм при давлении 100 МПа. Далее образцы обжигали в печи в воздушной атмосфере в интервале 1400-1500 °С.

Экспериментально удалось установить, что порошок  $2,5Y-TZP-5\%Al_2O_3$ , подвергнутый механоактивации в планетарной мельнице при 250 об/мин в течение 15 минут, после формовки и спекания образца дал максимальную усадку и минимальную пористость (<1%). Полученные характеристики свидетельствуют о том, что такие образцы будут иметь высокую прочность и износостойкость.

*Работа выполнена в рамках государственного задания №075-00715-22-00.*

[1] Девойно О.Г. Композиционный порошок на основе диоксида циркония, частично стабилизированный оксидом церия / О.Г. Девойно, В.В. Оковитый // Наука и техника. 2013. № 6. С. 3-8.

[2] Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. -2006. – Т.75. - №3. –С.203-216.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА БИОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИВНЫМ ФОРМАМ КИСЛОРОДА

Филиппова А.Д., Созарукова М.М., Иванов В.К.

*Лаборатория синтеза функциональных материалов  
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН  
arifilippova@yandex.ru*

Неорганические аналоги ферментов (нанозимы), например, класса оксидоредуктаз вызывают значительный интерес в области создания новых препаратов для терапии и диагностики социально-значимых заболеваний, связанных с развитием окислительного стресса. Нанокристаллический диоксид церия хорошо зарекомендовал себя в качестве биологически активного материала за счет своих окислительно-восстановительных свойств, дисперсных характеристик и биологической совместимости [1]. Одной из задач биоматериаловедения является установление механизмов биологической активности ферментоподобных материалов по отношению к свободным радикалам.

Целью данной работы является определение зависимости биохимической активности диоксида церия от условий обработки после получения материала.

Золи диоксида церия получали осаждением из нитрата церия(III) водным раствором аммиака в присутствии лимонной кислоты. Дальнейшую термообработку золь проводили в диапазоне температур 30-80°C при перемешивании на магнитной мешалке в течение часа. Фазовый состав порошка, полученного осаждением исходного золя, был изучен методом рентгенофазового анализа. Химический состав полученных материалов изучен с помощью УФ-видимой спектроскопии поглощения и ИК-спектроскопии. Гидродинамический радиус частиц диоксида церия был определен методом динамического светорассеяния.

По данным рентгенофазового анализа фазовый состав полученного порошка соответствует однофазному диоксиду церия со структурой флюорита (PDF2 34-394). В спектрах поглощения в УФ-видимой области наблюдается полоса поглощения в диапазоне длин волн 280-300 нм, которая указывает на образование  $\text{CeO}_2$  в полученных золях. По данным динамического светорассеяния для полученных золь характерно наличие двух фракций частиц  $\text{CeO}_2$  со средним гидродинамическим радиусом около 7 нм и 38 нм. По результатам электрокинетических измерений значение  $\zeta$ -потенциала составило -35 мВ, что указывает на агрегативную стабильность золь диоксида церия.

Анализ биохимической активности золь диоксида церия по отношению к пероксиду водорода проводили с использованием метода активированной хемилюминесценции в присутствии люминола. При внесении аликвоты золя в исследуемую систему наблюдалось увеличение свечения. Кинетические кривые хемилюминесценции указывают на прооксидантную активность полученного диоксида церия. В результате измерений была получена обратная зависимость аналитического сигнала – светосуммы ( $S_{\text{ХЛ}}$  – площадь под хемилюминесцентной кривой) – от температуры обработки золя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-19-13-00416*

# ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ИНДИЯ И ОЛОВА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТОНКИХ ПЛЁНОК В СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Фисенко Н.А.<sup>1,2</sup>, Горобцов Ф.Ю.<sup>1</sup>, Мокрушин А.С.<sup>1</sup>, Симоненко Т.Л.<sup>1</sup>, Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия  
*fisenkonk@yandex.ru*

Как известно, для создания современной электроники требуется разработка новых подходов к получению наноматериалов планарного типа. Среди материалов, которые широко используются в электронике, выделяются оксиды в системе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO, Indium Tin Oxide), которые очень востребованы в качестве прозрачных электродов благодаря высокой электропроводности и оптической прозрачности в видимом диапазоне спектра. Покрытия ITO активно применяют в дисплеях, оптике, энергетике, газовой сенсорике и др. Одна из основных проблем при получении проводящих покрытий сейчас заключается в ограничениях классических методов (недостаточная адресность нанесения, дороговизна оборудования и высокие энергозатраты). При этом в качестве перспективных прекурсоров оксидных наноматериалов различного типа следует выделить гидролитически активные алкоксоацетилацетонаты металлов [1,2], а эффективность формирования соответствующих покрытий существенно повышается с использованием печатных технологий [2,3]. Таким образом, целью данной работы являлась разработка метода получения планарных наноструктур в системе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  с применением в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных координационных соединений металлов. В качестве прекурсоров использовались алкоксоацетилацетонаты индия и олова, синтез которых контролировался с применением спектральных методов. Раствор данных гетеролигандных комплексов в н-бутаноле применялся в качестве функциональных чернил при формировании с помощью печатных технологий тонких оксидных плёнок в системе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ . В объёме указанных плёнок за счёт влаги воздуха инициировался процесс гидролиза и поликонденсации прекурсоров, после чего покрытия подвергали дополнительной термообработке с целью удаления органических компонентов и кристаллизации целевых продуктов. Сформированные таким образом тонкоплёночные прозрачные электроды были изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа.

[1] P.Y. Gorobtsov, N.A. Fisenko, V.R. Solovey et al. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10%SnO}_2$ )/ $\text{V}_2\text{O}_5$  films, Colloid Interface Sci. Commun. 43 (2021) 100452.

[2] F.S. Fedorov, N.P. Simonenko, V. Trouillet et al. Microplotter-Printed On-Chip Combinatorial Library of Ink-Derived Multiple Metal Oxides as an “Electronic Olfaction” Unit, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 56135–56150.

[3] T.L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system, Journal of Colloid and Interface Science. 588 (2021) 209-220.

# ПОЛУЧЕНИЕ МОНОЛИТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПОКСИД-ИНДУЦИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

[Хвощевская Д.А.](#)<sup>1,2</sup>, Веселова В.О.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Лаборатория Синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН  
[KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru](mailto:KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru)

Комплекс присущих нанодисперсному оксиду германия физико-химических свойств обуславливает широкий диапазон возможных практических применений этого материала. Высокая дисперсность позволяет повысить стабильность электродов для ЛИА на основе  $\text{GeO}_2$  [1]. Использование нанодисперсных  $\text{GeO}_2$ -материалов для каталитических и люминесцентных применений также обеспечивает ряд преимуществ, таких как высокая удельная поверхность при катализе и модификация характеристик высвечивания в зависимости от размерности частиц.

До сих пор  $\text{GeO}_2$ -аэрогели получали исключительно при помощи гидролиза алкоксидов [2]. Такие материалы были хрупкими и непрозрачными. Целью данной работы является разработка методики получения аэрогелей на основе оксида германия с использованием эпоксид-индуцированного золь-гель процесса. Использование эпоксида дает возможность в большой степени, по сравнению с гидролизом алкоксидов, контролировать скорость процесса, которая во многом определяет микроструктуру и физико-химические характеристики получаемых  $\text{GeO}_2$ -аэрогелей.

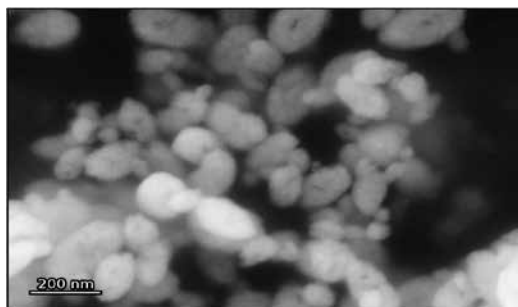


Рис.1. Микрофотографии  $\text{GeO}_2$ -аэрогеля, полученного эпоксид-индуцированным золь-гель методом с использованием этилового спирта в качестве растворителя

В качестве прекурсоров были выбраны  $\text{GeCl}_4$ , этанол, вода и эпихлоргидрин. Было определено оптимальное соотношение реагентов: 3:20:5:10. Скорость гелирования составила меньше минуты. Образец подвергали сверхкритической сушке в  $\text{CO}_2$ . Полученный монолитный аэрогель был рентгеноаморфным, микроморфология образца приведена на Рис.1.

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

[1] Zhang J. et al. – Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 1. P. 1127–1133.

[2] Chen G. et al. – J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2012. Vol. 358, № 23. P. 3322–3326.



# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОХЛОРИДОВ РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА

Шейченко Е.Д.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

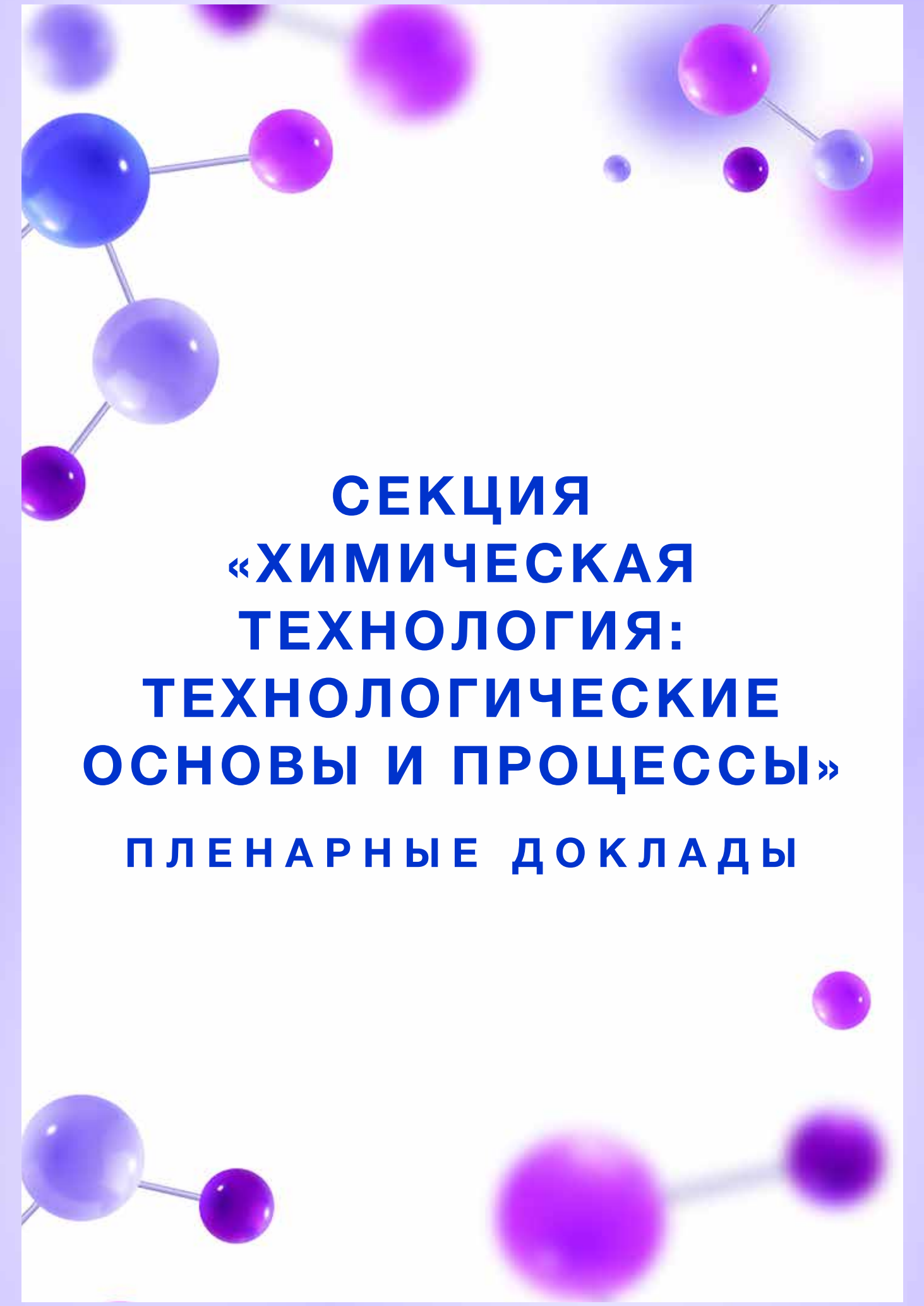
<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия  
kseterina@yandex.ru*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) - новый класс слоистых ионообменных неорганических материалов, интерес к которым связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных анионов. Так, интеркаляция бензолкарбоксилат-анионов в слоистый гидроксид европия приводит к сенсбилизации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Осаждение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в водных средах проводят двумя способами: сильными щелочами с последующей гидротермальной обработкой и медленно гидролизующимися азотсодержащими органическими соединениями (гексаметилентетрамин, мочевины и меламин). Использование последних позволяют лучше контролировать состав и микроструктуру формирующихся СГ РЗЭ по сравнению с осаждением сильными щелочами. Однако, использование таких осадителей зачастую требует гидротермальной обработки и приводит к образованию примесных продуктов. Так, образование примесных продуктов (формальдегида и возможных продуктов его окисления) в процессе гидролиза гексаметилентетрамина приводит к частичному растворению СГ РЗЭ и снижению их выхода. Оксид пропилен является подщелачивающим реагентом, который уже при комнатной температуре гидролизует с заметной скоростью, не требует гидротермальной обработки и его использование возможно в органических растворителях. Он активно используется для синтеза аэрогелей методом золь-гель, а также недавно был применен для синтеза слоистых двойных гидроксидов – ближайших структурных аналогов слоистых гидроксидов РЗЭ.

Целью данной работы стала разработка нового метода синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ в присутствии оксида пропилен. Для реализации поставленной цели был поставлен ряд задач, включая: 1) осаждение слоистых гидроксидов РЗЭ (Eu, Ho, Er, Lu и Nd) путем гомогенного гидролиза хлоридов РЗЭ в присутствии оксида пропилен и интеркалируемых анионов (хлорид-, 4-сульфобензоат- и лактат-анионы) при температурах до  $100^\circ\text{C}$  в водно-метанольных растворах; 2) проведение анионообменных реакций с участием полученных СГ РЗЭ и бензоатом, изоникотинатом калия; 3) анализ состава, структуры и свойств полученных соединений методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального анализа, растровой электронной микроскопии, ИК- и люминесцентной спектроскопии.

Разработан новый метод синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ (Eu, Ho и Nd), основанный на гидролизе хлоридов РЗЭ в присутствии оксида пропилен. Разработанный метод синтеза позволяет получать слоистые гидроксохлориды редкоземельных элементов с количественным выходом при температурах  $50-100^\circ\text{C}$  в водно-метанольных растворах различного состава. Показано, что в водно-метанольном растворе состава 1:4 происходит образование слоистого гидроксохлорида европия с количественным выходом в отсутствие избытка хлорид-аниона. Показано, что полученные слоистые гидроксохлориды РЗЭ обладают выраженными анионообменными свойствами. Впервые в слоистые гидроксиды РЗЭ был интеркалирован изоникотинат-анион. Показано, что интеркаляция бензоат-, изоникотинат- и сульфобензоат-анионов в межслоевое пространство слоистого гидроксида европия приводит к сенсбилизации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

*Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН  
в области фундаментальных научных исследований.*



**СЕКЦИЯ  
«ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ:  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ»  
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Соловьев В.О., Соловьева С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
svo@igic.ras.ru*

Легкие углеводородные фракции, получаемые в процессе глубокой переработки сырой нефти, содержат большое количество серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений, которые несут негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека [1]. Традиционным методом удаления серо- и азотсодержащих соединений является гидроочистка. Поскольку данный метод неэффективен по отношению к гетероциклическим соединениям, а также обладает рядом недостатков: высокие температура и давление, использование дорогостоящих катализаторов и большого количества атомарного водорода, гидроочистка становится нерентабельным процессом [2].

Экстракция с использованием водорастворимых полимеров является современным инструментом решения настоящей проблемы, поскольку процесс протекает при  $T=25^{\circ}\text{C}$  и  $P=1\text{атм}$ , не требует сложного аппаратного оформления, а также водорастворимые полимеры являются экологически безопасными, доступными и нетоксичными [3].

Одной из технологических сложностей процесса экстракции с использованием водорастворимых полимеров является рекстракция ценных компонентов из полимерных растворов. Одним из перспективных решений является использование сверхкритических флюидных технологий. *Самым популярным флюидом в сверхкритической флюидной экстракции является  $\text{CO}_2$* , поскольку это химически малоактивный, негорючий, нетоксичный, легкодоступный и дешёвый растворитель [4].

В результате проведенных систематических исследований, обнаружено что экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров проявляют эффективные экстракционные свойства по отношению к серо- и азотсодержащим гетероциклическим соединениям. Исходя из полученных результатов разработана технологическая схема разделения серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений. В процессе реализации сверхкритического флюидного потенциала, была показана перспективность метода, как инструмента регенерации полимерных растворов после экстракции.

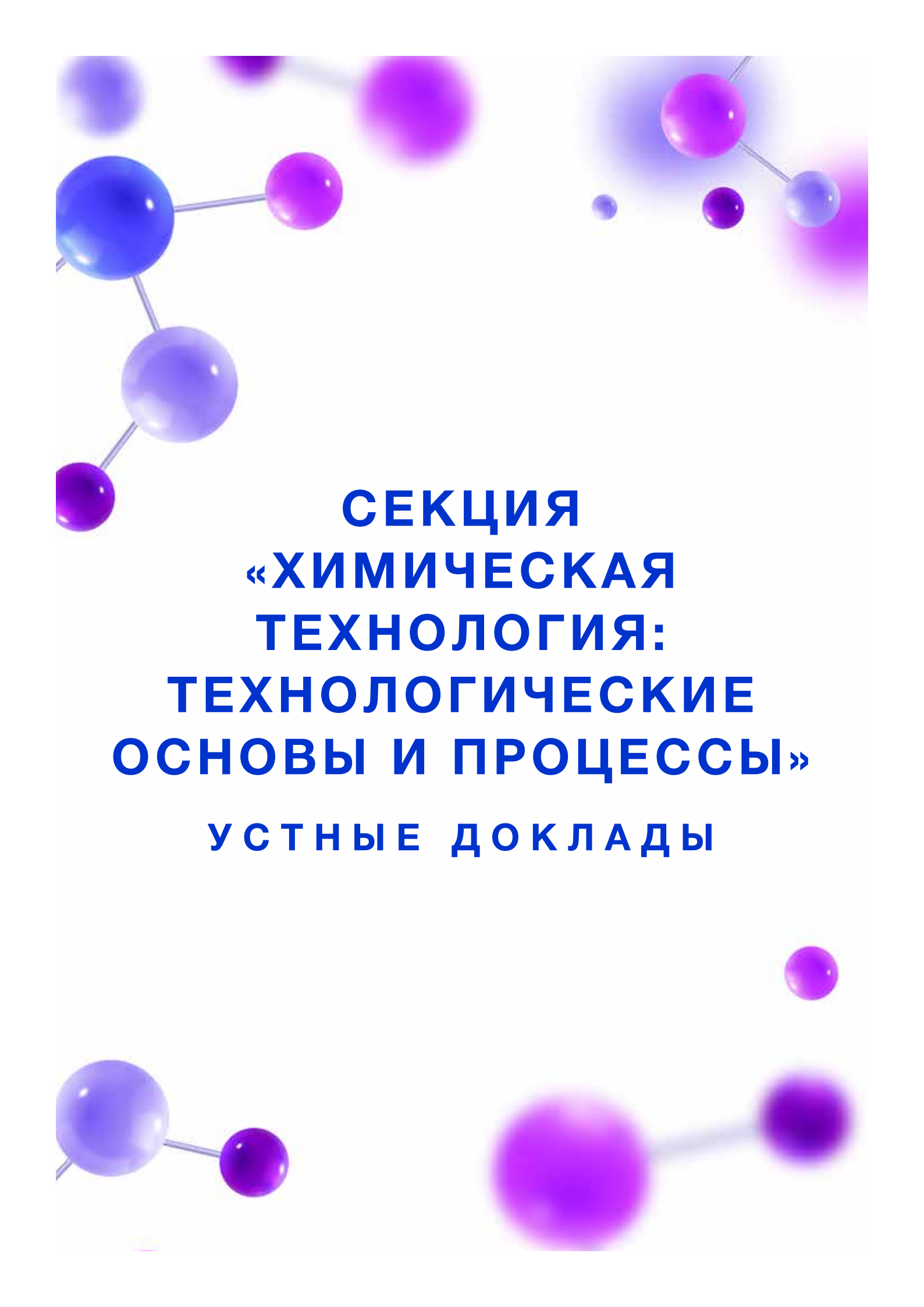
*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН  
в области фундаментальных научных исследований*

[1] Soloviev V. O., Solovieva S. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Extraction of Thiophene with Methyl Ether of Polyethylene Glycol 350// Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No. 6. P. 1178.

[2] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an n-Hexan–Water System// Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No. 5. P. 894.

[3] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Interphase distribution of thiophene, toluene, and o-xylene in the hexane–polymer–water extraction system// Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No. 4. P. 550.

[4] Voshkin A., Solov'ev V., Kostenko M., Zakhodyaeva Y., Pokrovskiy O. A Doubly Green Separation Process: Merging Aqueous Two-Phase Extraction and Supercritical Fluid Extraction // Processes. 2021. Vol. 9. No. 4. P. 727.



**СЕКЦИЯ  
«ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ:  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ»  
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ МИНЕРАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Голубева И.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие

«Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н.Л. Духова»

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук

*golubevairina151@gmail.com*

ВК 94-1 и аналоги – это марка вакуумплотной корундовой керамики электроизоляционного и конструкционного назначения, широко применяемая в мире, в том числе в электровакуумных приборах. Основным компонентом (94% масс.) керамики является оксид алюминия, остальные компоненты добавки (минерализатора) играют важную роль в формировании микроструктуры керамики. Оксиды кремния и марганца при спекании образуют жидкую фазу с оксидом алюминия, облегчающую уплотнение материала. Оксид хрома образует с оксидом алюминия твердый раствор, что способствует ускорению процессов массопереноса и активизации спекания [1].

Анализ существующей в настоящее время во ФГУП «ВНИИА» технологии производства керамического материала ВК 94-1 свидетельствует о возможном несовершенстве микроструктуры изготавливаемой керамики. На стадии механической обработки керамических деталей часто происходит образование сколов, что связано с высокой хрупкостью керамики и ее чувствительностью к различным концентраторам напряжения, присутствующим в микроструктуре (микротрещины, поры, включения) [2].

Целью работы является совершенствование технологии изготовления керамического материала на основе  $Al_2O_3$  с улучшенными характеристиками, что актуально для выпуска электровакуумных приборов. Для достижения поставленной цели исследованы фазовый состав и микроструктура керамики, исходные компоненты шихты, используемые в производстве керамики, а также минеральные порошки оксида алюминия отечественных и зарубежных производителей, разработаны рецептуры минеральных керамических порошковых композиций, на их основе изготовлены экспериментальные образцы. В рамках проведенной работы предложены и реализованы спековая, беспспековая технологии, применены двухстадийный синтез и спекание керамики в восстановительной среде. Исследованы характеристики полученных образцов керамического материала, изготовленных по различным технологическим схемам в соответствии с разработанными рецептурами.

[1] Батыгин В.Н. и др. Вакуумплотная керамика и ее спай с металлами. Под ред. Н.Д. Девяткова. М., «Энергия», 1973 г. 408 с.

[2] Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. – М.: Наука. – 1993. – 112с.

# ВЛИЯНИЕ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЫХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ ПРИ РАБОТЕ КАСКАДА СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ В РЕЖИМЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

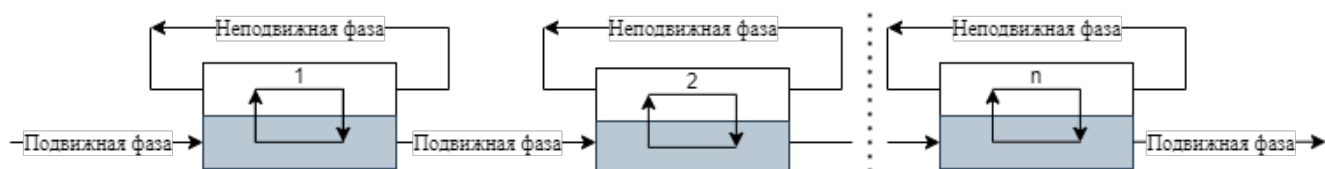
**Клычевских Ю.А., Милевский Н.А.**

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН*

*yuliya.k2012@mail.ru*

Жидкость-жидкостная хроматография является перспективным методом очистки и разделения компонентов, обладая при этом рядом преимуществ по сравнению с процессами экстракции: возможность получения продуктов более высокой чистоты, большая экологичность, меньшая материало- и энергоёмкость. В отличие от процессов экстракции в жидкость-жидкостной хроматографии одна из фаз (называемая неподвижной) не расходуется, а остается в установке в течение всей операции разделения компонентов [1-3], удерживаемая в хроматографическом аппарате с помощью центробежных сил [4] или сил вязкости и поверхностного натяжения [5]. Путем варьирования рабочих параметров установки можно добиться оптимизации процессов разделения и очистки компонентов при применении методов жидкость-жидкостной хроматографии.

Целью данного исследования является исследование влияния соотношения подвижной и неподвижной фаз, а также скорости потока подвижной фазы на выходной концентрационный профиль трассера при работе каскада смесительно-отстойных экстракторов в режиме жидкость-жидкостной хроматографии (рис. 1).



*Рис. 1. Обвязка каскада смесительно-отстойных экстракторов по принципу жидкость-жидкостной хроматографии*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Национального научного фонда Болгарии № 20-53-18007.*

- [1] Morley R., Minceva M. Trapping multiple dual mode centrifugal partition chromatography for the separation of intermediately-eluting components: Throughput maximization strategy // J. Chromatogr. A. – 2017. – V. 1501. – P. 26–38.
- [2] Kostanyan A.E. Controlled-cycle counter-current chromatography// J. Chromatogr. A. – 2008. – V. 1211. – P. 55–59.
- [3] Костанян А.Е., Милевский Н.А. Клычевских Ю.А., Апостолов А.Г., Янков Д.С., Вошкин А.А. О работе каскада смесительно-отстойных экстракторов в режимах хроматографии и свободных жидких мембран // Химическая технология. – 2022. – № 1. – С. 30-36. – DOI: 10.31044/1684-5811-2022-23-1-30-36
- [4] Delannay E., Toribio A., Boudesocque L., Nuzillard J.M., Zeches-Hanrot M., Dardennes E., Le Dour G., Sapi J., Renault J.-H. Multiple dual-mode centrifugal partition chromatography, a semi-continuous development mode for routine laboratory-scale purifications // J. Chromatogr. A. – 2006. – V. 1127. – P. 45–51.
- [5] Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. Controlled-cycle pulsed liquid-liquid chromatography. A modified version of Craig's counter-current distribution // J. Chromatogr. A. – 2011. – V. 1218. – P. 6135–6144.

# МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Cu(II), Ni(II) и Al(III) В СИСТЕМЕ С ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ Д2ЭГФК

Кожевникова А.В., Милевский Н.А., Зиновьева И.В.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
ak@igic.ras.ru*

Важную роль в развитии электроники играют литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), широко используемые в качестве электрохимических источников питания. ЛИА в зависимости от своего типа могут содержать большое количество ионов Ni(II), так как данный металл используется при изготовлении катода, и Al(III) и Cu(II), используемых в качестве подложки для катодного и анодного материалов [1].

Жидкостная экстракция является наиболее распространенным методом в гидрометаллургии и на сегодняшний день известно большое количество экстракционных систем, используемых для эффективного извлечения и разделения ионов металлов. Глубокие эвтектические растворители – растворители нового поколения, преимуществами которых являются простота приготовления, зачастую дешевизна, доступность и большой выбор компонентов [2]. Глубокие эвтектические растворители уже зарекомендовали себя в качестве эффективных экстрагентов для извлечения и разделения ионов металлов [3, 4].

В настоящей работе был получен и охарактеризован новый гидрофобный глубокий эвтектический растворитель (HDES) на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Изучено межфазное распределение ионов Al(III), Ni(II) и Cu(II) в системе вода-HDES. Установлен механизм экстракции ионов металлов. Изучено влияние равновесного pH водной фазы, концентрации хлорид-ионов, объемного соотношения фаз системы и соотношения компонентов в HDES на извлечение ионов Al(III), Cu(II) и Ni(II). Предложенный HDES перспективен для решения задач извлечения и разделения ионов цветных металлов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).*

[1] Or T., Gourley S.W.D., Kaliyappan K., Yu A., Chen Z. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook. Carbon Energy. 2020. V. 2. P. 6–4.

[2] Cao J., Su E. Hydrophobic deep eutectic solvents: the new generation of green solvents for diversified and colorful applications in green chemistry. J. Clean. Prod. 2021. V. 314. P. 127965.

[3] Liu R., Geng Y., Tian Z., Wang N., Wang M., Zhang G., Yang Y. Extraction of Platinum(IV) by Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide. Hydrometallurgy. 2021. V. 199. P. 105521.

[4] Geng Y., Xiang Z., Lv C., Wang N., Wang Y., Yang Y. Recovery of Gold from Hydrochloric Medium by Deep Eutectic Solvents Based on Quaternary Ammonium Salts. Hydrometallurgy. 2019. V. 188. P. 264–271.

# РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ГАЗОГИДРАТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $\text{CO}_2$ И $\text{H}_2\text{S}$ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Кудрявцева М.С., Петухов А.Н., Воротынцев В.М.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*

*kudryavtseva.m.s@yandex.ru*

Природный газ играет важную роль в различных секторах экономики, например, в производстве электроэнергии, в системах отопления, в качестве топлива, а также является химическим сырьем. Присутствие диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) в природном газе недопустимо, т.к.  $\text{CO}_2$  снижает теплотворную способность и может блокировать поступление природного газа. Согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения молярная доля  $\text{CO}_2$  должна быть не более 2.50%. Присутствие сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в природном газе недопустимо из-за корродирующих свойств  $\text{H}_2\text{S}$ , отравляющего действия  $\text{H}_2\text{S}$  на большинство катализаторов, загрязнения атмосферы. Согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения массовая концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  должна быть не более 0.02 г/м<sup>3</sup>.

В последнее время технология гидратообразования находит широкое применение в процессах разделения. Преимуществами технологии гидратообразования являются низкие затраты энергии (процесс возможен при  $T > 273.15$  К); простота конструкции установки; высокая эффективность газоразделения из-за разницы давлений диссоциации гидратообразования; высокая емкость газа в газогидратной фазе; легкая масштабируемость газогидратной кристаллизации; единственным материалом является вода, которую можно использовать повторно.

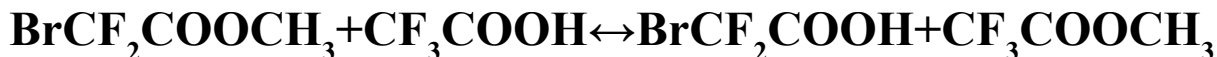
Таким образом, образование газовых гидратов как технология разделения демонстрирует огромный потенциал как с физической осуществимости (с точки зрения выполнения сложных разделений), так и с учетом предполагаемого критерия более низких энергозатрат.

Исследовано влияние температуры и давления процесса на коэффициент газогидратного распределения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в модельной метансодержащей газовой смеси  $\text{CH}_4$  (89.00 мол.%) -  $\text{CO}_2$  (5.00 мол.%) -  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (3.00 мол.%) -  $\text{N}_2$  (2.00 мол.%) -  $\text{H}_2\text{S}$  (1.00 мол.%), содержащей компоненты природного газа. Моделирование проводилось при низком (40 бар) и высоком (80 бар) давлении в диапазоне температур 272.15–278.15 К. Показана различная температурная зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов природного газа. Получено, что максимальный коэффициент газогидратного распределения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , равный 1.24 и 31.83, соответственно, наблюдается при 272.15 К и 80 бар. Установлено, что присутствие  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  в природном газе приводит к уменьшению коэффициента газогидратного распределения  $\text{CO}_2$ . Таким образом, для эффективного концентрирования  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-762.2021.1)*



# ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА AMBERLYST 35 НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

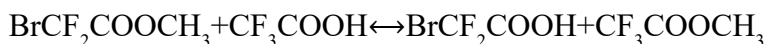


Луначев Е.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

egorlu91@gmail.com

В ходе исследования кинетики химической реакции



в присутствии твердофазного катализатора Amberlyst 35 было обнаружено, что скорость реакции зависит от способа загрузки катализатора в реактор. Было изучено два способа загрузки катализатора. В первом случае катализатор загружался в реактор вместе с эфиром  $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ , далее, в реакторе устанавливали заданную рабочую температуру  $70^\circ\text{C}$  после чего в реактор добавляли кислоту  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Во втором случае в реактор загружали эфир, затем устанавливали рабочую температуру  $70^\circ\text{C}$ , после чего в реактор загружали кислоту и катализатор.

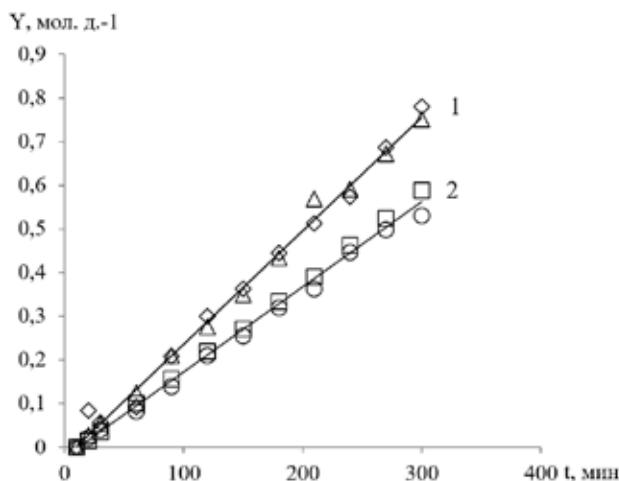


Рис. зависимость  $Y=f(t)$  Ромбы и треугольники – первый способ загрузки, круги и квадраты – второй.

1 и 2- аппроксимация данных методом наименьших квадратов.

Как показали результаты экспериментов, в первом случае скорость реакции оказалась выше на 30%. Результаты экспериментов были обработаны по методике, предложенной в [1], согласно которой  $Y=k_1t$ , где  $k_1$  – константа скорости прямой реакции,  $t$  – время эксперимента,  $Y$  – функция исходного и текущего составов смеси и константы химического равновесия реакции. Таким образом, значение тангенса угла наклона прямых 1 и 2 на представленном рисунке является значение  $k_1$ . Как видно из рисунка снижение скорости реакции обусловлено снижением константы скорости реакции. Подобный эффект может быть вызван различным составом реакционной смеси в порах катализатора, что обусловлено различным порядком его загрузки.

[1] Davies B., D. Jeffreys G.V. The continuous trans-esterification of ethyl alcohol and butyl acetate in a sieve plate column. Part II. Batch reaction kinetics studies // Trans. Inst. Chem. Eng. 1973. V. 51. P. 271.

# НОВЫЙ ГИДРОФОБНЫЙ ГЛУБОКИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ALIQUAT 336. СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Милевский Н.А., Зиновьева И.В.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН*

*mna@igic.ras.ru*

Возрастающее количество металлосодержащих отходов, являющихся источником широкого круга стратегически важных и ценных элементов [1], побуждает научное сообщество уделять все больше внимания разработке экономически выгодных и ресурсосберегающих технологий. Однако, разработка и организация экологичных химико-технологических процессов не менее важна. Экстракция является хорошо известным методом извлечения, разделения и очистки металлов [2-3], а варьирование экстракционных систем позволяет повысить экологичность и эффективность данного метода. Одним из наиболее перспективных современных классов экстрагентов являются глубокие эвтектические растворители на основе гидрофобных компонентов [4]. Совмещение свойств донора и акцептора водородной связи, формирующих глубокий эвтектический растворитель, улучшает физико-химические свойства экстрагента: снижается вязкость, увеличивается диапазон рабочих температур, повышается скорость расслаивания. Глубокие эвтектические растворители уже показали отличную экстракционную способность. Например, в работе [4] авторами селективно экстрагированы ионы платины из раствора сложного состава.

В рамках данной работы найден и полностью изучен глубокий эвтектический растворитель на основе Aliquat 336 и ментола. Представлены результаты по межфазному распределению ионов металлов, входящих в состав катода Li-ion батареек (Fe, Ni, Co, Mn, Li) в системе вода-глубокий эвтектический растворитель при различных условиях. Показана целесообразность применения данного типа экстрагента в процессах переработки отходов электроники.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).*

1. Khaliq A.; Rhamdhani M.A.; Brooks G.; Masood S, Resources, 2014, 3, 152.
2. Meng F., Liu Q., Kim R., Wang J., Liu G., Ghahreman, Hydrometallurgy. 2020, 191, 105160.
3. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A., Molecules. 2019, 24, 4078.
4. Catarina Florindo, Prof. Luís C. Branco, Prof. Dr. Isabel M. Marrucho, ChemSusChem, 2019, 12, 1549.
5. Liu, R., Geng, Y., Tian, Z., Wang, N., Wang, M., Zhang, G., & Yang, Y. Hydrometallurgy, 2021, 199, 105521

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ РАСТВОРЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Пителин Н.С., Чернышова О.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«МИРЭА – Российский технологический университет»,  
119571, Россия, Москва, проспект Вернадского, 86  
nik9pit@yandex.ru

Традиционными методами для получения материалов с применением тугоплавких металлов, являются электронно-лучевая или дуговая плавки, где температура процесса достигает более чем 2000°C и требует больших энергозатрат. В работе представлена низкотемпературная технология анодного растворения в спиртах (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>) в присутствии электропроводящей добавки [1] редких тугоплавких элементов Re и Hf с последующим восстановлением полученных металлоорганических соединений. Преимуществами процесса является низкая температура синтеза с получением промежуточных комплексных соединений заданного состава и отделение от примесей, выпадающих в шлам.

Синтез проводили в водоохлаждаемой электрохимической ячейке с обратным холодильником при напряжении – 150-300 В и плотности тока – 0,04 А/см<sup>2</sup>.

Изменение напряжения в ходе растворения имеет сложный характер и зависит от химического и фазового состава растворяемых веществ, состава электролита, вида электропроводящей добавки.

Состав и формулы полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав и формулы полученных соединений.

Образец	Содержание элементов, масс. %						Формула
	Hf	Re	Ni	C	H	Ni : M	
Ni-сплав	-	55,11	32,22	11,08	2,9	1 : 2,7	Re <sub>2,7</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>11</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4,2</sub>
	89,0	-	7,63	10,21	2,85	1 : 1,3	Hf <sub>1,3</sub> Ni <sub>1</sub> O <sub>2,1</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3,8</sub>
Индивидуальные металлы	-	49,17	50,83	5,77	1,49	1,3 : 1	Re <sub>1</sub> Ni <sub>1,3</sub> O <sub>10</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4,6</sub>
	73,01	-	8,77	11,98	3,29	1 : 2,1	Hf <sub>2,1</sub> Ni <sub>1</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2,9</sub>

После фильтрации упаренные образцы подвергали восстановлению в атмосфере водорода, варьируя параметры синтеза (T= 500-700°C, P= 4-7 атм. H<sub>2</sub> в течение 1-2 часов).

Были исследованы температуры фазовых превращений, структура, определены параметры элементарной ячейки, а также установлен уровень примесей конечных продуктов. Полученные никелевые соединения с гафнием и рением потенциально можно использовать для микролегирования при выплавке сплавов или в качестве покрытий материалов с целью повышения стойкости против коррозии.

[1] Куликова Е.С. Би- (Re – Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксипроизводные: синтез, структура, свойства: дис. канд. хим. наук- Москва, 2019, 150 стр.

# РЕКТИФИКАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ – УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ИЗОАМИЛАЦЕТАТ ПРИ РАЗНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Полковниченко А.В.<sup>1,2</sup>, Челюскина Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория Теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

<sup>2</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА  
anzakhlevniy@rambler.ru

Для разработки энергосберегающих схем ректификационного разделения смесей сложной физико-химической природы, в том числе, биазеотропных, необходима информация о структуре диаграммы фазового равновесия (СДФР) и ее изменении при варьировании условий проведения процесса, например, давления. В настоящей работе рассмотрено направленное изменение СДФР системы изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА), содержащей бинарную составляющую ИБА-УК, характеризующуюся близкой летучестью компонентов, для разработки энергосберегающей схемы ректификационного разделения этой смеси. В качестве метода исследования выбран вычислительный эксперимент с применением современного программного комплекса Aspen Plus® V.10.0. В работе установлено, что эволюция СДФР исследуемой системы при изменении давления (рис. 1а) проходит по механизму, изложенному в [1], и показано, что ректификационное разделение смеси ИБА-УК-ИАА энергетически выгоднее проводить при пониженном давлении (например, 200 мм рт. ст.). Нами предложена принципиальная технологическая схема разделения смеси ИБА-УК-ИАА с получением целевых продуктов ИБА и ИАА чистотой не менее 99.5 % мол. (рис. 1б), включающая комплекс экстрактивной ректификации с применением сульфолана (СФ).

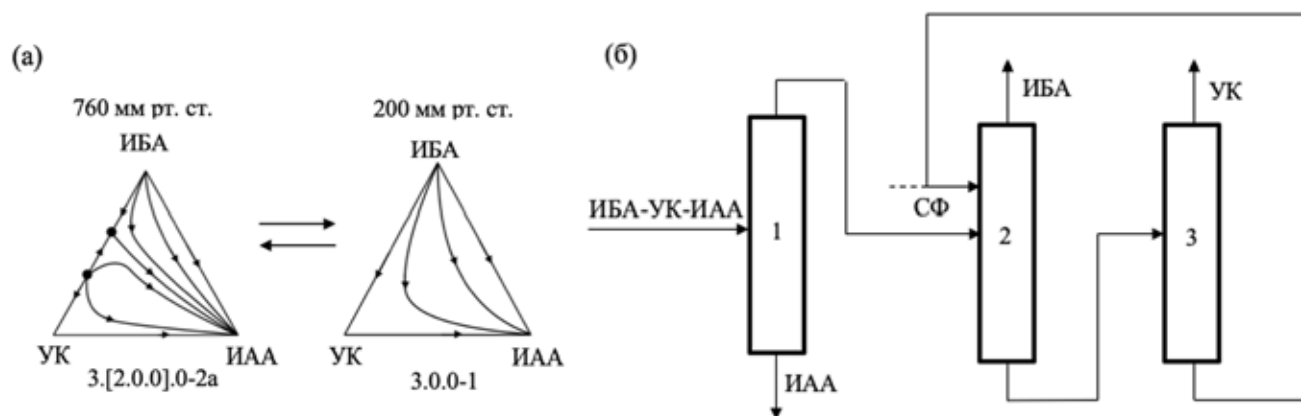


Рис. 1. Изменение СДФР системы ИБА-УК-ИАА при варьировании давления (а) и принципиальная технологическая схема разделения этой смеси (б).

[1] Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 636.

# ЭКСТРАКЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНЫМИ ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Соловьева С.В., Соловьев В.О.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
svo@igic.ras.ru*

Очистка легких углеводородных фракций от азотсодержащих гетероциклических соединений является одним из важнейших этапов получения продукта высокого качества [1]. Гидроочистка является традиционным методом удаления азотсодержащих соединений. Однако, из-за сложных эксплуатационных условий (высокие температура и давление, а также дорогостоящие катализаторы) и неэффективности по отношению к гетероциклическим соединениям азота, гидроочистка становится экономически невыгодным процессом [2]. Экстракция является перспективным решением сложившейся проблемы, поскольку не требует сложного аппаратного оформления и в большинстве случаев процесс протекает при  $T=25^{\circ}\text{C}$  и  $P=1\text{ атм}$ . Традиционные эффективные экстрагенты по своей природе являются токсичными и пожароопасными [3].

В последнее время в развитии экстракционных процессов набирают популярность природные глубокие эвтектические растворители (Natural Deep Eutectic Solvents – NaDES). На сегодняшний день известны несколько NaDES на основе яблочной кислоты, которые используются в экстракции ванилина [4] и полифенолов [5]. Однако, в процессах очистки легких углеводородных фракций они не применялись. В следствие этого, был проведен цикл систематических исследований по результатам которых было показано, что NaDES на основе яблочной кислоты обладают эффективными экстракционными свойствами по отношению к азотсодержащим гетероциклическим соединениям обладающими основными свойствами. Также рассмотренные NaDES могут быть использованы в качестве эффективных разделяющих агентов азотсодержащих соединений, обладающих основными и кислотными свойствами.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН  
в области фундаментальных научных исследований*

[1] Soloviev, V. O., Solovieva, S. V., Zakhodyaeva, Y. A., Voshkin, A. A. Extraction of Thiophene with Methyl Ether of Polyethylene Glycol 350// Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No. 6. P. 1178.

[2] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an n-Hexan–Water System// Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No. 5. P. 894.

[3] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Interphase distribution of thiophene, toluene, and o-xylene in the hexane–polymer–water extraction system// Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No. 4. P. 550.

[4] González C. G., Mustafa N. R., Wilson E. G., Verpoorte R., Choi Y. H. Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods //Flavour and Fragrance Journal. – 2018. – Т. 33. – №. 1. – С. 91-96.

[5] Popovic B. M., Micic N., Potkonjak A., Blagojevic B., Pavlovic K., Milanov D., Juric T. Novel extraction of polyphenols from sour cherry pomace using natural deep eutectic solvents–Ultrafast microwave-assisted NADES preparation and extraction// Food Chemistry. 2022. Vol. 366. P. 130562.

# РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И КСИЛИТА

Федоров А.Я.

*Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия  
alfed@igic.ras.ru*

Многозадачность глубоких эвтектических растворителей известна из различных источников [1]. Однако, не так часто встречаются универсальные смеси, подходящие для решения сразу нескольких задач. Например, глубокий эвтектический растворитель на основе хлорида холина и мочевины был подробно исследован числе первых [2], а его применения весьма разнообразны: от аналитической химии [3] и до гидрометаллургии [4]. В данной работе был изучен глубокий эвтектический растворитель на основе лимонной кислоты и ксилита, который применялся для растворения в воде малорастворимых лекарственных средств [5]. Его исходные компоненты являются доступными, недорогими и нетоксичными веществами. Лимонная кислота представляет интерес с точки зрения образования устойчивых комплексов с металлами [6].

Разделение ионов кобальта (II) и никеля (III) в водных растворах является актуальной проблемой, однако, отделение этих двух металлов на стадии растворения оксидов упростит задачу.

Для решения данной проблемы в данной работе был предложен глубокий эвтектический растворитель на основе лимонной кислоты и ксилита в соотношении 1:1. Было установлено, что он способен количественно растворять оксид кобальта (II), но, в свою очередь, практически не растворяет оксид никеля (III). Были изучены зависимости степени извлечения ионов кобальта и никеля от времени контакта фаз и их соотношения. Данный глубокий эвтектический растворитель показал себя эффективным для разделения ионов кобальта и никеля.

[1] Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications – Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7108.

[2] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures Electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data – Chem. Commun. 2003. P. 70–71.

[3] D'Agostino C., Harris R.C., Abbott A.P., Gladden L.F., Mantle M.D. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy – Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 21383.

[4] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Shikotra P. Processing metal oxides using ionic liquids – Miner. Process. Extr. Metall. 2006. V. 115. P. 15–18.

[5] Guinet Y., Paccou L., Hédoux A. Analysis of xylitol – citric acid system forming deep eutectic solvent: Application for dissolving poorly water-soluble drugs. A combination of calorimetric and Raman investigations – J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 114317.

[6] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – Москва. 1989.

# ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ $Mn(II)$ И $Ni(II)$ В СИСТЕМЕ С ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ И ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Федорова М.И., Левина А.В.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН, Москва, Россия

*mif@igic.ras.ru*

Электронные отходы, рост которых наблюдается с каждым годом, являются одними из крупнейших загрязнителей окружающей среды ионами тяжелых металлов [1]. В связи с этим возникает задача их экологичной переработки и утилизации. Традиционно для переработки применяют комбинирование таких гидрометаллургических подходов, как растворение в минеральных кислотах и жидкостная экстракция.

Среди наиболее распространенных инструментов для извлечения и разделения ионов металлов, содержащихся в электронных отходах, является экстракция ионными жидкостями на основе четвертичных аммониевых оснований и анионов органических или неорганических кислот [2,3]. Из-за особенностей физико-химических свойств ИЖ их применение в чистом виде затруднительно, ввиду высокой вязкости. Поэтому использование ионных жидкостей неразрывно связано с органическими растворителями (толуол, гексан, бензол и др.), которые не отвечают современным требованиям по экологической безопасности (токсичны и пожароопасны). «Зеленой» альтернативой таким растворителям могут являться двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров. Данные системы уже доказали свою эффективность как самостоятельные экстракционные системы [4], так и в качестве разбавителя для ИЖ [5].

Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния состава экстракционной системы (рН солевой фазы, концентрация экстрагента, соотношение солевой и полимерной фаз) на извлечение ионов металлов ( $Mn(II)$  и  $Ni(II)$ ). Установлено, что предложенная экстракционная система позволяет разделить ионы исследуемых металлов.

[1] Owusu-Sekyere K., Batteiger A., Afoblikame R., Hafner G., Kranert M. Assessing data in the informal e-waste sector: The Agbogbloshie Scrapyard – Waste Management, 2022, V. 139, P. 158-167.

[2] Reyna-González J.M., Santos-Jurado G., López-Reyes G., Aguilar-Martínez M. Effect of  $SCN^-$  and  $NO_3^-$  ions on the extraction of heavy metals from aqueous solutions with the ionic liquid trihexylammonium octanoate — Separation and Purification Technology, 2020, V. 247, A. 116920.

[3] Voshkin A.A., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A. Iron extraction with di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid and a binary extractant based on it — Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, V. 63, № 3, P. 387-390.

[4] Zakhodyaeva Yu. A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate – Molecules, 2019. V. 24. A. 4078.



**СЕКЦИЯ  
«ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ:  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ»  
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



# О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Агамирова А.С., Гончаров К.В., Садыхов Г.Б.

*Лаборатория проблем переработки комплексных руд им. И.П. Бардина (№1)*

*ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН*

*aatmadzhidi@imet.ac.ru*

Титаномагнетит – минерал сложного состава, представляющий собой раствор шпинели ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) и ульвошпинели ( $2FeO \cdot TiO_2$ ) в магнетитовой матрице. В результате распада твердого раствора образуются ильменит и шпинель, расположенные в магнетитовой матрице. Для переработки титаномагнетитов применяют пирометаллургический и гидрометаллургический способы. Гидрометаллургический способ пригоден только для переработки руд с высоким содержанием ванадия (более 1%  $V_2O_5$ ) [1]. Пирометаллургическая переработка осуществляется двумя способами – коксодоменным и бескоксовым (электроплавка). Обе схемы включают выплавку из титаномагнетитового концентрата ванадиевого чугуна, содержащего 0,3-1,0% V и выше, его продувку кислородом или воздухом в конвертерах или специальных встряхивающихся ковшах с получением ванадиевого шлака, содержащего 10-25% и более  $V_2O_5$ . В этих технологиях сквозное извлечение ванадия достаточно низкое и находится на уровне 50-65% (в зависимости от содержания ванадия в концентрате и применяемого способа), что связано со значительными его потерями (10-25%) на каждом переделе производства, особенно с отвальными титансодержащими шлаками.

Исследования проводились на предварительно обогащенном методом мокрой магнитной сепарации титаномагнетитовом концентрате месторождения Гремяха-Вырмес, следующего состава, %: 59,27  $Fe_{\text{общ}}$ , 7,69  $TiO_2$ , 1,46  $SiO_2$ , 3,15  $Al_2O_3$ , 0,19  $CaO$ , 1,25  $MgO$ , 0,74  $V_2O_5$ , 0,11  $MnO$ , 0,07  $Cr_2O_3$ , 0,10  $(K,Na)_2O$ . При восстановлении с добавлением 16% кокса при 1550°C получен шлак следующего состава, %: 6,2  $FeO$ , 43,9  $TiO_2$ , 20,6  $Al_2O_3$ , 2,3  $V_2O_5$ , 13,2  $SiO_2$ , 7,5  $MgO$ , 4,3  $CaO$ , 0,6  $MnO$ , 0,4  $Cr_2O_3$ , 0,9  $(K,Na)_2O$  [2]. Высокое содержание титана в шлаке и нахождение его в виде легкоокисляемого в серной кислоте аносовита с общей формулой  $n[Al_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot m[(Mg,Fe)O \cdot 2TiO_2]$  позволяет проводить его дальнейшую переработку с извлечением ванадия и титана. Для извлечения ванадия шлак предложено перерабатывать по известной известково-серноокислотной схеме «окислительный обжиг-серноокислосое выщелачивание» ванадатов кальция. Извлечение титана из шлака предлагается проводить гидрометаллургическими способами с получением продуктов, пригодных для получения как металлического титана, так и пигментного  $TiO_2$ .

*Работа выполнена по государственному заданию №075-00715-22-00.*

[1] Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты, месторождения, металлургия, химическая технология. –М.: Наука, 1986.

[2] Гончаров К.В., Агамирова А.С., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. Возможность получения шлаков от переработки титаномагнетитового концентрата, пригодных для дальнейшего извлечения титана и ванадия // Журнал «Цветные металлы». №. 12. 2021.С. 36-40.

# РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ НАНОТЕХНОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Антипов В.В.<sup>1,3</sup>, Балахнин В.С.<sup>2.</sup>, Москалев А.В.<sup>1,3</sup>, Малыгин А.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра ХНиМЭТ

<sup>2</sup>ООО «Инжиниринговый центр молекулярного наслаивания»

<sup>3</sup>Первый всероссийский инжиниринговый центра технологии молекулярного наслаивания  
alexmosk2015@gmail.com

В настоящем сообщении представлены результаты по экспериментальной апробации разработанной компактной и автономной установки МН проточно-вакуумного типа на примере нанесения титаноксидных нанопокровов на стеклянные пластины. Устройство способно формировать диэлектрические пленки на полупроводниковых и стеклянных подложках диаметром до 100 мм. Фотография установки представлена на рис. 1.

Для оценки работоспособности установки проведена серия экспериментов по нанесению титаноксидных нанопокровов различной толщины на поверхность подложек размером 50x50 мм из боросиликатного стекла С52-1. Толщину покровов оценивали после 400, 600 и 900 циклов МН. В качестве реагентов использованы  $TiCl_4$  и  $H_2O$ , температура проведения синтеза составляла 220°C.

Толщину синтезированных покровов оценивали с помощью лазерной эллипсометрии на длине волны 632,8 нм по методике нулевой схемы в 5 точках (в центре и в углах с отступом 3мм от краев подложки). В результате проведенных экспериментов была получена линейная зависимость роста покровов (рис. 2) с разбросом толщины по площади подложки менее 5%. Постоянная роста, т.е. условная толщина, приходящаяся на один цикл МН составила 0,95 нм/цикл. Данный эксперимент подтвердил работоспособность установки МН.



Рис. 1 Проточно-вакуумная установка МН

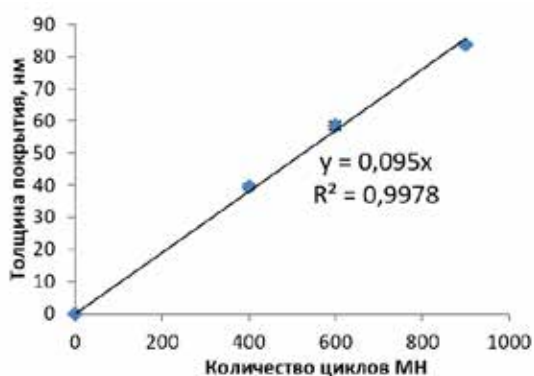


Рис. 2 Зависимость толщины покрытия от количества циклов МН

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-11-2021-037).

# ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ, В АКУСТОЭЛЕКТРОНИКЕ

[Поцус К.Э.](#)

*Кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ(ТУ)  
remariq4@gmail.com*

Один из наиболее распространенных материалов – диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), широко применяется в производстве различных устройств интегральной и функциональной микроэлектроники в виде пленочных защитных и диэлектрических слоев. Возрастает интерес использования этого материала и в акустоэлектронике, где применение тонкопленочного диоксида кремния, разделяющего металлический электрод и слой пьезоэлектрика, позволяет повысить коэффициент преобразования электромагнитной СВЧ волны в гиперзвуковую волну, распространяющуюся в пьезоэлектрическом материале [1].

Метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) позволяет получать покрытия наноразмерной толщины из диэлектрических материалов [2]. Покрытия, полученные ВЧМР, обладают рядом преимуществ по сравнению с осажденными по другим технологиям, что открывает широкие возможности для модификации и управления физическими и химическими свойствами наноразмерных пленок.

В данной работе представлены материалы отработки технологии получения пленок диоксида кремния методом ВЧМР для их применения в акустических линиях задержки.

Работу осуществляли на установке SemiTEq STE MS900S (ЗАО «НТО», Санкт-Петербург). Осуществлено напыление кремнийоксидных пленок толщиной 30-50 нм как на пластинах монокристаллического кремния ( $\varnothing 76$  мм), предварительно очищенных в органических растворителях и растворе хромпика в серной кислоте, так и поликристаллических образцах алюмо-иттриевого граната ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), предварительно очищенных в кислород-аргоновой плазме.

С использованием комплекта аналитического оборудования (АСМ, СЭМ, РФА, ИК-спектроскопия) проведен анализ состава и строения полученных пленок. Изготовлены акустические линии задержки сигнала с использованием в конструкции дополнительного диэлектрического слоя на основе  $\text{SiO}_2$  и определены их амплитудно-частотные характеристики. Показано, что изменение конструкции акустоэлектронного устройства, позволило увеличить амплитуду отклика (отражённого сигнала) с -50 дБ до -33 дБ.

[1] Свечников И.Г. Влияние анизотропной дифракции гиперзвуковых пучков на частотные характеристики акустической линии задержки СВЧ: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Саратов, 2013. – 17 с.

[2] Кузьмичёв А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.

## СОРБЦИЯ ХЛОРГЕКСИДИНА НА ГАЛЛУАЗИТЕ

Смирнова Д.Н., Алексеева О.В., Носков А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН),  
Иваново, Россия.*

*dasha.nicolaevna@mail.ru*

Среди существующих методов очистки сточных вод от органических загрязнителей наиболее эффективными являются адсорбционные с использованием материалов с высокой адсорбционной активностью. Достоинством этих методов является высокая эффективность, низкая стоимость, доступность, рентабельность, простота эксплуатации, а также возможность очистки сточных вод, содержащих несколько загрязняющих веществ даже при их низких концентрациях [1].

В данной работе изучены адсорбционные свойства нанотрубок галлуазита по отношению к лекарственному препарату хлоргексидину (ХГ), который применяется в качестве антисептического и дезинфицирующего средства. Гранулометрический анализ галлуазита проводился на основе данных лазерной дифракции. Для галлуазита на дифференциальных кривых наблюдаются пики при 91 и 255 нм, выявленная бимодальность связана с агрегацией нанотрубок, что приводит к появлению значительного количества более крупных частиц. Кинетика адсорбции хлоргексидина на галлуазите была исследована в статических условиях при 293 К методом распределения вещества в гетерогенной системе адсорбент – водный раствор ХГ.

Установлено, что процесс адсорбции хлоргексидина на галлуазите проходит с большой скоростью. Время достижения равновесия составляет не более 300 минут при высокой степени извлечения ХГ, свыше 99 %. Этот эффект может быть обусловлен тем, адсорбция ХГ на галлуазите осуществляется за счет адсорбционно-активных центров галлуазита Si–OH и Si–O–Si. Выявлено, что равновесие процесса адсорбции хлоргексидина на галлуазите описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Методом ИК-спектроскопии установлен характер взаимодействия глинистого минерала с лекарственным препаратом.

[1] Abdelrahman M. Awad, Shifa M.R. Shaikh, Rem Jalab, Mon H. Gulied, Mustaf S. Nasser, Abdelbaki Benamor, Samer Adham. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review// Separation and Purification Technology. 2019.

# ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУАНЕХ 572

Шамшурина Д.М.<sup>1</sup>, Белова В.В.<sup>2</sup>, Царева Ю.В.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Лаборатория аналитической химии и методов разделения ИОНХ РАН  
dianashamshurina@yandex.ru

Наиболее эффективными и широко используемыми методами извлечения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются экстракционные и хроматографические способы. В ИОНХ РАН разрабатываются новые экстракционно-хроматографические методы, сочетающие достоинства жидкостной экстракции и жидкость-жидкостной хроматографии (жидкостной хроматографии без твердого носителя) [1]. Выбор подходящей двухфазной системы необходимо для эффективного экстракционно-хроматографического разделения веществ, поэтому нами проводятся систематические исследования по распределению и разделению РЗЭ в многокомпонентных системах с использованием различных экстрагентов [2]. В настоящей работе исследована экстракция РЗЭ из хлоридных растворов (0,01 М HCl + 0,1 М NaCl) в трехкомпонентных системах гексан-изопропанол-вода с использованием в качестве экстрагента Суанех 572.

Распределение РЗЭ из хлоридных растворов при различных соотношениях компонентов в системе гексан-изопропанол-вода с использованием Суанех 572 показало, что наиболее высокие коэффициенты разделения достигаются при соотношениях компонентов 2:1:1,5 и 1,4:1,2:1. Кроме того, изменение соотношения компонентов оказывает существенное влияние, как на коэффициенты распределения РЗЭ, так и на их коэффициенты разделения, что создает условия для выбора оптимальной системы для разделения лантанидов.

Установлено влияние исходных концентраций Суанех 572 на коэффициенты распределения и разделения лантанидов. Показано, что экстрагируемость РЗЭ возрастает в ряду, соответствующему увеличению их атомного номера. На примере иттербия показано, что в изученной системе возможно эффективное отделение металлов тяжелой группы, а также разделение металлов в легкой группе. Экспериментальные зависимости коэффициентов распределения РЗЭ из хлоридных растворов в системе с Суанех 572 от равновесных значений pH водной фазы показали, что уменьшение значений pH менее 3 приводит к резкому снижению извлечения РЗЭ в соответствии с катионообменным механизмом экстракции.

Полученные результаты показали перспективность использования трехкомпонентных систем гексан-изопропанол-вода с Суанех 572 в экстракционно-хроматографических методах разделения редкоземельных элементов.

[1] Kostanyan A.E, Voshkin A.A., Belova V.V. Analytical, preparative, and industrial-scale separation of substances by methods of countercurrent liquid-liquid chromatography // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 6020.

[2] Belova V.V., Petyaeva M.M., Tsareva Yu.V., Kostanyan A.E. Solvent extraction of lanthanides(III) from chloride and nitrate media with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and ionic liquids in three-component two-phase systems // *Hydrometallurgy*. 2021. V. 199. P. 105526.



**СЕКЦИЯ  
«ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ:  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ»**

**ФЛЭШ - ДОКЛАДЫ**

# ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ В КАСКАДЕ СИТЧАТЫХ КОЛОНН

Воротов Д.А., Костянян А.Е., Царева Ю.В.

*Лаборатория аналитической химии и методов разделения  
ИОНХ РАН, Москва, Россия  
swarog.5611@yandex.ru*

При разделении редкоземельных элементов (РЗЭ) наиболее широко применяются экстракционные и хроматографические методы. С использованием данных методов проведены опыты по извлечению лантаноидов (лантан, тербий, эрбий) жидкостной экстракцией в двухфазной многокомпонентной системе вода-гексан-изопропиловый спирт. В качестве экстрагента для извлечения лантаноидов применялся экстрагент Суапех 572 растворенный в гексане.

Для экстракционно-хроматографического разделения смесей использовалась установка, представляющая собой 3 последовательно соединенные колонны, разделенные внутри перфорированными тарелками из фторопласта на камеры, в которых происходит контакт фаз и задержка тяжелой фазы в системе. Подача тяжелой фазы и пробы в установку осуществлялась при помощи перистальтического насоса, с возможностью варьирования скорости вращения вала насоса и силы механического сжатия шланга.

Опытным путём найден наиболее подходящий способ подачи тяжелой фазы, для эффективного процесса экстракции. Для улучшения диспергирования, увеличения площади контакта фаз и повышения времени взаимодействия, доля неподвижной фазы в данных условиях составляет в среднем 0.85, что достигается при расходе 1,6 мл/мин и скорости вращения вала перистальтического насоса 60 об/мин.

Значения концентраций металлов в пробе и экстрагента в органической фазе приняты на основании предварительных исследований экстракции лантаноидов [1].

В результате проведенных экспериментов, были выявлены условия, при которых происходит разделение смеси La Er:

- Концентрация Суапех 572 в органической фазе – 0.044 М.
- Концентрация металлов в пробе 0.02 М
- Скорость вращения 60 об/мин

[1]-Белова В.В., Петяева М.М., Костянян А.Е. Экстракция лантаноидов из хлоридных растворов в системах гексан-изопропанол-вода с использованием Суапех 572 // Хим. Технология. 2021. Т. 22. № 2. С. 84-88.

# УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

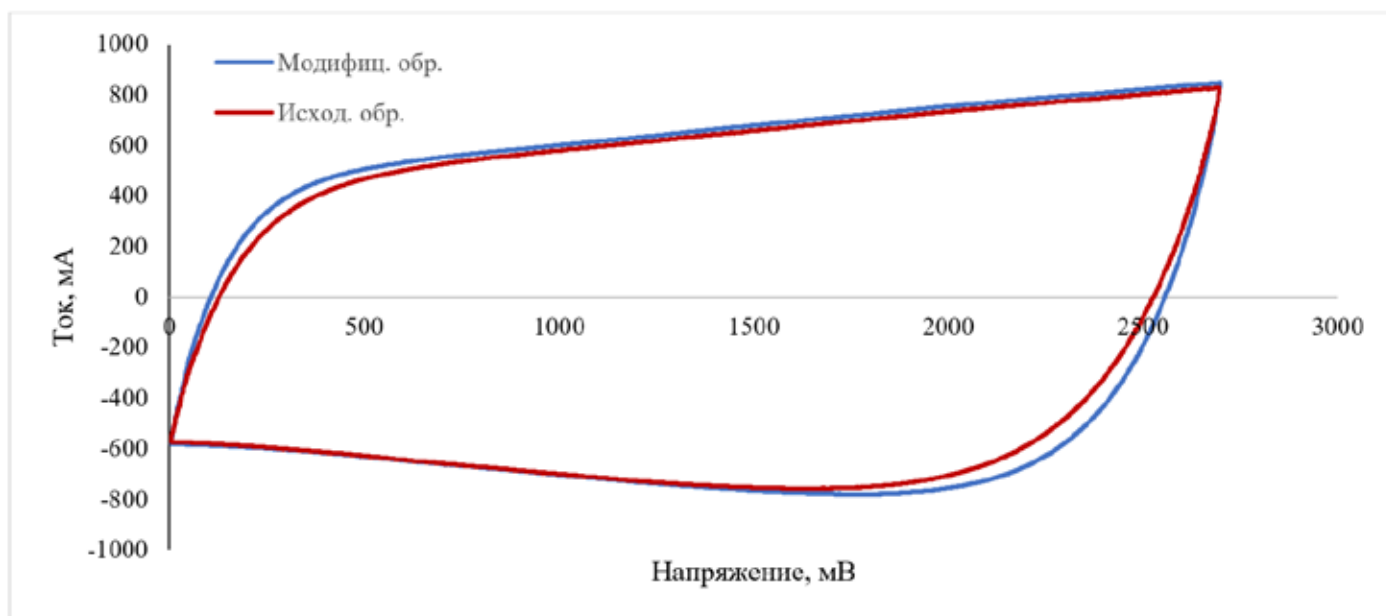
[Горгола А.О.](#)<sup>1,2</sup>, Астахов М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>2</sup>ИМЕТ РАН, Москва, Россия

[adeliya.1997@mail.ru](mailto:adeliya.1997@mail.ru)

Разработка эффективной системы хранения энергии имеет решающее значение для хранения источников энергии, особенно возобновляемых. Среди различных систем хранения энергии суперконденсаторы (СК) показали значительную привлекательность для исследователей из-за их экстраординарных характеристик, таких как быстрая зарядка-разрядка, большая плотность мощности и экологичность [1]. Цель данной работы состояла в модифицировании поверхности углеродного материала, взятого за основу для электродов двойнослойного СК и исследовании их электрохимических характеристик.



Важен размер пор материала электродов: при больших размерах уменьшается площадь активной поверхности, при малых в поры не попадают относительно большие носители заряда [2]. Чтобы увеличить размеры пор, электроды, подключенные к аноду и катоду источника тока, помещались в колбу с электролитом; подавался ток, напряжение выставлялось 5 В. После испытания собиралась ячейка суперконденсатора и сравнивалась с исходным образцом, в котором электроды не подвергались изменению. Методом циклической вольтамперометрии было выявлено, что в модифицированном образце сила тока увеличилась на 2,3% по сравнению с исходным образцом (рис. 1). Была рассчитана емкость ячеек, которая в исходном образце равна 77 Ф/г, а в модифицированном – 83,34 Ф/г, то есть ёмкость увеличилась на 7,6%.

[1] A. Muhammad, C. Rodriguez at all. Progress of Metal Chalcogenides in Supercapacitors // Encyclopedia of Smart Materials. – 2022. – V. 2. – P. 424-433.

[2] B.E. Conway. Electrochemical Supercapacitors // Springer, New York – 1999.



# ЭКСТРАКЦИЯ ИНДОЛА, ХИНОЛИНА И ПИРИДИНА ИЗ ГЕКСАНА ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБУТИЛАМОНИЙ БРОМИДА И PEG-400

Лобович Д.В.<sup>1,2</sup>, Соловьева С.В.<sup>1</sup>, Соловьев В.О.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет,  
Российская Федерация, 119454 Москва, проспект Вернадского  
destraktor4@gmail.com

Сжигание топлива приводит к образованию вредных газообразных загрязнителей ( $\text{NO}_x$ ), так как оно богато гетероароматическими азотосодержащими веществами [1]. В последние годы во всем мире вводится все более строгое законодательство для контроля содержания ароматических и гетероароматических соединений в топливе [2]. Каталитическая гидроочистка является традиционным процессом, используемым в промышленности для денитрогенизации топлива. Однако этот процесс имеет многочисленные недостатки, прежде всего жесткие условия эксплуатации (600–700 К; 20–50 бар) и образование ядовитых побочных продуктов [3]. Поэтому разработка новых “зеленых” методов очистки топлива является насущной проблемой для исследователей, тем более что спрос на топливо как источник энергии растет [4].

Альтернативой классическому методу очистки предлагается экстракция глубокими эвтектическими растворителями. Этот класс растворителей является относительно новым и малоизученным. Данные растворители состоят из нетоксичных компонентов и могут быть использованы как “зеленые” растворители, а также могут иметь хорошие экстракционные свойства для извлечения гетероциклических азотистых соединений из топлива [5].

Целью данной работы является изучение экстракционных свойств глубокого эвтектического растворителя на основе тетрабутиламоний бромида и полимера PEG-400 для извлечения индола, хинолина и пиридина из гексана.

Предложенный глубокий эвтектический растворитель проявляет эффективные экстракционные свойства по отношению ко всем рассматриваемым азотсодержащим гетероциклическим соединениям.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН  
в области фундаментальных научных исследований*

[1] Warrag S. E., Darwish A. S., Adeyemi I. A., Hady-Kali M. K., Kroon M. C., AlNashef I. M. Extraction of pyridine from n-alkane mixtures using methyltriphenylphosphonium bromide-based deep eutectic solvents as extractive denitrogenation agents// Fluid Phase Equilib. 2020. Article 112622.

[2] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Interphase distribution of thiophene, toluene, and o-xylene in the hexane–polymer–water extraction system// Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No. 4. P. 550.

[3] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an n-Hexan–Water System// Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No. 5. P. 894.

[4] Soloviev, V. O., Solovieva, S. V., Zakhodyaeva, Y. A., Voshkin, A. A. Extraction of Thiophene with Methyl Ether of Polyethylene Glycol 350// Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No. 6. P. 1178.

[5] Rogošić M., Kučan K. Z. Deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol as media for extractive denitrification/desulfurization/dearomatization of motor fuels// Ind. Eng. Chem. 2019. Vol. 72. P. 87.

## МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРИДИНА В СИСТЕМЕ ППГ- 425 – Н-ГЕКСАН – ВОДА

Папуш П.А.<sup>1,2</sup>, Соловьева С.В.<sup>1</sup>, Соловьев В.О.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*ppavelpapush@gmail.com*

В последние годы большое внимание уделяется глубокой очистке бензина и дизельного топлива от азотсодержащих гетероциклических соединений в связи с ужесточением экологических норм по содержанию сернистых соединений в топливах [1-3]. Удаление соединений азота из бензина и дизельного топлива является одной из основных проблем для нефтяной промышленности, так как необходимо свести к минимуму выбросы отработавших газов мазута [2]. Процесс экстракции является актуальным решением данной проблемы, так как данный процесс протекает в более мягких условиях, не требует сложного аппаратного оформления и не меняет химическую структуру соединений, в отличие от традиционных методов очистки, и, следовательно, он не влияет на качество жидкого топлива [4].

В данной работе было изучено межфазное распределение пиридина в системе полипропиленгликоль-425 (ППГ-425) – н-гексан – вода. Определены количественные характеристики экстракции пиридина. Получены результаты экспериментальных исследований межфазного распределения пиридина в исследуемой системе. Результаты исследований показали, что экстракционные системы на основе ППГ-425 проявляют эффективные экстракционные свойства по отношению к пиридину.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН  
в области фундаментальных научных исследований.*

[1] Kędra-Królik K., Fabrice M., Jaubert J. N. Extraction of thiophene or pyridine from n-heptane using ionic liquids. Gasoline and diesel desulfurization //Industrial & engineering chemistry research. 2011. Vol. 50. No. 4. P. 2296.

[2] Kulkarni P. S., Afonso C. A. M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges// Green Chemistry. 2010. Vol. 12. No. 7. P. 1139.

[3] Baeza P., Aguila G., Gracia F., Araya P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia// Catalysis Communications. 2008. Vol. 9. No. 5. P. 751.

[4] Zhang X. F., Wang Z., Feng Y., Zhong Y., Liao J., Wang Y., Yao J. Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66 (Zr)// Fuel. 2018. Vol. 234. P. 256.

# РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЫ СО/НИ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ Aliquat336/ТИМОЛ

**Просвирин А.П.<sup>1,2</sup>, Милевский Н.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ГБОУ Школа им. маршала В. И. Чуйкова

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
gafuzgl@gmail.com

В настоящее время все более остро встает вопрос об эффективной переработки металлсодержащих отходов, в частности батареек, работающих на основе литий-ионных аккумуляторов, с целью дальнейшей эксплуатации ценных ресурсов. Одним из таких методов в химической промышленности, пользующимся большой популярностью и уже доказавший свою эффективность, является метод жидкостной экстракции. Эффективность метода обусловлена высокой чистотой разделения, возможностью работы с любыми объемами фаз при осуществлении непрерывного процесса, при легкости технологического оформления.[1] Экстракция позволяет селективно выделять требуемые металлы, и в зависимости от условий экстракции и реэкстракции можно осуществить достаточно селективное разделение редкоземельных, цветных, черных, драгоценных металлов [2-4]. На данный момент перспективным типом экстрагентов являются глубокие эвтектические растворители, повышающие экологичность, доступность и экономичность данного метода.[5,6] Глубокие эвтектические растворители, состоящие из донора и акцептора водородной связи, представляют собой массив разнообразных по свойству веществ, варьирование которых позволяет достигать большей эффективности экстракции при наименьшей затрате ресурсов.

В данной работе впервые будут полностью исследованы физическо-химические и экстракционные свойства глубокого эвтектического растворителя на основе Aliquat336 и Тимола. Будет разработана методика селективного разделения металлов Со и Ni с помощью использования данного глубокого эвтектического растворителя.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).*

1. Lommelen R., Hoogerstraete T.V., Onghena B., Billard I., Binnemans K., *Inorg.Chem.* 2019, 58, 18, 12289–1230 (doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b01782)
2. A. Kumari, R. Panda, J. Young Lee, T. Thriveni, M.K. Jha, D.D. Pathak, *Separation and Purification Technology* 2019, (doi: 10.1016/j.seppur.2019.115680 )
3. I. Yu. Fleitlikh, N. A. Grigorieva & O. A. Logutenko (2017): *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (doi: 10.1080/07366299.2017.1411034)
4. T. Wongsawa, N. Traiwongsa, U. Pancharoen, et al., *Hydrometallurgy* (2019), (doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105488)
5. *RSC Adv.*, 2020, 10, 33161 (doi: 10.1039/d0ra06091g)
6. F. Mohd Fuad, M. Mohd Nadzir and A. Harun@Kamaruddin, *Journal of Molecular Liquids* 339 (2021) 116923 (doi: 10.1016/j.molliq.2021.116923 )

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

[Сафонов Т.С.](#)<sup>1,2</sup>, [Милевский Н.А.](#)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГБОУ Школа им. маршала В. И. Чуйкова

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
gafuzgl@gmail.com

Разделение смесей на отдельные компоненты или выделение и очистка целевого компонента из смеси является одной из основных технологических операций в различных производствах, таких как химической, фармацевтической и других родственных отраслях промышленности. Жидкостная экстракция и жидкостная хроматография являются основными методами анализа и контроля этих процессов. Также, точное определение и анализ присутствия металлов никель и кобальт в различных жидкостных смесях имеют важное значение для экологического надзора, контроля пищевых продуктов, медицины труда, токсикологии и гигиены.

Ранее [1] был проведен теоретический анализ экстракционных процессов разделения смесей в замкнутом каскаде смесительно-отстойных экстракторов, работающих в режиме рециркуляционной хроматографии. Также в [1] была разработана математическая модель для периодических и непрерывных процессов экстракционного разделения при использовании серийного импульсного ввода раствора разделяемой смеси компонентов в каскад.

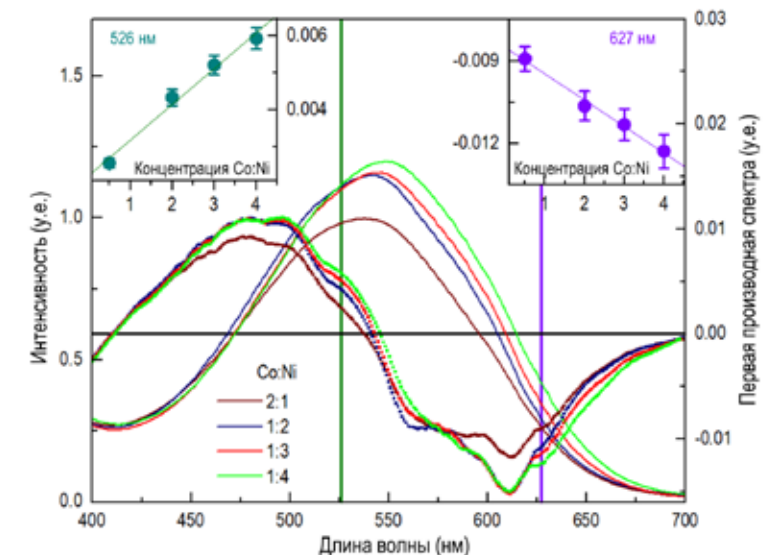


Рис. 1. Спектрофотометрические измерения смеси кобальта и никеля и вычисленная первая производная исходных спектров. Вставки: линейные зависимости значения первых производных спектрофотометрических спектров от концентрации никеля в смеси, полученные на 526 нм и 627 нм.

Настоящая работа посвящена экспериментальному анализу ранее разработанных математических моделей процессов разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов. Данный анализ был произведен при помощи производной спектрофотометрии для определения относительной концентрации кобальта и никеля в бинарной смеси при его динамическом выходе из каскада смесительно-отстойных экстракторов. Метод производной спектрофотометрии, основанный на

вычислении первой производной измеряемого спектра, часто используют для улучшения поиска характерных точек исходного спектра — максимумов, минимумов и точек перегиба. Было показано [2], что динамика изменения первой производной фотометрического спектра также демонстрирует линейную зависимость при изменении соотношения концентраций кобальта и никеля в бинарной смеси. Нами были также проведены калибровочный эксперименты для нахождения областей линейной зависимости производной спектра от соотношения концентраций кобальта и никеля в смеси (Рис. 1)

1. А. Е. Костанян, Н. А. Милевский, А. А. Вошкин, Анализ процессов экстракционно-хроматографического разделения в каскаде смесительно-отстойных экстракторов, Теоретические основы химической технологии, 2021, Т. 55, № 5, стр. 559-566.
2. Rajni Rohilla and Usha Gupta, Simultaneous Determination of Cobalt (II) and Nickel (II) By First Order Derivative Spectrophotometry in Micellar Media, E-Journal of Chemistry, 2012, 9(3), 1357-1363.

# РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ (II), ЦИНКА (II) И ХРОМА (III) С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА И МОЧЕВИНЫ

Федоров А.Я.<sup>2</sup>, Золотова М.О.<sup>1</sup>, Хромова С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет,  
Российская Федерация, 119454 Москва, проспект Вернадского*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия  
alfed@igic.ras.ru*

В настоящее время актуальна проблема загрязнения окружающей среды различными токсичными отходами химических производств. В связи с этим перед исследователями стоит задача создания новых стратегий, соответствующих принципам «зеленой» химии [1]. Одним из таких решений являются глубокие эвтектические растворители, которые не только эффективно растворяют оксиды металлов, а также не являются токсичными, и для их синтеза и применения используются дешевые компоненты [2,3]. Кроме того, при модернизации производства не потребуются крупные экономические вложения.

На данный момент традиционные методы утилизации и переработки низкотемпературных катализаторов синтеза метанола [4], в состав которых входят оксиды цинка, меди и хрома, подразумевают применение сильных кислот и высоких температур, которые влекут за собой выбросы в атмосферу ядовитых веществ, большие затраты на нейтрализацию сточных вод, а также характеризуются низкой селективностью [5,6].

В данном исследовании было изучено растворение оксидов хрома (III), меди (II) и цинка (II) из катализатора синтеза метанола с помощью глубокого эвтектического растворителя на основе глицина и мочевины в соотношении 2,5:7,5. Было установлено, что оксиды цинка и меди количественно растворяются в предложенном глубоком эвтектическом растворителе, оксид хрома, в свою очередь, практически нерастворим.

[1] Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: theory and Practice, 12 Principles of Green Chemistry – Oxford Univ. Press, 1998.

[2] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures - Chem. Commun. 2003.

[3] Florindo C., Lima F., Ribeiro B.D., Marrucho I.M. Deep eutectic solvents: overcoming 21st century challenges – Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2019. V. 18. P. 31–36.

[4] Бочкарев, В. В. Катализаторы получения метанола из синтез-газа – Химическая промышленность сегодня. 2011. № 9. С. 18-23.

[5] Комаров О.С., Проворова И.Б., Волосатииков В.И. Анализ и разработка методов рециклинга меди из отработанных медьсодержащих катализаторов – Литье и металлургия. 2009. № 4(53). С. 76-78.

[6] <https://docs.cntd.ru/document/564068889> (дата обращения: 28.02.2022)

# ЭКСТРАКЦИОННАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ТРИОКТИЛМЕТИЛАММОНИЯ И ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ 425

**Яковлюк Р.О.<sup>1,2</sup>, Федорова М.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*mif@igic.ras.ru*

Жидкостная экстракция на сегодняшний день нашла широкое применение в гидрометаллургии. Она применяется для извлечения ионов металлов из водных растворов. Одним из наиболее перспективных классов экстрагентов являются ионные жидкости, объединяющие в себе возможности катионо- и анионообменной экстракции. Они разнообразны и уникальны, в следствие возможности комбинирования различных катионов и анионов, что позволяет их активно использовать в синтезе и производстве [1,2].

Ионные жидкости (ИЖ) – это органические соли, температура плавления ниже 100°C [3]. Они способны заменить экологически опасные химические вещества в различных процессах химической технологии, в том числе и при синтезе экстракционных систем.

Таким образом, целью данной работы стало создание двухфазной водной системы на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и триоктилметиламмоний хлорида (Aliquat 336), разбавленных в полипропиленгликоле 425. Было показано, что данная экстракционная система устойчива и может быть использована в процессах извлечения ионов металлов.

[1] Fedorova M.I., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Interphase Distribution of Fe(III) and Zn(II) in chloride systems with Aliquat 336 in polypropylene glycol 425 – Theor. Found. Chem. Eng., 2020, V. 54, № 3, P. 425-430.

[2] Voshkin A.A., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A. Iron extraction with di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid and a binary extractant based on it — Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, V. 63, № 3, P. 387-390.

[3] Цивадзе А.Ю. Ионные жидкости: теория и практика — Иваново: Проблемы химии растворов, 2019.

A decorative graphic featuring a molecular structure with blue and purple spheres connected by thin lines, set against a white background with a light purple gradient border. The spheres are arranged in a complex, branching pattern, with some spheres being larger than others. The overall aesthetic is clean and scientific.

# **АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ**



Агамирова А.С.	241	Давыдов Д.А.	124	Котельников Н.Л.	131
Акишкина Ю.А.	80	Демаков П.А.	26	Котцов С.Ю.	132
Аккулева К.Т.	63	Дёмкин А.Г.	28	Котьяков А.А.	133
Александров А.А.	117	Демьянов Я.В.	27	Кошенскова К.А.	38
Анисимова Т.В.	81	Дергачева П.Е.	197	Крапивин Д.В.	134
Антипов В.В.	242	Дзибло У.Д.	65	Краснова С.А.	205
Анучин Н.М.	64	Догадаева С.А.	29	Крохичева П.А.	168
Арбанас С.	187	Домарева Н.П.	87	Кубасов А.С.	39
Артамонов К.А.	82	Донская Н.О.	162	Кудрявцева М.С.	232
Архипенко А.А.	12	Дроздов Е.О.	163	Кульчу А.Н.	40
Архипова Е.А.	118	Дубских В.А.	30	Куранов Д.Ю.	135
Астафьев П.А.	160	Дудорова Д.А.	198	Курзина Е.А.	169
Балыбина В.А.	13	Духова Ю.С.	199	Курлыкин А.А.	206
Баравиков Д.Е.	14	Евдокимова А.В.	200	Куртина Д.А.	136
Бетенев Г.И.	83	Евдокимова Е.Н.	201	Кутявина У.А.	98
Бешкарева Т.С.	188	Егоров П.А.	31	Кхан Н.А.	70
Битанова В.А.	189	Жарова А.О.	88	Лагунова В.И.	41
Блинов Д.О.	15	Жданов А.П.	32	Латыпова К.Р.	207
Бовкунова А.А.	16	Живулин В.Е.	164	Лобович Д.В.	249
Бондаренко М.А.	17	Жидель К.М.	165	Лукошкова А.А.	99
Бочаров П.С.	18	Жуков М.Д.	66	Лупачев Е.В.	233
Бочарова А.Б.	161	Загузин А.С.	33	Магомедова А.Г.	100
Бочарова В.А.	190	Захаров А.Ю.	34	Мадраимов М.Ш.	208
Бузина Д.В.	191	Зверева О.В.	89	Малахова Ю.А.	42
Буйкин П.А.	19	Иванникова А.С.	202	Манин А.Д.	209
Быков А.В.	20	Ильина Т.М.	90	Мастрюков М.В.	137
Бычкова А.Н.	21	Иони Ю.В.	125	Матюхина А.К.	43
Ваймугин Л.А.	192	Казарян К.Ю.	91	Медведев А.Г.	9
Васильев А.А.	84	Каймонов М.Р.	126	Медведева Е.Д.	210
Васильева Д.Н.	193	Катаев В.С.	127	Мещерякова Е.А.	101
Власенко А.Б.	85	Кернер А.А.	35	Милевский Н.А.	234
Воинова В.В.	22	Киевская Л.С.	92	Минакова П.В.	211
Воробьева А.А.	23	Киселева М.А.	36	Михайлов А.А.	44
Воротов Д.А.	247	Клетнов Д.А.	93	Мокрушин А.С.	115
Гагарин П.Г.	119	Клычевских Ю.А.	230	Молева Н.В.	170
Глушкова В.В.	194	Клюкин И.Н.	37	Мурашко А.М.	138
Голикова М. В.	86	Кожевникова А.В.	231	Мурзюкова А.С.	71
Головешкин А.С.	8	Козлов Д.А.	128	Мусоев Ш.А.	171
Голубев А.В.	24	Козлова Т.О.	166	Мухачева А.А.	45
Голубева И.Е.	229	Козлова Т.О.	167	Навасардян М.А.	46
Голубенко Д.В.	120	Колбунова А.В.	95	Нагорнов И.А.	139
Горбань Ю.М.	195	Колесников А.С.	67	Нагорнов И.А.	172
Горгола А.О.	248	Кондратьева О.Н.	68	Нагорнов И.А.	173
Горобцов Ф.Ю.	121	Коптяева А.Г.	69	Нагорнов И.А.	175
Гостева А.Н.	25	Коркунова Е.А.	96	Насриддинов А.Ф.	141
Гречишников Н.В.	122	Королькова А.А.	97	Нелюбин А.В.	72
Григорьева М.К.	196	Короткова Н.А.	130	Нестеренко М.Ю.	47
Гуськов А.В.	123	Костиков И.А.	204	Неумологов Н.К.	48

Никонов К.С.	177	Соловьев В.О.	227
Новиков И.В.	212	Соловьева С.В.	237
Новиков С.С.	102	Соломатов И.А.	216
Новикова В.А.	142	Сон А.Г.	152
Новикова В.М.	49	Стародубец П.А.	108
Новикова Е.А.	103	Татаренко А.Ю.	154
Ныхрикова Е.В.	73	Татарин С.В.	58
Оболкина Т.О.	143	Текшина Е. В.	155
Огаркова Н.К.	74	Теплоногова М.А.	217
Озерова В.А.	104	Тимаков И.С.	114
Папуш П.А.	250	Тихонов А.А.	218
Печень Л.С.	144	Тронев И. В.	219
Пиголкина Н.А.	75	Труфанова Э.А.	220
Пителин Н.С.	235	Турьшев Е.С.	59
Плешаков Г.А.	213	Усанёв А.Ю.	109
Плотникова А.О.	50	Уткин Д.А.	221
Полевой Л.А.	145	Федоров А.Я.	238
Политов Б.В.	51	Федоров А.Я.	254
Полковниченко А.В.	236	Федорова М.И	239
Попова А.С.	52	Феоктистова В.А.	60
Попова Е.Ф.	146	Филимошкина В.А.	110
Посыпайко Е.Е.	105	Филиппова А.Д.	222
Поцюс К.Э.	243	Фисенко Н.А.	223
Преображенский И.И.	147	Форысенкова А.А.	156
Преображенский И.И.	178	Хвощевская Д.А.	224
Прокопова О.В.	76	Чебышев К.А.	157
Просвирин А.П.	251	Черкасова Н. А.	184
Рабданова А.А.	179	Шамшурина Д.М.	245
Разворотнева Л.С.	214	Шейченко Е.Д.	225
Родина А.А.	148	Шептун И. Г.	111
Родина Л.С.	106	Шерстюк Д.П.	185
Романов И.С.	78	Шибаета В.Д.	158
Романов Н.А.	77	Шмелев М.А.	10
Рубцова И.К.	53	Шуляк А.Т.	112
Румянцев Н.И.	180	Юдина Ю.А.	61
Саварец А.Р.	107	Яковлюк Р.О.	255
Сапрыкин Р.В.	149		
Сафонов Т.С.	252		
Симоненко Н.П.	150		
Симоненко Т.Л.	151		
Синайская А.И.	54		
Синица Д.К.	56		
Смирнов Д.Е.	57		
Смирнов С.В.	181		
Смирнова Д.Н.	182		
Смирнова Д.Н.	244		
Смирнова М.Н.	183		

