

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет
Фонд Дмитрия Зимина «Династия»
Российский фонд фундаментальных исследований

**Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2015**

5—9 октября 2015 года

Санаторий «Лазурный», Речкуновская зона отдыха, Бердск

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2015

Программа и тезисы докладов Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)» / Ответственный за выпуск к. х. н. Н. А. Пушкаревский. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015, 144 с.

ISBN 978-5-90168-836-6

Сборник содержит тезисы докладов молодых учёных и приглашённых лекционных докладов, представленных на Школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)», организованной совместно ИНХ СО РАН и НГУ (5—9 октября 2015 г., проходящей в санатории «Лазурный», ул. Речкуновская зона отдыха, 15, г. Бердск, в непосредственной близости от новосибирского Академгородка).

Материалы конференции содержат в краткой форме результаты исследований различных научных школ России. Тематика конференции объединяет фундаментальные и прикладные проблемы, связанные с синтезом неорганических соединений различной природы, использованием их для получения функциональных материалов и изучением их свойств. Важным направлением школы-конференции представляют работы, посвящённые пористым металл-органическим координационным полимерам, активно развивающиеся в настоящее время в ИНХ СО РАН и других научных организациях России и всего мира. Заметное внимание в докладах уделено разработке и применению методов характеристики новых соединений и материалов с использованием различных физико-химических методов. Пленарные лекции представлены руководителями ведущих научных групп и отражают самые современные тенденции в развитии неорганической химии в России. Секционные доклады представлены молодыми учёными, аспирантами и студентами государственных университетов и институтов РАН.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Организационный комитет

Председатель: чл.-к. РАН В. П. Федин, ВРИО директора ИНХ СО РАН

Заместители
председателя: д. х. н., проф. С. В. Корнев, зам. директора ИНХ СО РАН
к. х. н., доцент В. А. Емельянов, зам. декана ФЕН НГУ
к. х. н., доцент М. Л. Косинова, заведующая НОЦ ИНХ СО РАН

Учёный секретарь: к. х. н. Н. А. Пушкаревский, ИНХ СО РАН

Члены оргкомитета:
(ИНХ СО РАН) д. х. н. Д. Н. Дыбцев
к. х. н. П. А. Абрамов
к. х. н. К. А. Коваленко
к. х. н. В. С. Корнев
к. х. н. Е. В. Лидер
к. х. н. А. В. Рогачёв
асп. И. С. Меренков
асп. Р. В. Пушкарёв

© Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, 2015

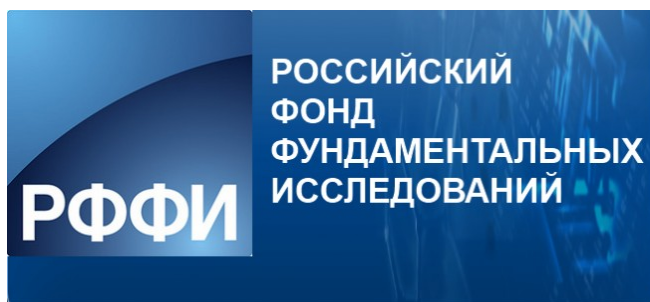
Уважаемые коллеги!

Школу-конференцию «Неорганические соединения и функциональные материалы» мы проводим уже в третий раз. Первая школа-конференция с таким названием прошла летом 2010 года в нашем Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН и была посвящена памяти профессора Юрия Алексеевича Дядина, долгие годы плодотворно работавшего здесь. Вторая школа-конференция (к ним больше прижилось англоязычное сокращение «ICFM») была проведена осенью 2013 года и была посвящена памяти профессора Станислава Валериановича Земскова, также сделавшего большой вклад в развитие ИНХ СО РАН. Третью школу-конференцию, ICFM-2015, мы решили не посвящать чьему-то имени. Впервые мы проводим её не в стенах родного института, а забравшись подальше в лес, чтобы никакие срочные дела не отвлекали молодых учёных от научных (и не только) мероприятий, от плодотворного общения с коллегами и приглашёнными специалистами.

Провести такую школу-конференцию стало возможным благодаря сплочённой команде оргкомитета, а также нашим замечательным спонсорам. Вот эти организации.



Фонд Дмитрия Зимина «Династия» поддерживает (вернее, поддерживал) многочисленные проекты, направленные на популяризацию науки: издания книг, конференции, лекции, онлайн-курсы и многое другое. «Династия» дала нам возможность пригласить на конференцию замечательных лекторов из многих городов России.



Российский фонд фундаментальных исследований — наш уважаемый партнёр, постоянно поддерживающий наши конференции. РФФИ не нуждается в рекламе; этот замечательный фонд год от года поддерживает всё больше разнообразных научных проектов по всей нашей стране. Финансовая поддержка нашей школы-конференции оказана в рамках проекта РФФИ № 15-33-10403.



Новосибирский государственный университет всегда тесно связан с институтами СО РАН. Сейчас эта связь успешно помогает нашему университету, для многих из нас *alma mater*, успешно соревноваться за первые места в российских и за очень достойные места в международных рейтингах ВУЗов.



НГУ участвует в программе Топ-100, и будет стараться (в том числе с нашей помощью) выйти на достойные позиции в мире к 2020 году.



ИНХ СО РАН, наш институт, также весьма заметен на мировом уровне. Недавно Институт выиграл мегагрант на развитие очень актуальной тематики пористых металл-органических координационных полимеров под руководством профессора Мартина Шрёдера, доклад которого будет представлен у нас на конференции. Обширные международные связи и тесное сотрудничество с научными группами очень приветствуются и играют важную роль в научной деятельности нашего института

Мы надеемся, что наша школа-конференция будет способствовать налаживанию новых контактов и развитию ваших новых научных проектов в сотрудничестве учёных из разных городов России.

*От имени оргкомитета,
Николай Пушкаревский,
учёный секретарь*

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

5 октября, понедельник

1		
Председатель: чл.-к. РАН В. П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)		
	14.30—14.40	чл.-к. РАН В. П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Приветственное слово, открытие конференции
п	14.40—15.20	чл.-к. РАН В. И. Бухтияров (ИК СО РАН, Новосибирск) Нанесенные биметаллические Pd-содержащие катализаторы селективного окисления и гидрирования: увеличение селективности через регулирование состава и структуры активных центров
п	15.20—16.00	д. х. н., проф. С. П. Туник (СПбГУ, Санкт-Петербург) Люминесцентные комплексы переходных металлов, новые идеи в синтезе и практическом применении
п	16.00—16.40	д. ф.-м. н., проф. Е. Г. Багрянская (НИОХ СО РАН, Новосибирск) Новые подходы к контролируемому синтезу полимеров
	20 минут	кофе-брейк
2		
Председатель: д. х. н. М. А. Кискин (ИОНХ РАН, Москва)		
у	17.00—17.20	к. х. н. П. А. Абрамов (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Полиоксокомплексы Nb и Ta — новые горизонты
у	17.20—17.40	к. х. н. С. А. Николаевский (ИОНХ РАН, Москва) Синтез, исследование строения и свойств {ZnII-EuIII}-гетерометаллических комплексов с карбоновыми кислотами, содержащими ароматические фрагменты
у	17.40—18.00	к. х. н. А. Р. Цыганкова (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Атомно-эмиссионный спектральный анализ лантана и его соединений
у	18.00—18.20	к. х. н. С. С. Шаповалов (ИОНХ РАН, Москва) Цимантренилсодержащие β-дикетонаты: синтез, строение и реакционная способность
у	18.20—18.40	к. х. н. А. Л. Гуцин (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Треугольные халькогенидные кластеры молибдена с гетероциклическими дииминами: синтез, фотолюминесцентные и каталитические свойства

6 октября, вторник

3		
Председатель: д. х. н., проф. С. П. Туник (СПбГУ, Санкт-Петербург)		
п	09.00—09.40	д. х. н. А. Ю. Макаров (НИОХ СО РАН, Новосибирск) Халькоген-азотные цепи и циклы
п	09.40—10.20	д. х. н., проф. М. Н. Бочкарёв (ИМХ РАН, Нижний Новгород) Сульфид-нитридные кластеры лантаноидов нового типа

п	10.20—11.00	д. х. н. А. В. Артемьев (ИрИХ СО РАН, Иркутск) Новое поколение фосфинов и фосфинхалькогенидов на основе элементарного фосфора как лиганды для металлокомплексов
	20 минут	кофе-брейк
4 Председатель: Проф. М. Шрёдер (Prof. Martin Schröder, Университет Манчестера)		
п	11.20—12.00	Проф. Э. Кадо (Prof. Emmanuel Cadot , Университет Версаля, Франция) Hybrid polyoxometalates for catalysis, materials or biology
п	12.00—12.40	Д-р М. Ава (Dr. Mohamed Haouas , Университет Версаля, Франция) Application of diffusion ordered NMR spectroscopy (DOSY) to polyoxometalate solution chemistry
	12.40—13.00	Общая фотография участников конференции на улице при хорошей погоде
	13.00—14.00	обед
5 Председатель: к. х. н. С. С. Шаповалов (ИОНХ РАН, Москва)		
м	14.30—14.40	к. х. н. К. А. Виноградова (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Комплексы иодида меди(I) с производными 2-аминопиримидина: синтез, строение и люминесцентные свойства
м	14.40—14.50	И. В. Обшарова (МТЦ СО РАН, Новосибирск) Синтез, строение и магнитные свойства новых комплексов меди(II) с N-этилимидазол-замещенным нитронилнитроксилом
м	14.50—15.00	к. х. н. А. В. Анюшин (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Трис(гидроксиметил)фосфин: гомо- и гетеролигандные комплексы переходных металлов
м	15.00—15.10	Ю. А. Брылёва (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Магнитные и фотолюминесцентные свойства дитиофосфинатных и дитиокарбаматных комплексов лантанидов
м	15.10—15.20	Д. С. Огиенко (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Комплексы переходных металлов с гетероароматическими халькоген- азотными лигандами
м	15.20—15.30	В. В. Матвеевская (ТПУ, Томск) Синтез и исследование свойств комплексов переходных металлов с производными бис(азолил)алканов
м	15.30—15.40	И. С. Евстифеев (ИОНХ РАН, Москва) 18-Ядерные Cu-Gd гидроксокарбоксилатные комплексы: синтез, строение, свойства
	20 минут	кофе-брейк
6 Председатель: д. х. н., проф. М. Н. Бочкарёв (ИМХ РАН, Нижний Новгород)		
м	16.00—16.10	к. х. н. В. С. Корнев (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Включение катиона уранила в пентагональные полости лакунарного полиоксоаниона $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$: синтез, структура и свойства

м	16.10—16.20	к. ф.-м. н. И. В. Мирзаева (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Естественные локализованные молекулярные орбитали в трехъядерных селенидных кластерах Rh и Ir и их роль в магнитном экранировании ядер селена
м	16.20—16.30	к. х. н. Л. Н. Степанова (ИППУ СО РАН, Омск) Синтез и исследование физико-химических свойств MgAl и LiAl слоистых двойных гидроксидов как предшественников носителей для катализаторов дегидрирования алканов
м	16.30—16.40	к. х. н. Р. М. Мироненко (ИППУ СО РАН, Омск) Каталитические свойства смешанных оксидов MAIO _x (M — Li, Mg, Ni, Zn) в реакции альдольно-кетоновой конденсации фурфурола с ацетоном
м	16.50—17.00	В. Л. Юрпалов (ИППУ СО РАН, Омск) Состояние активной поверхности катализатора олигомеризации бутенов на основе В ₂ О ₃ –Al ₂ О ₃ методами ЯМР и зондовой ЭПР спектроскопии
м	17.00—17.10	А. М. Латышев (ТГУ, Томск) Сорбция и диффузия кислорода в сплаве TiAl ₃
	17.30—19.00	Постерная сессия 1

7 октября, среда

7 Председатель: чл.-к. РАН В. П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

п	09.00—09.45	Проф. М. Шрёдер (Prof. Martin Schröder , Университет Манчестера, Великобритания) Supramolecular chemistry of porous metal-organic materials: defect structures, dynamics, storage and separations
п	09.45—10.30	д. х. н., проф. В. А. Блатов (СамГУ, Самара) Топологические методы исследования и дизайна новых веществ и материалов
у	10.30—10.50	к. х. н. К. А. Коваленко (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Включение гостей в мезопористый терефталат хрома(III) MIL-101: применения для сорбции и катализа

20 минут

кофе-брейк

8 Председатель: чл.-к. РАН Е. В. Антипов (МГУ, Москва)

п	11.10—11.55	д. х. н., проф. А. А. Сидоров (ИОНХ РАН, Москва) Химия карбоксилатных комплексов
п	11.55—12.40	д. ф.-м. н. М. В. Федин (МТЦ СО РАН, Новосибирск) ЭПР в исследовании термо- и фоточувствительных молекулярных материалов
у	12.40—13.00	к. ф.-м. н. Д. И. Колоколов (ИК СО РАН, Новосибирск) Металл-органические каркасы: материалы для химических сенсоров нового поколения

13.00—14.00

обед

9 Председатель: д. х. н., проф. А. А. Сидоров (ИОНХ РАН, Москва)

- п 14.00—14.45 д. х. н., проф. **О. А. Холдеева** (ИК СО РАН, Новосибирск)
Металл-органические каркасы: перспективы использования
в гетерогенном катализе
- у 14.45—15.05 д. х. н. **М. А. Кискин** (ИОНХ РАН, Новосибирск)
Дизайн 3d–4f гетерометаллических комплексов
- у 15.05—15.25 к. х. н. **А. С. Улихин** (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
Ионная проводимость перхлората лития в металл-органическом
полимере Cr-MIL-101
- у 15.25—15.45 к. х. н. **А. Л. Нуждин** (ИК СО РАН, Новосибирск)
Селективная жидкофазная сорбция органических соединений на
пористых координационных полимерах

25 минут

кофе-брейк

10 Председатель: д. х. н. Д. Н. Дыбцев (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

- у 16.10—16.30 к. х. н. **С. А. Сапченко** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Микропористый нафталиндикарбоксилат цинка — сорбционные,
сенсорные свойства и химия гость-хозяин
- у 16.30—16.50 к. х. н. **Е. С. Бажина** (ИОНХ РАН, Москва)
Полиядерные архитектуры на основе фрагмента, образованного
оксованадием(IV) и двумя хелатно связанными анионами замещенной
малоновой кислоты
- у 16.50—17.10 к. х. н. **Н. В. Гоголева** (ИОНХ РАН, Москва)
Карбоксилатные комплексы кадмия. Перспективы синтеза новых
гомо- и гетерометаллических соединений
- м 17.10—17.20 к. х. н. **М. С. Завахина** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
pH-чувствительные координационные полимеры на основе
триарилметанового красителя
- м 17.20—17.30 **Е. Н. Зорина-Тихонова** (ИОНХ РАН, Москва)
Молекулярный дизайн гетерометаллических полиядерных
замещённых малонатов 3d-металлов (CoII, NiII, ZnII, CuII)
- м 17.30—17.40 **Ю. М. Литвинова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов
рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов РЗЭ
- м 17.40—17.50 **А. С. Порываев** (МТЦ СО РАН, Новосибирск)
Исследование металл-органических каркасов методом ЭПР спиновых
зондов
- м 17.50—18.00 **А. А. Сапьяник** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Использование молекулярных пивалатных комплексов
в качестве строительных блоков для получения пористых материалов
- м 18.00—18.10 **В. А. Болотов** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Микропористые каркасы на основе тиофендикарбоновой кислоты

18.10—19.30

Постерная сессия 2

8 октября, четверг

11 Председатель: д. х. н., проф. В. А. Блатов (СамГУ, Самара)

- п 09.00—09.40 чл.-к. РАН **Е. В. Антипов** (МГУ, Москва)
Роль кристаллографии в создании новых катодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов
- п 09.40—10.20 к. т. н. **С. Н. Варнаков** (ИФ СО РАН, СибГАУ, Красноярск)
Гетероструктуры силицидов железа-перспективные материалы спинтроники
- у 10.20—10.40 к. х. н. **А. С. Богомяков** (МТЦ СО РАН, Новосибирск)
Семихиноляты металлов: магнитно-структурные корреляции

20 минут

кофе-брейк

12 Председатель: к. т. н. С. Н. Варнаков (ИФ СО РАН, СибГАУ, Красноярск)

- у 11.00—11.20 к. х. н. **А. Г. Огиенко** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Исследование многокомпонентных систем с клатратообразованием при определении температурных режимов сублимационной сушки
- м 11.20—11.30 **Т. С. Спиридонова** (БИП СО РАН, БГУ, Улан-Удэ)
Фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ (R = Bi, Nd, Yb, Lu, In, Sc)
- м 11.30—11.40 **А. В. Логвинова** (БИП СО РАН, БГУ, Улан-Удэ)
Фазообразование в тройных молибдатных системах $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (Ln =Nd, Ho, Lu)
- м 11.40—11.50 **Е. Д. Кошевая** (СПбГУ, Санкт-Петербург)
Синтез и физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели и формованной керамики на ее основе
- м 11.50—12.00 **Д. Д. Касаткин** (ТПУ, Томск)
Получение металлокерамического ядерного топлива методом СВС
- м 12.00—12.10 **А. И. Русаков** (ИГХ СО РАН, Иркутск)
Оптические и сцинтилляционные характеристики монокристаллов BaBrI активированных редкоземельными ионами
- м 12.10—12.20 **Т. Г. Хумаева** (БИП СО РАН, Улан-Удэ)
Термолюминесцентные свойства тетрабората кадмия, активированного ионами Tb^{3+} и Mn^{2+}
- м 12.20—12.30 **Р. А. Шишкин** (УрФУ, Екатеринбург)
Теплопроводные композиционные материалы с нитридом алюминия для использования в качестве теплорассеивающих элементов

13.00—14.00

обед

13 Председатель: д. х. н. Д. Г. Яхваров (ИОФХ РАН, Казань)

- м 14.00—14.10 к. х. н. **С. И. Доровских** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Осаждение платиновых покрытий методом МОСVD для медицинских применений

м	14.10—14.20	И. С. Меренков (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Тонкослойные структуры h-BN/GaAs(100) термодинамические и экспериментальные исследования
м	14.20—14.30	П. М. Корусенко (ОНЦ СО РАН, Омск) Изменение электронной структуры атомов углерода и азота в стенках N-МУНТ вследствие воздействия импульсного ионного пучка
м	14.30—14.40	к. х. н. Е. Н. Ермакова (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Исследование оптических и механических свойств пленок SiC_xN_y , полученных из разных кремнийорганических предшественников
м	14.40—14.50	А. В. Шаверина (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов
м	14.50—15.00	А. Г. Плеханов (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Оптические и фотолюминесцентные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, полученных из смесей тетраметилдисилазана с азотом и кислородом
м	15.00—15.10	Р. В. Пушкарёв (ИНХ СО РАН, Новосибирск) Влияние природы дополнительного газа на состав пленок, осажденных из ферроцена
м	15.10—15.20	Э. А. Токарь (ДВФУ, Владивосток) Синтез и исследование полиацетилацетонатованадий фенолсилоксана
	20 минут	кофе-брейк

9 октября, пятница

14 Председатель: д. х. н. А. В. Артемьев (ИрИХ СО РАН, Иркутск)

п	09.30—10.15	д. х. н. Д. Г. Яхваров (ИОФХ РАН, Казань) Электрохимические реакции металлокомплексов — от молекул к функциональным материалам
п	10.15—11.00	д. х. н. Н. Ф. Уваров (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) Электрофизические свойства функциональных композитных материалов
м	11.00—11.15	к. ф.-м. н. Е. А. Ляпунова (ПГНИУ, ИМСС УрО РАН, Пермь) Особенности электропроводящих свойств композита на основе аэрогеля оксид циркония-углеродные нанотрубки
м	11.15—11.30	к. х. н. С. И. Юсин (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) Синтез электродного материала для суперконденсаторов на основе активированного углеродного волокна и гидроксида кобальта
м	11.30—11.45	к. х. н. А. Н. Воропай (ИУХМ СО РАН, Кемерово) Получение наночастиц гидроксида никеля в порах углеродной матрицы с целью создания наноструктурированных композитов
	11.45—12.10	кофе-брейк
	12.10—12.40	Закрытие конференции, награждение победителей постерного конкурса, подведение итогов

Постерные доклады

6 октября:

- 1 **Александр Васильевич Аношин**, к.х.н. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Первый ПОМ с щелочно-земельным металлом: полиоксометаллат, содержащий $[\text{VeW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ анион
- 2 **Елена Викторовна Артимонова** (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)
Изучение структуры и транспортных характеристик новых катодных материалов на основе кобальтита стронция
- 3 **Александр Викторович Бакулин** (ИФПМ СО РАН, Новосибирск; ТГУ, Томск)
Влияние адсорбции галогенов на энергию связи поверхностных атомов полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}(001)$
- 4 **Марина Олеговна Барсукова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Новый координационный полимер на основе марганца
- 5 **Екатерина Геннадьевна Богданова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Клатратные гидраты — способ интенсификации процесса сублимации
- 6 **Павел Владимирович Бурлак** (НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Изучение адсорбционных и каталитических свойств Cr-MIL-101 , модифицированного N-донорными лигандами
- 7 **Артем Олегович Васильковский** (ИГХ СО РАН, Иркутск)
Выращивание перспективных сцинтилляционных монокристаллов $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$
- 8 **Анастасия Владимировна Верховых** (ЮУрГУ, Челябинск)
Углерод и водород в цементите Fe_3C сталей
- 9 **Катерина Александровна Виноградова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентратными лигандами — производными пиримидина: синтез и спиновый переход
- 10 **Виктория Викторовна Волчек** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Получение, исследование пленок фталоцианинов меди с длинными алкильными заместителями и изучение их сенсорных свойств на пары летучих органических соединений
- 11 **Елена Юрьевна Воронина** (СамГТУ, Самара)
Исследование фазовых равновесий в объединенном тетраэдре $\text{KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,K}||\text{Cl,Br,CrO}_4$
- 12 **Алина Александровна Голошумова** (ИГМ СО РАН, Новосибирск)
Получение кристаллов тройного соединения в системе $\text{SrBr}_2\text{-PbBr}_2$ и исследование их свойств
- 13 **Анастасия Тимуровна Давлетгильдеева** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Сборка гетерополиниобатов вокруг $\{\text{SiO}_4\}$ и $\{\text{VO}_4\}$ строительных блоков
- 14 **Татьяна Петровна Земерова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ и сравнение его химических свойств с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$
- 15 **Михаил Александрович Кискин**, д.х.н. (ИОНХ РАН, Москва)
Электрокаталитически активное покрытие на основе композита пористого координационного полимера с углеродными нанотрубками
- 16 **Михаил Александрович Кискин**, д.х.н. (ИОНХ РАН, Москва)
Каталитическая активность координационного полимера на основе трехъядерного пивалата $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6$ и трис-2,4,6-(4-пиридил)триамина в реакции конденсации ароматических альдегидов и малонодинитрила

- 17 **Дарья Дмитриевна Клямер** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Получение и исследование пленок фторзамещенных и незамещенных фталоцианинов металлов
- 18 **Татьяна Константиновна Колтунова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Тримезиат лития: синтез и люминесцентные свойства
- 19 **Аэлига Андреевна Кубылинская** (ИУХМ СО РАН, Кемерово)
Вольтамперометрическое исследование электрохимического отклика нанодисперсных порошков Ni-Cd
- 20 **Юлия Анатольевна Ларичева** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Новые гетерометаллические бипиридилные кластерные комплексы $\{M_3S_4Pd\}$ с Pd-координированным фуллереном C_{60}
- 21 **Юлия Георгиевна Лягаева** (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург)
Влияние CuO на структурные и транспортные свойства $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$
- 22 **Дмитрий Андреевич Медведев**, к.х.н. (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург)
Транспортные свойства протонпроводящих материалов $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ системы

7 октября:

- 23 **Владислав Денисович Муратов** (УрФУ, Екатеринбург)
Газофазная технология и опытно-промышленная установка для получения наноразмерного нитрида алюминия
- 24 **Владимир Сергеевич Мясниченко** (ТвГУ, Тверь)
Структура и термодинамическая стабильность кластеров меди Cu140-Cu152: моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики
- 25 **Владимир Сергеевич Мясниченко** (ТвГУ, Тверь)
Моделирование роста кластеров меди Cu_4-Cu_{100} : топологическое описание, стабильность и реализуемость в интерметаллидах
- 26 **Сергей Николаевич Несов** (ОНЦ СО РАН, Омск)
Формирование нанокompозита SnO_x -N-МУНТ со структурой металлооксидного компонента «ядро-оболочка» при использовании импульсного ионного пучка
- 27 **Мария Юрьевна Петрушина** (НГУ, Новосибирск)
Вольфрамат циркония (ZrW_2O_8) — основа для создания керамических материалов с инварным эффектом
- 28 **Ярослав Максимович Ридный** (ЮУрГУ, Челябинск)
Расчёт из первых принципов энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе
- 29 **Наталья Владиславовна Рубан** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез и исследование фотокаталитической активности наночастиц $Bi(III)$ включенных в мезопористый терефталат хрома(III)
- 30 **Эрик Серикович Сапарбаев** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Новые металл-органические координационные полимеры на основе Zn(II), Cd(II) и гетероароматических дикарбоновых кислот
- 31 **Евгений Юрьевич Семитут**, к.х.н. (ИНХ СО РАН, Новосибирск; ТПУ, Томск)
Синтез и исследование термических свойств координационных соединений меди(II) с 1,1,2,2-тетраakis(пиразол-1-ил)этаном
- 32 **Мария Константиновна Соболева** (НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Химия внутри капсулы: синтез кеплерата $(NH_4)_{12}[\{W_6O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo_2O_4\}_{30}(H_2O)_{60}]$

- 33 Валентин Константинович Степанович** (ШЕН ДВФУ, Владивосток)
Исследование свойств полианилина, допированного железосинеродистой кислотой, и композитов на его основе методами гамма-резонансной, позитронной и импедансной спектроскопии
- 34 Константин Ирьевич Тарасов** (ТГУ, Томск)
Особенности химической связи на границах раздела никелида титана с тонкими пленками
- 35 Дмитрий Евгеньевич Уткин** (ИФП СО РАН, Новосибирск)
Создание 2-D фотонных кристаллов методом электронной литографии
- 36 Анна Анатольевна Цыганова** (ОмГУ, Омск)
Влияние органических и неорганических добавок на процесс кристаллизации октакальций фосфата
- 37 Алена Игоревна Чеботарева** (СПбГЭТУ, Санкт-Петербург)
Устойчивость аморфного состояния оксида алюминия в нанокompозите $ZrO_2-Al_2O_3$
- 38 Инна Игоревна Черноусова** (ОмГУ, Омск)
Особенности кристаллизации одноводного оксалата кальция в присутствии компонентов биологической среды
- 39 Екатерина Сергеевна Чиканова** (ОмГУ, Омск)
Изучение адсорбционного взаимодействия аминокислот с брушитом
- 40 Екатерина Сергеевна Чиканова** (ОмГУ, Омск)
Изучение капель пересыщенных водно-солевых растворов $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ с использованием основ фрактальной геометрии
- 41 Туяна Баировна Шойнхорова** (ИХТТМ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Изучение функциональных свойств феррита, допированного молибденом, в качестве перспективного анодного материала для твердооксидных топливных элементов
- 42 Василий Николаевич Юдин** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Фазообразование, строение и свойства тройных молибдатов в системе $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-CoMoO_4$
- 43 Александр Валентинович Шокуров**, к.х.н. (ИФХЭ, Москва)
Оксиматный и оксимато-гидроксиламинный клатрохелаты железа(II) — синтез и некоторые свойства
- 44 Александр Валерьевич Рогачёв**, к.х.н. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Взаимодействие комплексов V^V с сероорганическим восстановителем

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Supramolecular Chemistry of Porous Metal-Organic Materials: Defect Structures, Dynamics, Storage and Separations

Martin Schröder

School of Chemistry, University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK
M.Schroder@nottingham.ac.uk

The storage, sequestration and selective binding of fuel gases in a safe and compact form represents a significant current challenge. There is wide-ranging interest in the development of stable materials that can store and release hydrogen, carbon dioxide, sulphur dioxide, methane and hydrocarbons with fast kinetics and high reversibility over multiple cycles. Porous co-ordination framework compounds have enormous potential in this regard. We report the synthesis, structural characterisation and gas adsorption studies of a range of metal-organic materials derived from stable carboxylate-linked complexes that exhibit high porosity and surface area coupled with high storage capacities and selectivities. Of particular interest are defect structures, doped materials and *in situ* structural and dynamic studies of gas-loaded materials that define the binding of substrates within pores at a molecular level.

We describe the preparation of a series of doubly-interpenetrated materials that show structures in which part of the structure of the second net is not fully formed leading to the formation of slit pores and defect structures. The synthesis, structure and properties of a unique non-amine-containing porous solid NOTT-300(M) (M = Al, Bi, In, V, Sc, Cr, Fe) and doped analogues in which hydroxyl groups within the pores bind selectively to CO₂, SO₂, acetylene and ethylene are also described. NOTT-300 exhibits highly selective uptake of CO₂ versus N₂, CH₄, H₂, CO, O₂, Ar, and *in situ* powder X-ray diffraction (PXRD), neutron diffraction and inelastic neutron scattering (INS) studies, combined with density functional theory (DFT) modelling, reveal that these hydroxyl groups bind CO₂ and SO₂ *via* the formation of O=X=O(δ⁻)⋯H(δ⁺)—O hydrogen bonds. These are reinforced further by weak supramolecular interactions with C-H hydrogen atoms on the phenyl rings. This offers exciting potential for the application of new capture systems based on the soft binding of CO₂ and SO₂ *via* the use of an “easy-on“ and “easy-off“ model.

This work has been extended to the study of the storage and binding of acetylene and ethylene which bind to the metal-organic host *via* hydrogen bonding between hydroxyl group and the π-electron density of the unsaturated guest. Excellent gas capacities and selectivities between alkane vs alkene vs alkyne are observed, representing a methodology for purification of ethylene.

References

- Supramolecular Binding and Separation of Hydrocarbons within a Functionalised Porous Metal-Organic Framework. S. Yang, A.J. Ramirez-Cuesta, R. Newby, V. Garcia-Sakai, P. Manuel, S.K. Callear, S.I. Campbell, C.C. Tang and M. Schröder, *Nature Chemistry*, 2015, **7**, 121-129.
- Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks Containing Nanographene Linkers: a Computational Study. E. Bichoutskaia, M. Suetin, M. Bound, Y. Yan, M. Schröder, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 15573–15580.
- Studies on Metal-Organic Frameworks of Cu(II) with Isophthalate Linkers for Hydrogen Storage. Y. Yan, S. Yang, A.J. Blake and M. Schröder, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 296-307.
- Irreversible Network Transformation in a Dynamic Porous Host Catalysed by Sulphur Dioxide. S. Yang, L. Liu, J. Sun, K.M. Thomas, A.J. Davies, M.W. George, A.J. Blake, A.H. Hill, A.N. Fitch, C.C. Tang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4954-4957.
- Modulating the Packing of [Cu₂₄(isophthalate)₂₄] Cuboctahedra in a Triazole-Containing Metal-Organic Polyhedral Framework. Y. Yan, M. Suetin, E. Bichoutskaia, A.J. Blake, D.R. Allan, S.A. Barnett and M. Schröder, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1731-1736.
- Selectivity and Direct Visualisation of Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide in a Decorated Porous Host. S. Yang, J. Sun, A.J. Ramirez-Cuesta, S.K. Callear, W.I.F. David, D. Anderson, R. Newby, A.J. Blake, J.E. Parker, C.C. Tang and M. Schröder, *Nature Chemistry*, 2012, **4**, 887-894.
- Selective CO₂ Uptake and Inverse CO₂/C₂H₂ Selectivity in a Dynamic Bi-Functional Metal-Organic Framework. W. Yang, A.J. Davies, X. Lin, M. Suetin, R. Matsuda, A.J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, J. E. Parker, C.C. Tang, M.W. George, P. Hubberstey, S. Kitagawa, H. Sakamoto, E. Bichoutskaia, N.R. Champness, S. Yang and M. Schröder, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 2993-2999.
- A Partially Interpenetrated Metal-Organic Framework for Selective Hysteretic Sorption of Carbon Dioxide. S. Yang, X. Lin, W. Lewis, M. Suetin, E. Bichoutskaia, J.E. Parker, C.C. Tang, D.R. Allan, P.J. Rizkallah, P. Hubberstey, N.R. Champness, K.M. Thomas, A.J. Blake and M. Schröder, *Nature Materials*, 2012, **11**, 710-716.

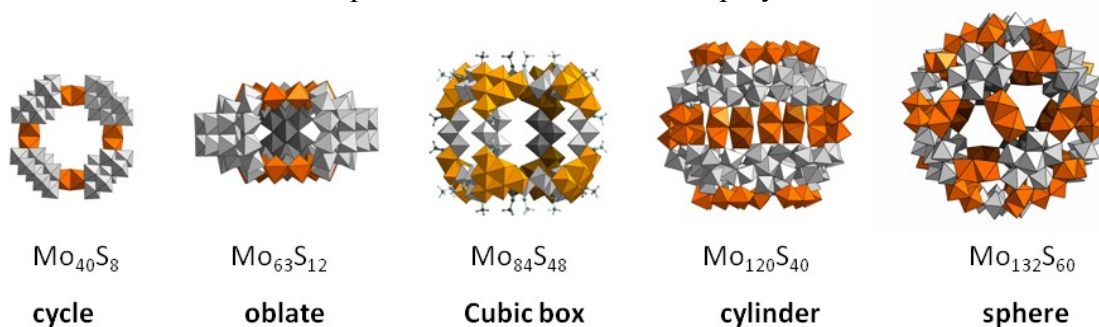
Polyoxometalate Based Hybrids

Emmanuel Cadot, Sébastien Floquet and Mhamad Ali

^a*Institut Lavoisier de Versailles, University of Versailles Saint Quentin, Versailles, (France).*
cadot@chimie.uvsq.fr

Softening of polyoxometalates through inclusion of sulfido groups within the $\{M_xO_y\}$ framework [1,2] is expected to modify significantly the POM properties e.g. structural and electronic, and thereby appears to be an “ideal” strategy to associate and cumulate complementary properties at the molecular level, such as the electrocatalytic function of the $\{M-S\}$ core combined with the electrons storage capacity of the polyoxometalate.

We will report on the synthetic approaches for the formation of the literally “polyoxothiometalate” compounds (or ChalcoPOMs) with a special emphasis on the unique reactivity of the preformed sulphur-containing cationic building block $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ toward polyoxometalate units. Such simple systems, based on chemical and structural complementarities between ionic reactive moieties have allowed producing a series of relevant clusters with unrivalled large nuclearity structural arrangements, like rings, triangles, squares and boxes.[3,4] Specific reaction parameters and considerations will be discussed showing that a deliberate *pure* inorganic supramolecular chemistry based on weak interactions, flexibility, dynamic and on the control of the self-condensation processes is achievable with polyoxometalates.



- [1] E. Cadot, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, C. Simonnet-Jégat, S. Floquet, F. Sécheresse, *Chem. Soc. Rev.* 2012, **41**, 7335-7353.
- [2] F. Bannani, S. Floquet, N. Leclerc-Laronze, M. Haouas, F. Taulelle, J. Marrot, P. Kögerler, E. Cadot *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 19342–19345.
- [3] J. Marrot, M.-A. Pilette, M. Haouas, S. Floquet, F. Taulelle, X. López, J. M. Poblet, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1724–1737.
- [4] C. Schäffer, ; A. M. Todea, H. Bögge, E. Cadot, G. Gouzerh, S. Kopilevich, I. A. Weinstock, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12326.

Application of Diffusion Ordered NMR Spectroscopy (DOSY) to Polyoxometalates Solution Chemistry

Dr. Mohamed Haouas

Tectospin, Institut Lavoisier de Versailles UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin,
78035 Versailles, France

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Conference: 05–09/10/2015.

Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) represents one of the most efficient methods to measure translational self-diffusion. The technique is based on pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (NMR) and the two-dimension version splits the chemical shift dimension and the diffusion dimension providing an easy and direct way to read and interpret the data. With the recent methodological developments, measurements of diffusion by DOSY become nowadays popular and more accessible covering a large range of applications for analysis of complex mixture, dynamic process, or supramolecular chemistry.

In this presentation, application of DOSY to polyoxometalate (POM) chemistry is demonstrated through a couple of various systems based either on coordination chemistry or supramolecular chemistry. For instance, stability in solution of hybrid grafted organo-POMs and organometallic-POMs can be monitored by DOSY providing information on molecular volume, size, and weight of diffusive species according to Stokes-Einstein relation.

The dynamic processes in the host-guest assembly of Keplerate type capsules and related clusters with organocations have been studied in details using ^1H DOSY NMR methodology. Quantitative analyses of the observed diffusion coefficients in the fast exchange regime allowed to access to thermodynamic parameters of the equilibriums involved and thus to understand the multi-receptor function of these objects.

Вклад кристаллографии в разработку катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов

Е. В. Антипов

Химический факультет, Московский государственный университет, Москва 119991, Россия

antipov@icr.chem.msu.ru

Источником около 90% используемой в настоящее время энергии является ископаемое топливо, что имеет очень серьезные последствия: быстрое истощение природных ресурсов, существенный экологический ущерб и прогнозируемое изменение климата. Поэтому актуальной задачей является разработка и развитие возобновляемых источников энергии и одновременно с этим создание эффективных многоразовых накопителей энергии, что позволит существенно уменьшить потребление природных ресурсов в будущем.

Li-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, сейчас уже находят применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. Для удовлетворения потребностей существующих и, особенно, новых применений, материалы Li-ионных аккумуляторов нуждаются в существенном улучшении их удельных энергетических параметров, безопасности и стоимости.

Первое поколение широко используемых катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов представляет собой тройные смешанные оксиды лития и переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni), относящиеся к структурам шпинели или производных от структуры каменной соли: LiM_2O_4 или LiMO_2 , соответственно. Однако эти материалы имеют существенные ограничения для дополнительного улучшения их свойств, которые связаны с их структурными особенностями. Соединения лития и переходных металлов, содержащие различные полианионные группы $(\text{XO}_4)^{m-}$ ($\text{X}=\text{B}, \text{P}, \text{Si}$), в настоящее время считаются наиболее перспективными катодными материалами для следующего поколения Li-ионных аккумуляторов, благодаря повышенному окислительно-восстановительному потенциалу, обусловленному индуктивным эффектом полианионной группы, а также заметной электрохимической и термической устойчивости, характерной для трехмерных каркасных структур. Следующий этап совершенствования катодных материалов связан с получением новых структур, содержащих группировки $(\text{XO}_4)^{m-}$ и F^- в анионной подрешетке, что увеличивает рабочее напряжение за счет более ионной связи M-F. Недавно были открыты различные фторидо-фосфаты и фторидо-сульфаты лития и переходных металлов, и некоторые из них демонстрируют многообещающие электрохимические характеристики.

В докладе будет представлен обзор различных типов катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов с особым акцентом на роль кристаллографии в их создании и оптимизации важных для практического использования свойств.

Новое поколение фосфинов и фосфинхалькогенидов на основе элементного фосфора как лиганды для металлокомплексов

А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов

ИРИХ СО РАН, ул. Фаворского 1, Иркутск 664033
alexander_art@irioch.irk.ru

Органические фосфины и их халькогениды (фосфиноксиды, –сульфиды и –селениды) сейчас широко используются как лиганды для получения многоцелевых металлокомплексов, а также как реагенты и катализаторы для органического синтеза. В настоящее время одним из наиболее эффективных и экологически привлекательных методов синтеза фосфинов и фосфинхалькогенидов являются прямые реакции элементного (как белого, так и красного) фосфора или генерируемого из него фосфина (PH₃) с электрофилами (органилгалогенидами, ацетиленами, арил- и гетарилалкенами) в присутствии сверхсильных оснований типа гидроксид щелочного металла – полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА) или в условиях межфазного катализа [1-3]. Это открыло новый удобный путь к новым или ранее труднодоступным вторичным и третичным фосфинам и фосфинхалькогенидам.

В докладе представлены последние достижения в синтезе фосфинов и их халькогенидных производных (фосфинхалькогениды, халькогенофосфиновые кислоты) на основе элементного фосфора и примеры использования этих соединений как лигандов для дизайна координационных соединений. Обсуждаются:

- однореакторный синтез трис(2-пиридил)фосфина и его оксида из элементного фосфора и 2-галогенпиридинов [4];
- многокомпонентный синтез тиоселенофосфинатов [5] и диселенофосфинатов [6] на основе вторичных фосфинов, элементных халькогенов и оснований;
- реакции некаталитического присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к алкенам и алкинам как эффективный “зеленый” путь к функционализированным третичным фосфинхалькогенидам [7];
- новое в координационной химии трис(2-пиридил)фосфина и его халькогенидов [8];
- координационное разнообразие тиоселенофосфинатов и диселенофосфинатов в комплексах с металлами 6, 11, 12 и 15 групп [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-05591).

- [1] Б. А. Трофимов, С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, *Успехи химии*, **1999**, 68, 240.
[2] B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, *Mendeleev Comm.*, **2009**, 19, 295.
[3] N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov, *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84, 439.
[4] B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 2424.
[5] A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. A. Trofimov,* et al. *Synthesis* **2010**, 2463; *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 1840; *Synthesis*, **2010**, 3724.
[6] A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov,* et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 6157; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 415.
[7] S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, B. A. Trofimov,* et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 2516; *Synthesis*, **2014**, 2656; *Synthesis*, **2015**, 263.
[8] A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov,* et al. *Mendeleev Commun.*, **2012**, 22, 294; *Polyhedron*, **2015**, 90, 1; *Mendeleev Commun.*, **2015**, 25, 196.
[9] A. V. Artem'ev, C. W. Liu, B. A. Trofimov,* et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 4921; *Polyhedron*, **2014**, 68, 53; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 758, 60; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 768, 151; *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 781, 72.

Новые подходы к контролируемому синтезу полимеров

Е. Г. Багрянская, М. В. Еделева

Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева 9.
egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Метод радикальной полимеризации широко используется в промышленности в процессах полимеризации широкого круга мономеров. Процесс радикальной полимеризации проходит в мягких реакционных условиях и не требует глубокой очистки реагентов. Существенным недостатком обычной радикальной полимеризации является отсутствие контроля над такими характеристиками получаемого полимера, как молекулярная масса и структура макромолекул. Создание методов псевдоживой контролируемой радикальной полимеризации, первым из которых была полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами (ПКНР), позволило преодолеть этот недостаток. Методы контролируемой полимеризации позволяет получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и модифицировать концевые группы, а также синтезировать блок-сополимеры уникального строения. В доклады будут рассмотрены основные принципы и виды контролируемой полимеризации [1-3]. Рассмотрены методы исследования ключевых реакций в полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами [4,5], новые подходы к синтезу полимеров, основанные на использовании нитроксильных радикалов и мономеров с протонируемыми группами [5,6], показана применимость имидазолиновых и имидазолидиновых нитроксильных радикалов в качестве медиаторов контролируемой полимеризации широкого круга мономеров [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-052250).

- 1) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- 2) J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 63-235.
- 3) G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization/ Second fully revised edition* Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- 4) Bagryanskaya, E.; Marque, S. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 5011–5056.
- 5) M.V. Edeleva et al. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5558–5573
- 6) E. Bagryanskaya et al. *Macromol. Rapid Com.*, **2012**, *33*, 152-157
- 7) M.V.Edeleva, et al. *J. Polym. Scien. Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52*, 929-943.

Топологические методы исследования и дизайна новых веществ и материалов

В. А. Блатов

Самарский государственный университет, ул. Ак. Павлова 1, Самара 443011
blatov@samsu.ru

Топологические методы становятся все более и более распространенными в кристаллохимии и материаловедении; в настоящее время целый ряд топологических дескрипторов используется для описания и классификации кристаллических структур. Мы кратко рассмотрим основные методы, дескрипторы, программное обеспечение и базы данных, которые используются для топологического анализа и дизайна новых веществ и материалов. Основная цель доклада – показать, что топологические инструменты могут быть использованы не только для характеристики новых соединений, но также для поиска родства между кристаллическими структурами и прогнозирования их строения.

Исторически топологические методы получили свое развитие в последние 15-20 лет благодаря становлению нового раздела науки – химии и кристаллохимии координационных полимеров. Один из важнейших подклассов координационных полимеров составляют металл-органические каркасы (MOF), представляющие практический интерес как адсорбенты, молекулярные сита, контейнеры для газов, катализаторы. Металл-органические каркасы важны и с теоретической точки зрения как объекты для направленного синтеза и топологического проектирования в рамках «ретикулярной» химии [1]. Большинство примеров топологического анализа в нашем обзоре проиллюстрировано именно структурами металл-органических каркасов.

Мы продемонстрируем, как топологические методы могут быть использованы для разработки базы знаний, содержащей корреляции "химический состав - локальная топология комплексной группировки - глобальная топология координационного полимера". Такая база знаний позволит прогнозировать способы связывания структурных единиц (атомов-комплексобразователей, лигандов, кластеров и полиядерных комплексных группировок) между собой, топологию формирующихся при этом полимерных мотивов, а также оценить вероятность их образования. Полученная информация сократит количество вариантов, рассматриваемых при моделировании квантовомеханическими методами, и ускорит процесс дизайна новых соединений. Таким образом, топологические подходы, являясь качественными или полуквантитативными, могут быть применены для разработки новых кристаллических веществ и материалов в сочетании с количественными методами математического моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Российской Федерации (проект 14.B25.31.0005).

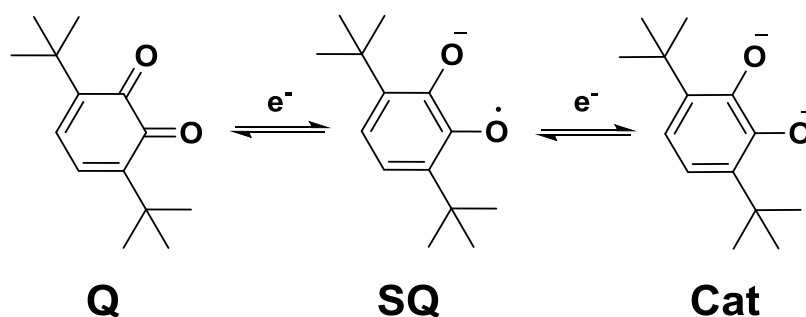
[1] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, 423, 705.

Семихиноляты металлов: магнитно-структурные корреляции

А. С. Богомяков

МТЦ СО РАН, ул. Институтская, 3а, Новосибирск 630090
bus@tomo.nsc.ru

Одним из интенсивно развивающихся в настоящее время направлений металлоорганической и координационной химии является синтез, исследование строения и свойств комплексов металлов с редокс-активными лигандами (диимины, *o*-хиноны, *o*-иминохиноны) [1-4]. За последние 30 лет в области *o*-хиноновых комплексов накоплен значительный экспериментальный материал, были синтезированы и исследованы соединения различных переходных металлов. В комплексах с металлами *o*-хиноны могут принимать три разные степени окисления, образуя при этом соединения с нейтральным лигандом (Q), а также его восстановленными парамагнитной *o*-семихиноновой (SQ) и катехолатной (Cat) формами.



Магнитные свойства комплексов ионов металлов с *o*-семихинонами чрезвычайно чувствительны к их структуре и определяются обменными взаимодействиями между спинами парамагнитных лигандов и/или спинами иона металла и SQ. Так, бисхелат $\text{Cu}(\text{SQ})_2$ является молекулярным сенсором, для которого соотношение антиферромагнитного и ферромагнитного обмена определяется как природой дополнительного лиганда, так и структурными искажениями координационного узла [5]. Другим примером молекулярного сенсора являются бис-*o*-иминосемихилятные комплексы галлия, в которых энергия обменного взаимодействия между спинами анион-радикальных лигандов определяется электронным строением апикального лиганда [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 15-33-20286 и 15-53-10009) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант МК-247.2014.3).

- [1] Van Koten G., Vriese K. // *Adv. Organomet. Chem.*, 1982, V. 21, P. 151.
- [2] Hill N.J., Vargas, Bacab I., Cowley A.H. // *Dalton Trans.* 2009. № 2. P. 213.
- [3] Pierpont C.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 415.
- [4] Pierpont C.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 216–217. P. 99.
- [5] V.I. Ovcharenko, E.V. Gorelik *et al.* // *JACS*, 2007, V. 129, P 10512.
- [6] A.V. Piskunov, I.V. Ershova *et al.* // *Inorg. Chem.*, 2015, V. 54, P. 6090.

Сульфид-нитридные кластеры лантаноидов нового типа

М. Н. Бочкарев, А. А. Фагин, А. А. Малеев, Т. В. Балашова

ИМХ РАН, ул. Троицкая 49, Нижний Новгород 603950

mboch@iomc.ras.ru

Среди многочисленных реакций неорганических, координационных и металлоорганических соединений редкоземельных металлов к числу наименее изученных относятся реакции нитридов. Вместе с тем такие процессы представляет не только значительный академический интерес, но важны как потенциальный путь к новым люминесцентным, фотовольтаическим и другим оптоэлектронным материалам. В развитие этого направления изучены реакции иодид-нитридов лантаноидов с серой.

Ранее мы нашли, что двухвалентные иодиды Nd и Dy при температуре 250-500°C реагируют с азотом, давая иодид-нитриды состава $N(LnI_2)_3$ [1]. Обработка продуктов ТГФ или изопропиламином сопровождается их диспропорционированием с образованием $LnI_3(solv)_x$ и иодид-нитридов переменного состава. Реакцией диспрозиевого нитрида с серой в среде изопропиламина получен и структурно охарактеризован биядерный сульфид $[Dy_2(S_2)_2I_2(i-PrNH_2)_8]$ (Рис.1. 1), содержащий мостиковые дианионы $(S_2)^{2-}$. Реакция свежеприготовленного (до обработки растворителем) иодид-нитрида диспрозия серой в среде ТГФ приводит к образованию ионного комплекса, содержащего катион $[DyI_2(THF)_5]^+$ и пентасульфидный анион $[DyI_2S_5(THF)_2]^-$ (Рис. 1, 2).

Беспрецедентные трехъядерные сульфид-нитрид-иодиды состава $Ln_3I_5(S_2N_2)(S_2)(THF)_{10}$ (Рис.1, 3) получены в реакциях иодид-нитридов неодима и диспрозия с серой в среде ТГФ.

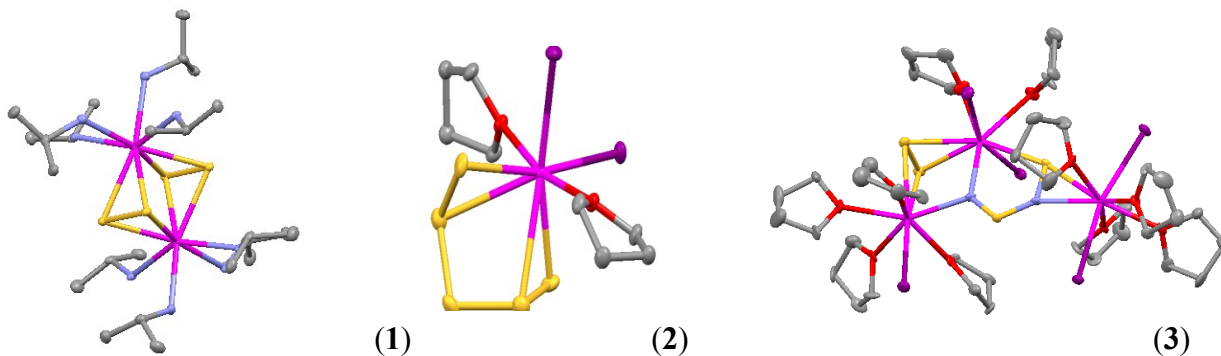


Рис.1. Молекулярное строение комплексов 1 (атомы I за рамками рисунка), аниона 2 и комплекса 3(Nd)

Комплекс диспрозия 3 при возбуждении УФ светом (λ_{ex} 260 нм) обнаружил, характерную для катионов Dy^{3+} люминесценцию в виде двух полос при 480 и 575 нм.

Обсуждаются возможные пути образования и электронное строение полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-13-01158).

[1] А. А. Фагин, С. В. Салмова, М. Н. Бочкарев, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2009**, 228.

Гетероструктуры силицидов железа – перспективные материалы спинтроники

В. Н. Варнаков^{а,б}, С. Г. Овчинников^{а,б}, И. А. Тарасов^б, С. А. Лященко^б, И. А. Яковлев^б

^аИФ СО РАН, Академгородок 50/38, Красноярск 660036

^бСибГАУ, пр.им. газеты «Красноярский рабочий» 31, Красноярск 660014
vsn@iph.krasn.ru

Силициды железа представляют собой ряд соединений, среди которых можно найти немагнитный FeSi, немагнитный полупроводник β -FeSi₂, ферромагнитные металлы Fe₃Si и Fe₅Si₃. Последняя фаза в объемном виде существует только при высоких температурах, в то время как в тонкопленочном виде была получена нами при комнатной температуре [1]. Дополнительным достоинством силицидов железа является то, что обе компоненты-Fe и Si- широко распространены в природе. В настоящем докладе сообщается о результатах цикла работ по получению гетероструктур немагнитный полупроводник/ферромагнитный металл методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Для контроля *in situ* структурных и магнитных характеристик получаемых структур с нанометровым диапазоном толщин слоев развиты методы спектральной магнитоэллипсометрии непосредственно в сверхвысоковакуумных ростовых камерах. При напылении гетероструктуры из слоев Fe/Si все перечисленные выше фазы формируются при различных технологических условиях [2]. В результате изучения условий образования различных фаз силицидов получены монокристаллические пленки ферромагнитного металлического силицида Fe₃Si на монокристаллической подложке Si(111) [3]. Установлена возможность получения силицидных гетероструктур Fe₃Si/ β -FeSi₂/ Fe₃Si/ Si(111) с чередованием ферромагнитных и полупроводниковых слоев. Предварительно на более простых структурах Fe/SiO₂/Si продемонстрированы эффекты переключения электрического тока постоянным и переменным магнитным полем и светом, что показывает возможность их применения в устройствах спинтроники [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-01265), Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственное задание № 16.663.2014К и Соглашение 14.604.21.0002) и гранта поддержки ведущей научной школы (проект НШ-2886.2014.2).

[1] С.А. Лященко, З.И. Попов, С.Н. Варнаков, Е.А. Попов, М.С. Молокеев, И.А. Яковлев, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников, Т.С. Шамирзаев, А.В. Латышев, А.А. Саранин, ЖЭТФ, **2015**, 147,1245..

[2] L. Badia-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé, C. Magén, J. Bartolomé, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, J.Rubio-Zuazo, G.R. Castro. Journal of Alloys and Compounds, **2015**, 627,136.

[3] И.А. Яковлев, С.Н. Варнаков, Б.А. Беляев, С.М. Жарков, М.С. Молокеев, И.А. Тарасов, С.Г. Овчинников. Письма в ЖЭТФ, **2014**, 99, 610.

[4] N.V. Volkov, A.S. Tarasov, D.A. Smolyakov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov. JMMM, **2015**, 324, 3579.

СВЧ-излучение в химии и материаловедении

В. К. Иванов

ИОНХ РАН, Ленинский пр-кт 31, Москва 119991

van@igic.ras.ru

Микроволновое воздействие на реакционные системы является широко распространенным эффективным подходом к синтезу современных неорганических и гибридных органо-неорганических материалов, в том числе находящихся в высокодисперсном и нанодисперсном состоянии. Данная лекция охватывает широкий круг вопросов, связанных как с теоретическими основами СВЧ-обработки, необходимыми для понимания механизмов взаимодействия СВЧ-излучения с веществом, так и с особенностями ее практической реализации для получения материалов с заданным составом и микроструктурой.

Подробно проанализированы достоинства и недостатки нагрева в микроволновом поле по сравнению с традиционными синтетическими подходами. Рассмотрены особенности микроволновых систем и реакторов различных конструкций (в том числе одномодовых и многомодовых камер, установок для гидротермально-микроволновой обработки).

Особое внимание уделено конкретным примерам СВЧ синтеза различных классов веществ и материалов. Отдельный раздел посвящен результатам работ, выполняющихся в ИОНХ РАН и посвященных получению микро- и нанокристаллических материалов на основе оксидов и гидроксосоединений металлов в условиях гидротермально-микроволновой обработки [1-3]. Показаны перспективы развития синтетических подходов, использующих микроволновое воздействие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01150).

[1] A.D. Yapryntsev, A.E. Baranchikov, L.S. Skogareva, A.E. Goldt, I.P. Stolyarov, O. Ivanova, V. Kozik, V. Ivanov, *CrystEngComm.*, **2015**, *17*, 2667.

[2] A.A. Sadovnikov, A.E. Baranchikov, Y.V. Zubavichus, O.S. Ivanova, V.Y. Murzin, V.V. Kozik, V.K. Ivanov, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2015**, *303*, 36.

[3] E.A. Moskalenko, A.A. Sadovnikov, A.E. Baranchikov, A.E. Goldt, V.V. Kozik, V.K. Ivanov, *Curr. Microwave Chem.*, **2014**, *1*, 81.

Дизайн 3d-4f гетерометаллических комплексов

М. А. Кискин

ИОНХ РАН, Ленинский просп. 31, Москва, 119991

mkiskin@igic.ras.ru

Интерес к 3d-4f гетерометаллическим комплексам вызван возможностью получения соединений с уникальными физико-химическими характеристиками. Высокие значения расщепления в нулевом поле (D) и общего спина основного состояния (S) [1-4] для ионов лантанидов(III) позволяют получать молекулярные магнетики (SSMs) при низкой ядерности комплекса [5], а внедрение высокоспиновых ионов 3d металлов в сочетании с реализацией ферромагнитных обменных взаимодействий между высокоспиновыми ионами металлов (3d и 4f) может способствовать формированию соединений с высокими значениями S . Так же использование металлсодержащих фрагментов (ML_x), так называемых d -блоков, может приводить к усилению эффективности передачи энергии от ароматических фрагментов лигандов L к ионам лантанидов, тем самым увеличивая интенсивность люминесценции ионов 4f металлов [6]. Проявление таких уникальных свойств в 3d-4f соединениях открывают возможности их применения в качестве материалов для устройств хранения информации, лазеров, компонентов тонких люминесцирующих пленок, оптических усилителей, сенсоров, излучающих слоев электролюминесцентных устройств и др.

В докладе будут обсуждены проблемы синтеза гетерометаллических соединений, физико-химические характеристики и перспективы применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-23-00176).

- [1] R. Bagai, G. Christou // *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1011.
- [2] S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson // *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 2127.
- [3] Humphrey L.C. Feltham, Sally Brooker // *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 276, 1.
- [4] J. W. Sharples, D. Collison // *Polyhedron*, 2013, 54, 91.
- [5] V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, F. Tuna, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny // *Dalton Trans.*, 2010, 39, 4747.
- [6] Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, Z.-L. Wang, J. Jin // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2336.

Металл-органические каркасы: материалы для химических сенсоров нового поколения

Д. И. Колоколов,^{а,б}

^аИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

kdi@catalysis.ru

Качественное и количественное определение химического состава газообразных и жидких смесей является краеугольной задачей в практически каждой области человеческой жизнедеятельности: качество воздуха и воды в окружающей экосистеме определяет качество и безопасность жизни и условий труда, а значит, необходимы химические сенсоры способные распознавать даже малые концентрации различных по своей природе отправляющих веществ. Необходимы сенсоры, способные определять следы взрывчатых веществ или просто следить с высокой точностью за изменением влажности воздуха в помещении. На любом объекте химической промышленности необходимы сенсоры для непрерывного (OPERANDO) контроля за составом поступающих в систему реагентов, получаемых продуктов и сигнализации возможных утечек химических веществ.

Несмотря на существование достаточно широкого набора подходов построения таких химических сенсоров для различных задач, создание более универсальных эффективных и доступных сенсоров для многокомпонентных смесей является не решенной проблемой. В качестве подобных сенсоров могут выступать функциональные материалы на основе нового класса веществ – металл-органических каркасов.

Данный доклад посвящен использованию металл-органических каркасов (МОК, пористых координационных полимеров с регулярной кристаллической структурой) в качестве универсальной платформы для создания чувствительных химических сенсоров нового поколения.

В докладе будет представлен краткий обзор основных методов химической детекции, особенностей организации МОК и представлен ряд успешных примеров сенсоров на их основе.

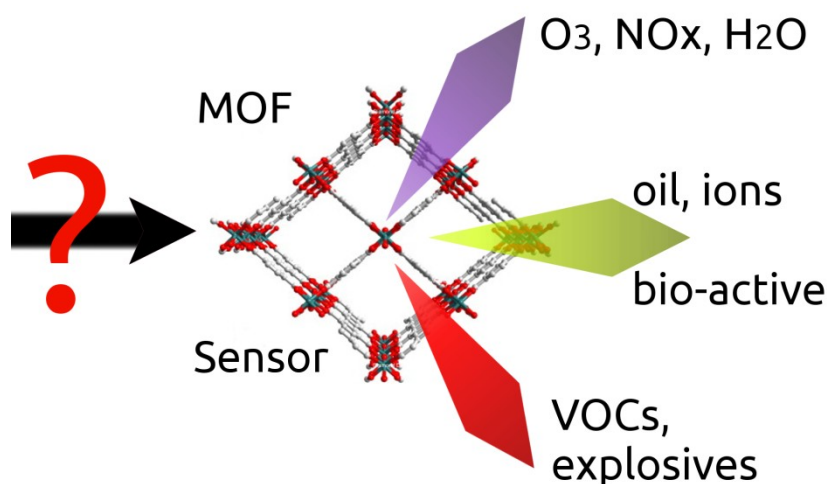


Рис. 1. Металл-органические каркасы как платформа для создания химических сенсоров нового поколения.

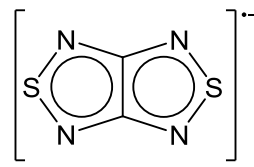
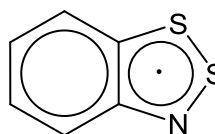
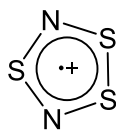
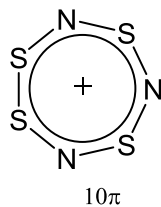
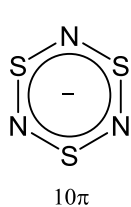
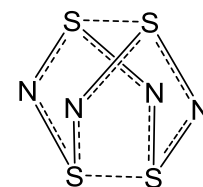
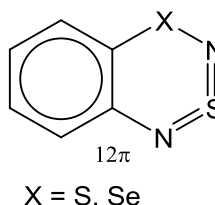
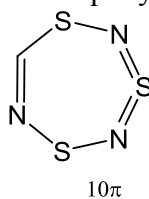
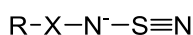
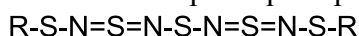
Халькоген-азотные цепи и циклы

А. Ю. Макаров

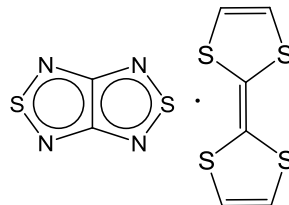
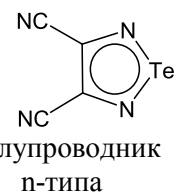
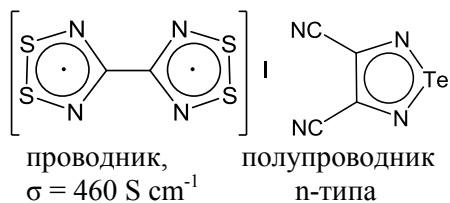
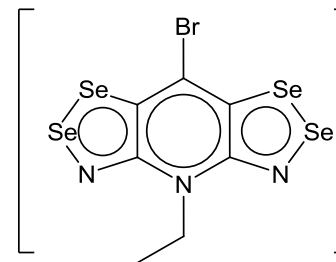
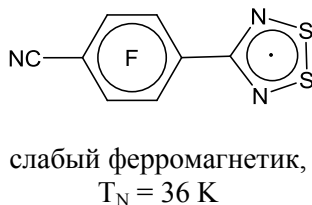
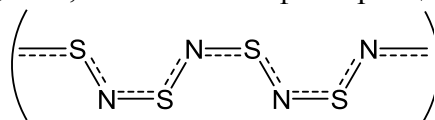
НИОХ СО РАН, пр. Лаврентьева 9, Новосибирск 630090

makarov@nioch.nsc.ru

Химия халькоген-азотных соединений — бурно развивающаяся своеобразная область на стыке неорганической, органической и элементоорганической химии. Среди этих соединений — полисопряженные гетероатомные цепи, ароматические и антиароматические гетероциклы, трехмерные каркасы, ациклические и гетероциклические катионы и анионы, гетероциклические стабильные радикалы и ион-радикалы разнообразного строения. Некоторые примеры приведены на рисунке:



Интерес к халькоген-азотным цепям и циклам обусловлен нетривиальными особенностями их электронной, молекулярной и супрамолекулярной структуры, а также перспективами дизайна и синтеза на их основе магнитных и проводящих материалов. Среди соединений этой группы — единственный аутентичный полимерный металл и сверхпроводник $(SN)_x$, молекулярные проводники и ферромагнетики на основе сера- и селеназотных гетероциклических радикалов и катион-радикалов, а также полупроводники, в том числе с фотопроводимостью:



Реакционная способность халькоген-азотных гетероциклов высока и разнообразна, зачастую непредсказуема. При дальнейшем развитии этой области химии вполне вероятно обнаружение новых реакций, открытие новых структурных типов соединений, разработка новых методов органического, неорганического и элементоорганического синтеза, создание новых молекулярных магнетиков, проводников, полупроводников, фотоэлектрических материалов.

Селективная жидкофазная сорбция органических соединений на пористых координационных полимерах

А. Л. Нуждин

ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
anuzhdin@catalysis.ru

Пористые координационные полимеры (ПКП) - кристаллические твёрдые вещества, имеющие регулярную пористую структуру, которая состоит из катионов металлов или металлических кластеров, соединённых органическими лигандами. Благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как регулярная пористая структура, высокая удельная площадь поверхности, а также наличие функциональных групп и зачастую металлических центров с ненасыщенным координационным окружением ПКП являются перспективными кандидатами для использования в качестве селективных сорбентов [1-4].

Одной из отличительных особенностей ПКП является возможность использования при их синтезе оптически чистых лигандов в качестве исходных соединений, что позволяет получать каркасы с регулярными хиральными центрами, которые могут обладать стереоселективными сорбционными свойствами по отношению к оптическим изомерам различной природы. Учитывая сравнительно невысокую себестоимость и широкие возможности варьирования строения и сорбционных свойств, хиральные ПКП представляют значительный интерес для использования в качестве стереоселективных сорбентов [1-3].

В докладе будет рассмотрено использование пористых координационных полимеров в качестве селективных сорбентов для широкого круга органических соединений. Будут приведены примеры жидкофазных хроматографических разделений, которые были осуществлены с использованием ПКП в качестве стационарной фазы, а также примеры использования ПКП для адсорбционной очистки жидких углеводородов от различных примесей. Кроме того, будет рассмотрено использование хиральных ПКП в качестве стереоселективных сорбентов для хроматографического разделения оптических изомеров. Обсуждаются общие закономерности и типы взаимодействий, ответственные за избирательную сорбцию органических соединений из жидкой фазы на ПКП. Кроме того, будут рассмотрены перспективы практического использования ПКП и материалов на их основе в качестве селективных (стереоселективных) сорбентов органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31124).

[1] Li J.-R., Sculley J. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112, P. 869.

[2] Cychosz K. A., Ahmad R. et al. // Chem. Sci. 2010. V. 1, P. 293.

[3] Van de Voorde B., Bueken B. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43, P. 5766.

[4] Khan N. A., Hasan Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2013. V. 244-245, P. 444.

Химия карбоксилатных комплексов

А. А. Сидоров

ИОНХ, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991

sidorov@igic.ras.ru

Огромное разнообразие молекул, которые имеют одну или несколько карбоксильных групп, делает необходимым внести разумные ограничения в то, что следует называть химией карбоксилатных комплексов. С другой стороны именно возможность существования разнообразия заместителей, связанных с карбоксильной группой позволяет отметить новые пути развития химии этого класса координационных соединений.

В наиболее «чистом» виде свойства карбоксилатных комплексов можно охарактеризовать на примере комплексов с анионами монокарбоновых кислот. И даже при этом будет необходимо ограничиться какими-то определенными металлоцентрами, формирующими карбоксилатные комплексы, чтобы в рамках этого круга показать роль природы заместителя в карбоксилатном анионе, роль нейтральных лигандов и других факторов, важных для понимания химии этих координационных соединений. Достаточно часто в составе координационного соединения кроме карбоксилатных анионов могут присутствовать анионы другой природы. Некоторые из таких соединений, хотя и могут формально тоже рассматриваться как карбоксилатные комплексы, с точки зрения понимания химии этих соединений малоинтересны. Но существует и ряд лигандов, не являющихся карбоксилатными, которые, однако, могут формировать структуры аналогичного строения.

Даже при самом жестком ограничении круга соединений, на пример которого может быть предпринята попытка охарактеризовать химию карбоксилатных комплексов в целом, могут быть различные подходы, некоторые из которых можно признать вполне логичными и рациональными, некоторые же малопригодными для такой задачи.

Эти и другие вопросы будут рассмотрены на примере конкретных результатов работ по синтезу и исследованию химии карбоксилатных комплексов переходных металлов в ИОНХ РАН. Эти работы в основном связаны с синтезом и исследованием комплексов 3d-элементов в степени окисления +2, которые могут быть моноядерными или полиядерными, гомометаллическими или гетерометаллическими, в которых сочетаются атомы 3d-элементов или атомы 3d-элементов и металлов другой природы. Рассмотрены примеры образования комплексов с различными анионами монокарбоновых и дикарбоновых кислот, и комплексов с анионными лигандами другой природы.

Будет сделана попытка охарактеризовать перспективные направления развития химии карбоксилатных комплексов.

Люминесцентные комплексы переходных металлов, новые идеи в синтезе и практическом применении

С. П. Туник

Институт Химии СПбГУ, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург 198504
s.tunik@spbu.ru

Координационная химия переходных металлов предоставляет уникальные возможности в дизайне новых структурных типов этого класса химических соединений путем использования неисчерпаемого разнообразия органических лигандов, особенно полидентатных, вариаций в природе координирующих металлоцентров и создания полиядерных комплексов за счет образования связей металл-металл самых разнообразных типов. Обнаруженные совсем недавно относительно слабые металлофильные взаимодействия между d^{10} ионами металлов подгруппы меди, как оказываются, могут играть ключевую роль в синтезе супрамолекулярных полиядерных структур, которые проявляют уникальные фотофизические свойства, такие как близкий к 100% квантовый выход фотоэмиссии, двухквантовое поглощение в области прозрачности биологических тканей, термо-, вапо- и сольватохромное поведение. Эти уникальные особенности нового класса металлорганических полиядерных комплексов открывают широкие возможности их использования в таких областях современных технологий как создание высокоэффективных OLED излучателей, разработка сенсорных устройств на принципах SERS и *stimuli responsive* молекулярных эмиттеров, а также в применении этих координационных соединений в люминесцентном биоимиджинге.

В лекции будут представлены:

- основные идеи синтеза супрамолекулярных люминесцентных комплексов металлов подгруппы меди, основанные на рациональном выборе полидентатных фосфиновых и алкинильных лигандов, играющих роль темплатов в самосборке конечных комплексов,
- методы направленного воздействия на их фотофизические характеристики и способы их функционализации для направленного практического использования, базирующиеся на анализе электронной структуры этих соединений,
- способы синтеза гибридных Au–Ag/C наноструктур, перспективных для применения в аналитике, с использованием гетерометаллических Au-Ag супрамолекулярных комплексов,
- примеры получения активных фаз OLED устройств,
- возможные направления использования новых триплетных люминофоров на основе комплексов переходных металлов в биоимиджинге.

Описанные в лекции исследования выполнены при финансовой поддержке исследовательского гранта СПбГУ 0.37.169.2014) и РФФИ (проекты 13-04-40343-Н, 13-03-00970, 14-03-32077 и 13-03-1241). Автор выражает особую благодарность профессору университета Восточной Финляндии И. Кошевому, моему постоянному соавтору и активному участнику большинства представленных в лекции исследований.

Электрофизические свойства функциональных композитных материалов

Н. Ф. Уваров^{а,б,в}

^аИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск 630128

^бНГТУ, просп. К. Маркса 20, Новосибирск 630073

^вНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

uvarov@solid.nsc.ru

Композиционные материалы широко используются на практике. Одной из наиболее важных областей практического применения композитов является электрохимическая энергетика, где широко используются композитные электродные материалы и электролиты. Эффективность работы электрохимических устройств во многих случаях определяется электрофизическими и электрохимическими свойствами используемых материалов. Поэтому количественный расчет или оценка электрофизических свойств композитных материалов представляет важную и актуальную задачу.

В докладе представлен обзор известных методов расчета проводимости и емкости композитных материалов. Показано, что наряду с концентрацией и характеристиками исходных компонентов, наиболее существенным фактором, оказывающим влияние на свойства композитов, является его морфология. В свою очередь, морфология композита определяется как концентрациями компонентов, так и термодинамическими и кинетическими параметрами взаимодействия между компонентами, которое происходит на межфазных поверхностях (интерфейсах).

Для количественного расчета электрофизических свойств композитов различной морфологии можно использовать как частные уравнения, полученные в рамках модели эффективной среды или перколяционной теории [1], так и обобщенное уравнение смешения [2, 3], которое объединяет преимущества указанных выше подходов.

Приведены примеры расчета электрофизических свойств композиционных материалов типа «металл-диэлектрик», «ионный проводник-диэлектрик» и «металл - ионный проводник» с различной морфологией. Рассмотрены различные типы композиционных материалов: композиты с внедренными наночастицами диэлектрической фазы, системы типа «ядро-оболочка» и мезопористые системы. Особое внимание уделено композиционным твердым электролитам – системам, ионная проводимость которых осуществляется вдоль границ раздела фаз. Проводимость таких систем проходит через максимум при увеличении концентрации гетерогенной добавки и также может быть рассчитана в рамках обобщенного уравнения смешения. В этих системах, наряду с ростом проводимости, наблюдается и необычная концентрационная зависимость емкости, на которой присутствуют два максимума, соответствующие двум порогам перколяционным переходам: «исходный ионный проводник» \leftrightarrow «композит» и «композит \leftrightarrow диэлектрическая фаза». Эти закономерности также можно описать в рамках обобщенного подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00510).

[1] G. Banhegyi, *Colloid. Polymer Sci.*, **1986**, 264, 1030.

[2] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1990**, 73, 2187.

[3] N.F. Uvarov, *Solid State Ionics*, **2000**, 136-138, 1267

[4] Н.Ф. Уваров, *Композиционные твердые электролиты*, Изд. СО РАН, Новосибирск, **2008**, 258 с.

Ионная проводимость перхлората лития в металл-органическом полимере Cr-MIL-101

А. С. Улихин^{а,с}, Н. Ф. Уваров^{а,б,с}, К. А. Коваленко^б, Д. Н. Дыбцев^б, В. П. Федин^{б,в}

^аИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Novosibirsk 630128

^бИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090,

^вНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^сНГТУ пр. пр-т К.Маркса, 20630073

a.ulihin@gmail.com

Металл-органические полимеры представляют собой новые перспективные материалы, характеризующиеся кристалличностью и высокой пористостью. Ранее Пономарева и др. показала, что данные соединения могут быть использованы как мезопористые матрицы в протон-проводящих композитных твердых электролитах на основе CsHSO₄[1]. В данной работе представлены результаты исследования проводимости композиционных твердых электролитов, полученных введением перхлората лития в поры металл-органической полимерной матрицы Cr-MIL-101.

Показано, что перхлорат лития проникает в поры Cr-MIL-101, образуя при этом нанокompозит. Зависимость проводимости от концентрации металл-органической полимерной матрицы проходит через максимум, находящийся вблизи 6 мольных процентов, и достигает значения 10⁻³ См/см при 430К (рис. 1).

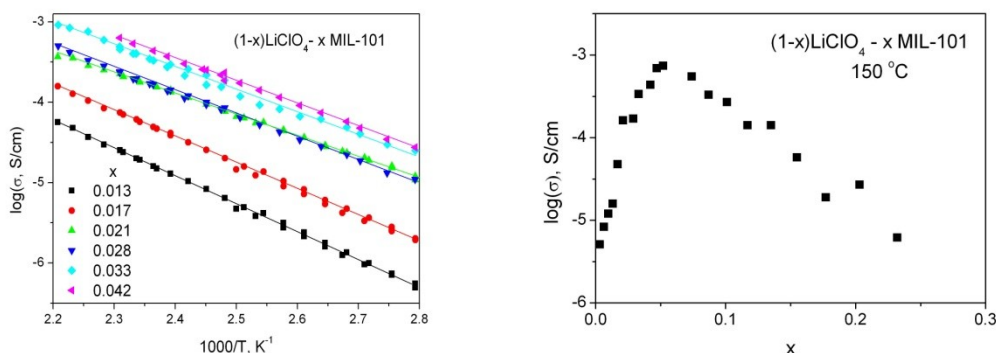


Рис. 1. Температурная (слева) и концентрационная (справа) зависимости проводимости нанокompозита (1-x)LiClO₄-xMIL-101.

Для интерпретации полученных результатов была использована модель нанокompозита, в которой литиевая соль равномерно покрывает поверхность пор Cr-MIL-101. В соответствии с данной моделью увеличением концентрации перхлората лития толщина слоя соли уменьшается до одного уровня слоя. Более детально информация по транспортным свойствам и морфологии нанокompозитов будет представлена в докладе.

[1] I. V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, E.S. Shutova, V.P. Fedin, Solid State Ionics 225 (2012) 420.

ЭПР в исследовании термо- и фоточувствительных молекулярных материалов

М. В. Федин ^{а,б}

^аМТЦ СО РАН, ул. Институтская 3а, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

mfedin@tomo.nsc.ru

Молекулярные материалы, изменяющие свои свойства под влиянием внешних воздействий (температуры, света, давления и др.), привлекают огромный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и ввиду потенциальных приложений в качестве различных сенсоров, элементарных ячеек хранения и обработки информации, и т.д. В данном докладе обсуждается два перспективных типа таких соединений – молекулярные магнетики

и металл-органические каркасы. Наличие магнитоактивных центров (ионов переходных металлов и/или стабильных органических радикалов) позволяет применять метод Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) для исследования магнитных и структурных свойств обоих типов соединений. При этом в ряде случаев ЭПР позволяет получать ключевую информацию, недоступную другим методикам.

Молекулярные магнетики семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на основе комплексов меди с нитроксильными радикалами представляют собой необычный тип материалов, претерпевающих магнитно-структурные аномалии под воздействием температуры, фотооблучения, давления [1]. Приводится обзор разработанных подходов к изучению данных соединений методами ЭПР, иллюстрируются основные закономерности процессов термо/фотопереключения, анализируются свойства фотоиндуцированных состояний.

Второй тип исследуемых соединений представляет собой гибкие металл-органические каркасы, изменяющие свою структуру под воздействием температуры или сорбции гостевых молекул. На примере каркаса MIL-53(Al) с адсорбированными зондовыми молекулами нитроксильных радикалов демонстрируется высокая чувствительность и информативность ЭПР при изучении «дышащих» свойств и взаимодействий «гость-хозяин» в таких системах [2]. Обсуждаются дальнейшие перспективы исследований аналогичных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00224) и Совета по Грантам при Президенте РФ (МД-276.2014.3).

[1] M. V. Fedin, S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290, 341.

[2] A. M. Sheveleva, D. I. Kolokolov, A. A. Gabrienko, A. G. Stepanov, S. A. Gromilov, I. K. Shundrina, R. Z. Sagdeev, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 20.

Металл-органические каркасы: перспективы использования в гетерогенном окислительном катализе

О. А. Холдеева

ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

khold@catalysis.ru

Металл-органические каркасы (МОК; в англоязычной литературе – Metal-organic frameworks (MOFs)) – новый класс функциональных материалов, обладающих уникальной комбинацией свойств (гибридная природа, открытые кристаллические структуры, необычайно высокие удельные поверхности и объемы пор, а также высокое содержание унифицированных и доступных металлоцентров), делающей эти материалы чрезвычайно привлекательными для использования их в катализе [1]. Недостаточно высокая термостабильность (обычно <350°C на воздухе) является препятствием для применения МОК в газофазном катализе, однако позволяет их использовать в качестве гетерогенных катализаторов в жидкофазных процессах, которые, как правило, проводят в значительно более мягких условиях. Данная лекция посвящена критической оценке потенциала МОК как гетерогенных катализаторов жидкофазных процессов селективного окисления. Будет рассмотрено влияние состава и структуры МОК, а также полученных на их основе композитных материалов, на их каталитические свойства – активность, селективность и продуктивность – в процессах окисления органических соединений разных классов (алканов, алкенов, ароматики и др.) и проведено сравнение с другими типами катализаторов (цеолитами, алюминофосфатами, мезопористыми металл-силикатами). Будут также обсуждаться особенности адсорбции органических соединений на МОК и их взаимосвязь с каталитическими свойствами. Особое внимание будет уделено вопросам устойчивости МОК в условиях реального катализа, причинам их деактивации и методам регенерации.

[1] K. Hwang, G. Férey, U.-H. Lee, J.-S. Chang, in: *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis*, M.G. Clerici, O.A. Kholdeeva (Eds.), Wiley, Hoboken, New Jersey, 2013; Ch. 8.

Электрохимические реакции металлокомплексов — от молекул к функциональным материалам

Д. Г. Яхваров

*ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской Академии наук,
Казанский федеральный университет*

E-mail: yakhvar@iopc.ru

Применение электрохимических методов в современной химии становится все более и более популярным в течение последних лет. Основное внимание уделяется созданию новых энергосберегающих и экологически безопасных технологий получения практически значимых и востребованных химических соединений и новых материалов на их основе. В этом плане сочетание синтетических электрохимических методов и координационной химии является актуальным, так как это позволяет получать новые типы каталитических систем и осуществлять химические процессы, которые, в ряде случаев, недоступны при использовании обычных классических методов синтеза. Мягкие условия процесса, одностадийность, циклическая регенерация катализатора и использование недорогого и самого удобного вида энергии (электричества) являются основными достоинствами электрохимических методов.

В настоящей лекции рассматриваются недавно разработанные при использовании электрохимических методов процессы генерирования активных катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена на основе никельорганических сигма-комплексов [1], получение фосфорорганических соединений из элементного (белого) фосфора [2], включая электрохимическую активацию инертных полифосфорных интермедиатов [3] и деметаллирование фосфорсодержащих продуктов, полученных на основе высокорекреационноспособных фосфиниденовых интермедиатов [4]. Кроме этого, особое внимание будет уделено процессам электрохимического генерирования новых, ранее считавшихся нестабильными, соединений, таких как фосфиноксид H_3PO [5] и разработке методов получения магнитоактивных соединений с электрохимически переключаемым спиновым состоянием металла в молекуле [6].

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-01122) и РФФИ (проект № 15-43-02667).

- [1] Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 4574.
- [2] Yakhvarov D.G., Gorbachuk E.V., Sinyashin O.G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 4709.
- [3] Yakhvarov D., Barbaro P., Gonsalvi L., Mañas S., Midollini S., Orlandini A., Peruzzini M., Sinyashin O., Zanobini F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 4182.
- [4] Yakhvarov D.G., Budnikova Yu.H., Tran Huy N.H., Ricard L., Mathey F. // *Organometallics*. 2004. V. 23. P. 1961.
- [5] Yakhvarov D., Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M., Schipper W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 5370.
- [6] Yakhvarov D., Trofimova E., Sinyashin O., Kataeva O., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Petr A., Krupskaya Yu., Kataev V., Klingeler R., Büchner B. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 4553.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Полиоксокомплексы Nb и Ta – новые горизонты

П. А. Абрамов^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

abramov@niic.nsc.ru

Химия полиядерных оксокомплексов переходных металлов (полиоксометаллатов, ПОМ) является одной из важнейших частей современной химической науки. Среди всего многообразия ПОМ существует группа объектов, которые лишь в последнее время стали привлекать внимание исследователей, долго оставаясь в тени из-за своей малой изученности и труднодоступности. Это полиядерные оксокомплексы металлов 5 группы – ниобия и тантала. Основываясь на аналогии с хорошо изученными ПОМ металлов 6 группы, можно ожидать, что полиониобаты и политанталаты будут также склонны к образованию реакционноспособных дефектных (лакунарных) структур, которые можно использовать для ионов переходных металлов, включая различные металлоорганические фрагменты с образованием гетерополисоединений. Эти многообещающие аспекты химии ПОМ металлов 5 группы остаются малоизученными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-00645.

Трис(гидроксиметил)фосфин: гомо- и гетеролигандные комплексы переходных металлов

Я. С. Фоменко^{a,b}, А. Л. Гущин^{a,b}, П. А. Абрамов^{a,b}, М. Н. Соколов^{a,b}, А. В. Анюшин^{a,b}

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

anjushin@niic.nsc.ru

Кластерные и полиядерные комплексные соединения являются важными классами неорганических соединений. Наличие флуоресцентных, окислительно-восстановительных и других свойств позволяет найти применение подобным соединениям в различных областях прикладной деятельности. Однако низкая растворимость полиядерных комплексов в водных средах является одной из серьезных проблем для практического применения последних. Это во многом связано с тем, что в большинстве случаев полиядерные комплексы координированы гидрофобными органическими лигандами, например, такими как полипиридины, обладающие электрохимической активностью. Целью работы являлся поиск путей синтеза новых халькогенидных кластерных и полиядерных соединений металлов 6-10 групп: гомо- и гетеролигандных комплексов с ТНР и полипиридинами.

Разработана методика синтеза полиядерного галогенидного комплекса с ТНР, содержащего кластерный фрагмент $\{Re_3Br_9\}$ (рис. 1). Данное соединение является первым примером галогенидного кластера переходного металла с ТНР, а также первым примером конденсации ТНР в галогенидном кластере с образованием бидентатного лиганда $(HOCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2$. Также получены гетеролигандные комплексы на основе кластерных ядер $\{M_3S_4\}$ с ТНР.

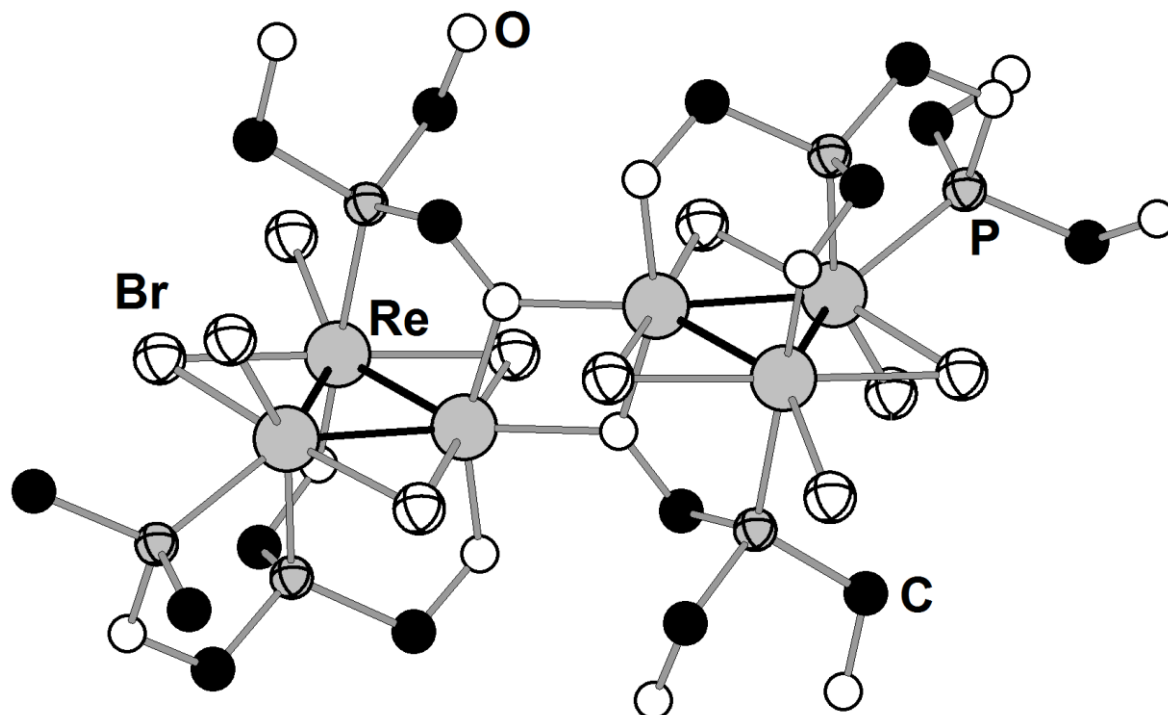


Рис. 1. Кристаллическая структура $[Re_3Br_5(P(CH_2OH)_3)((HOCH_2)_2PCH_2OP(CH_2OH)_2)]$

Автор благодарит Н. Б. Компанькова и зав. лабораторией д.х.н., чл.-к. В.П. Федина. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-31080).

Полиядерные архитектуры на основе фрагмента, образованного оксованадием(IV) и двумя хелатно связанными анионами замещенной малоновой кислоты

Е. С. Бажина, И. С. Евстифеев, Г. Г. Александров, М. А. Кискин,
А. А. Сидоров, И. Л. Еременко

ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991
evgenia-VO@mail.ru

В работе показано, что использование анионов замещенной малоновой кислоты в синтезе полиядерных гетерометаллических соединений с атомами V^{IV} дает возможность формирования как полимерных, так и островных соединений. При этом варьирование заместителя в малонатном анионе, природы гетерометалла и условий реакции позволяет управлять размерностью координационных полимеров и структурой образующихся соединений.

Реакции $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ с замещенными малонатами щелочноземельных металлов ML ($M = Ba, Sr, Ca$; $L = cpdc^{2-}, Me_2mal^{2-}, cbdc^{2-}, Bumal^{2-}$) в мольном соотношении 1:2 в водном растворе приводят к образованию соединений типа $[M_x(VO)_x(L)_{2x}(H_2O)_y]_n$ (где $x = 1-3$, $y = 1-13$). В кристаллическом состоянии соединения представляют собой координационные полимеры с размерностью от 1D до 3D, построенные на основе «бисхелатного фрагмента» – моноядерного дианиона $[VOL_2(H_2O)]^{2-}$ или $[VOL_2]^{2-}$, в котором атом ванадия(IV) хелатно координирует два аниона дикарбоновой кислоты (L). Исключением является пример комплекса $\{Sr(H_2O)_8[VO(Me_2mal)_2]\}_n$, где все дианионы диметилмалоновой кислоты проявляют только мостиковую функцию и формируют слоистую структуру полимера. В ряду синтезированных соединений при варьировании аниона кислоты и природы s -элемента с увеличением размера заместителя в малонатном анионе и уменьшением радиуса катиона ЩЗЭ размерность и плотность упаковки карбоксилатных комплексов уменьшается.

При переходе к щелочным металлам (K, Na, Li) эта закономерность сохраняется. Однако в случае карбоксилатов $Li-V^{IV}$ нами был зафиксирован необычный эффект понижения размерности – переход ионных систем к молекулярным комплексам $[Li_4(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_8] \cdot H_2O$ и $[(H_3O)Li_3(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_8] \cdot EtOH$. Кроме того, проведение синтеза $Li-V^{IV}$ диметилмалоната не в воде, а в этаноле приводит к понижению размерности полимерной структуры от 3D до 2D, а взаимодействие 3D-полимера $[K_4(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_4]_n$ с $Mg(NO_3)_2$ – к частичному замещению атомов K на Mg и формированию соединения $[KMg_{0.5}(VO)(cbdc)_2(H_2O)_8]_n$ с 1D-полимерной структурой.

При замещении атомов ЩЗЭ в малонатах $[Ba_x(VO)_x(L)_{2x}(H_2O)_y]_n$ атомами d -элементов формируются схожие по строению 1D-полимерные цепочки $\{[M^{II}(VO)L_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ ($L = Me_2mal^{2-}, Bumal^{2-}$; $M^{II} = Mn, Co, Cd$) и $\{[M^{II}(VO)(cbdc)_2(EtOH)_2(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni$). При синтезе карбоксилатов $V^{IV}-Zn^{II}$ было установлено, что в системе с $cbdc^{2-}$ происходит понижение размерности с образованием биядерного молекулярного комплекса $[Zn(VO)(cbdc)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$, а в системах с Me_2mal^{2-} и $Bumal^{2-}$ кристаллизуются только гомометаллические полимерные комплексы цинка $[ZnL_2(H_2O)]_n$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-12430, 13-03-00682, 14-03-01116, 14-03-31292), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3).

Синтез, строение и свойства пористых координационных полимеров на основе гетероциклических мостиковых лигандах

В. А. Болотов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
bolotov_vsevolod@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры построены из катионов или кластеров металлов соединенных между собой органическими лигандами в регулярную 1-, 2- или 3-х мерные кристаллические структуры. Широкий интерес к таким структурам вызван необычайно богатыми возможностями дизайна геометрии, химической функционализации каркаса МОК и пустот, высокой удельной площадью поверхности и связанную с этим высокую сорбционную способность к различным газам. Особенно богатой в этих отношениях является химия цинксодержащих каркасов.

В данной работе была получена серия пористых, цинксодержащих и изоретикулярных координационных полимеров на основе тиофендикарбонксилата и бидентантного азотсодержащего лигандов. Полученные координационные полимеры были исследованы и представлены анализами: РСА, РФА, ТГА и СНН. Исследование сорбционных свойств указывает на наличие большой ($1800\text{ м}^2/\text{г}$) удельной площади поверхности данных каркасов. Кроме того, поверхность полученных пористых каркасов декорирована атомами серы тиофендикарбонксилатных групп, что задает определенный потенциал для исследования этих материалов на наличие сродства к ионам тяжелых металлов и предпочтительной сорбции некоторых промышленно – важных газов. У полученных пористых каркасов также наблюдается необычайно высокая (одно из рекордных значений) сорбционная емкость по отношению к диоксиду углерода (при давлении 1 атм. и температуре 273 К).

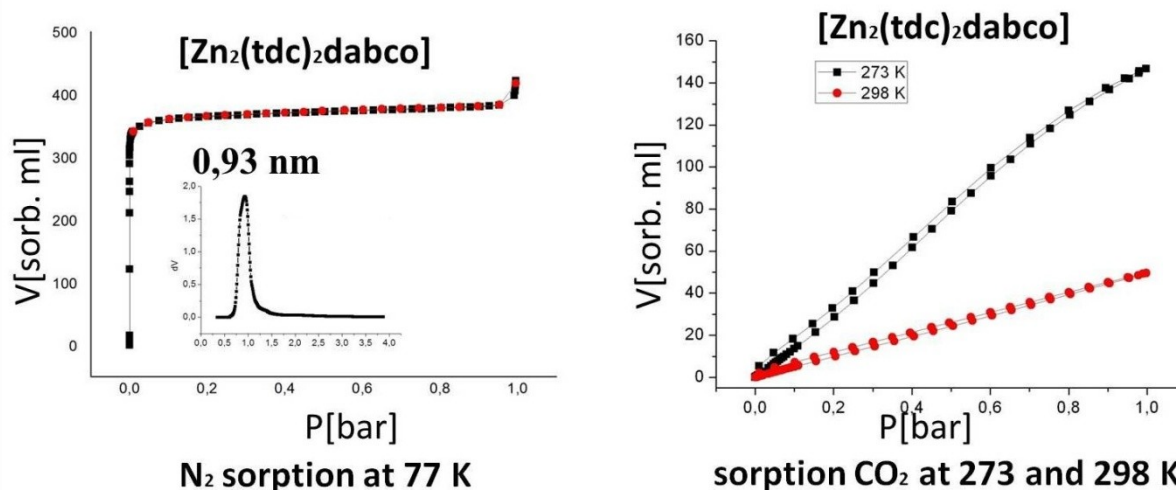


Рис. 1. Распределение пор по размерам и изотерма сорбции азота при 77К (слева) и изотерма сорбции диоксида углерода (справа)

Эта работа поддерживается грантом Правительства Российской Федерации (GN 14.Z50.31.0006, ведущий ученый М. Шредер).

Магнитные и фотолюминесцентные свойства дитиофосфинатных и дитиокарбаматных комплексов лантанидов

Ю. А. Брылева^а, М. И. Рахманова^а, А. С. Купряков^б, А. С. Богомяков^в

^аИХХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

^бИХКГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090

^вМТЦ СО РАН, ул. Институтская, 3а, Новосибирск, 630090

tapzu_bryleva@mail.ru

Комплексы лантанидов (Ln) вызывают большой интерес, т.к. они обладают рядом интересных функциональных свойств. Эти соединения относятся к числу перспективных материалов для создания люминесцентных устройств [1]. Некоторые комплексы Ln проявляют свойства молекулярных магнитов, что интересно для получения новых магнитных материалов [2]. В отличие от комплексов Ln с N- и O-содержащими лигандами, данные о люминесцентных и магнитных свойствах комплексов Ln с S-донорными лигандами весьма малочисленны.

Исследованы магнитные свойства комплексов $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (Ln = Sm, Tb, Dy, Tm), полученных по методикам [3, 4]. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в интервале температур 2–300 К характерны для парамагнитных комплексов ионов Ln^{3+} (рис. 1). Анализ зависимостей намагниченности (σ) от напряженности внешнего магнитного поля (H) при 2 К для $[\text{Ln}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2(\text{NO}_3)]$ (Ln = Tb, Dy, Tm) показал, что эти комплексы переходят в магнитно-упорядоченное состояние при 2 К (рис. 2). Комплексы обладают фотолюми-

несценцией в твердой фазе при 300 К. Квантовые выходы люминесценции комплексов равны: 6.5 % (Sm), 33.4 % (Tb), 5.9 % (Dy), ~0 % (Tm).

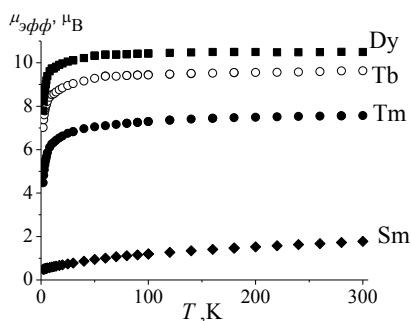


Рис. 1.

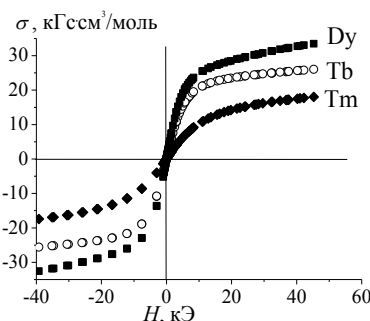


Рис. 2.

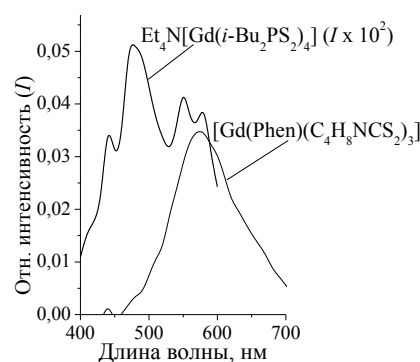


Рис. 3.

Синтезированы новые комплексы $(\text{Kat})[\text{GdA}_4]$ и $[\text{Gd}(\text{Phen})\text{A}_3]$ ($\text{A} = i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$; $\text{Kat} = \text{NH}_4^+$, Et_4N^+). По данным РСА кристаллическая структура соединения $[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3] \cdot \text{MeCN}$ состоит из молекул одноядерного комплекса $[\text{Gd}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3]$ и молекул MeCN. Координационный полиэдр N_2S_6 атома Gd – искаженная антипризма. Комплексы обладают фосфоресценцией в области 450–650 нм в твердой фазе при 77 К. Из спектров фосфоресценции соединений $\text{Et}_4\text{N}[\text{Gd}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ и $[\text{Gd}(\text{Phen})(\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2)_3]$ (рис. 3) определены величины энергий триплетных уровней лигандов $\text{C}_4\text{H}_8\text{NCS}_2^-$ и $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$, равные 18900 и 22520 см^{-1} соответственно.

[1] Katkova M. A., Vochkarev M. N. // Dalton Trans. 2010. V. 39, № 29. P. 6599.

[2] Конник О.В., Шульгин В.Ф., Бекирова З.З. и др. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 2. С. 1481.

[3] Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А. и др. // Коорд. химия. 2012. Т. 38, № 11. С. 755.

[4] Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39, № 10. С. 628.

Комплексы иодида меди(I) с производными 2-аминопиридина: синтез, строение и люминесцентные свойства

К. А. Виноградова^а, М. И. Рахманова^а, В. П. Кривопапов^б, Е. Б. Николаенкова^б,
Н. В. Первухина^а, Д. Ю. Наумов^а, М. Б. Бушуев^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090

^бНИОХ СО РАН пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090

vinogradova@niic.nsc.ru

Важным направлением координационной химии является синтез и исследование люминесцирующих комплексов Cu(I). Комплексы иодида меди(I) являются наиболее интересными среди комплексов одновалентной меди. Это связано с их склонностью к формированию многоядерных структур – ромбоидных димеров, кубанов, открытых кубанов, лестничных и других полимерных структур. Как правило, для кластерных структур, помимо механизмов перехода в возбуждённое состояние с переносом заряда металл-лиганд, характерны механизмы, связанные с металл-центрированными переходами и с внутривкластерным переносом заряда. В этой работе для синтеза люминесцирующих комплексов меди(I) были использованы производные 2-аминопиридина (схема 1 и 2). Несмотря на то, что это достаточно простые и доступные соединения, комплексы Cu(I) с данными лигандами не изучались. Выбор пиридинового остова связан также и с тем, что этот остов является природным флуорофором. Кроме того, использование монодентаных лигандов небольших размеров может позволить иодиду меди(I) построить разно-образные многоядерные структуры.

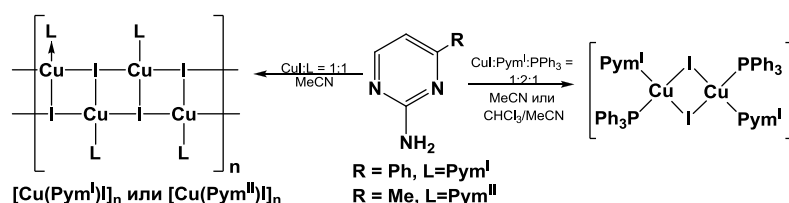


Схема 1. Синтез комплексов иодида меди(I) с Pym^I и Pym^{II}

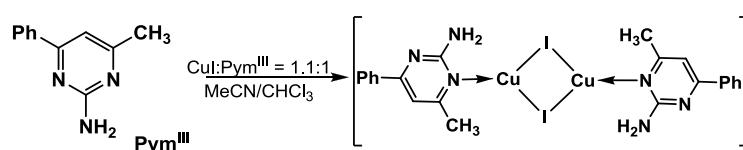


Схема 2. Синтез комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_2\text{I}_2]$

Таблица 1. Квантовые выходы и максимумы эмиссии комплексов Cu(I) и лигандов

соединение	ϕ , %	λ_{max} , нм
$[\text{Cu}(\text{Pym}^{\text{I}})]_n$	0.55	515
$[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{I}})_2(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]_n$	43.2	520
$[\text{Cu}(\text{Pym}^{\text{II}})]_n$	1.54	440, 468, 500
$[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_2\text{I}_2]$	10.5	488
Pym ^I	0.48	414

Pym^{II}	4.50	452
Pym^{III}	4.65	375

Комплексы $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_n$ ($\text{L} = \text{Pym}^{\text{I}}, \text{Pym}^{\text{II}}$) получены по реакции CuI и L при мольном соотношении $\text{Cu}:\text{L} = 1:1$ в MeCN (схема 1). Комплексы имеют схожее лестничное полимерное строение. При проведении аналогичной реакции между CuI и Pym^{III} был выделен двухъядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_2\text{I}_2]$. Комплексы $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_n$ ($\text{L} = \text{Pym}^{\text{I}}, \text{Pym}^{\text{II}}$) обладают сравнительно невысокими квантовыми выходами люминесценции (Табл. 1). С целью получения более эффективных люминофоров мы попробовали синтезировать разнолигандные комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ с Pym^{I} и с координированным PPh_3 . Реакция между CuI , Pym^{I} и PPh_3 в MeCN приводит к получению двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{I}})_2(\text{PPh}_3)\text{I}_2]$.

Полученные комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра, комплекс $[\text{CuPym}^{\text{II}}\text{I}]_n$ демонстрирует голубое свечение, остальные комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ – зелёное (Табл. 1). Самые большие квантовые выходы найдены для двухъядерных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{I}})_2(\text{PPh}_3)\text{I}_2]$ (43.2 %) и $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_2\text{I}_2]$ (10.5 %). При понижении температуры до 80 К у всех соединений наблюдается рост интенсивности люминесценции. Наибольший рост эмиссии обнаружен для полимерных комплексов $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_n$ ($\text{L} = \text{Pym}^{\text{I}}, \text{Pym}^{\text{II}}$) – в 14 и 11 раз, соответственно.

Получение наночастиц гидроксида никеля в порах углеродной матрицы с целью создания наноструктурированных композитов

А. Н. Воропай¹, В. М. Пугачев², В. Г. Додонов², А. В. Самаров¹, Ю. А. Захаров^{2,1}

¹ ИУХМ СО РАН, пр. Советский, 18, Кемерово, 650000

² КемГУ, ул. Красная, 6, Кемерово, 650043

aleksvorop@mail.ru

Получение наноструктурированных композитов (НК) чистых, регулярно построенных, с заданными функциональными свойствами, морфологией, составом – достаточно сложный процесс и одновременно – актуальная научная и практикоориентированная задача. Настоящая работа является одной из первых, приближающих к решению задачи на примере формирования НК на основе высокопористых углеродных матриц с высокой удельной поверхностью (до 2500 м²/г) и высоким удельным объемом пор (до 3.6 см³/г), разработанных в ИУХМ СО РАН.

Методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, сканирующей электронной микроскопии были определены морфология, полученных НК и форморазмерные характеристики наполняющих частиц. Показано, что гидроксид никеля покрывает поверхность углеродной матрицы в виде уплощенных кристаллитов анизометричность которых на 10-15 % выше, чем для гидроксида, полученного «свободно» в растворе (без матрицы) в тех же условиях. Также кристаллиты, сформированные на матрице в среднем на 30-40 % меньше, чем кристаллиты, сформированные «свободно», что вероятнее всего связано с наложенным пространственным ограничением транспорта продуктов к поверхности растущего кристалла, осажденного на поверхности матрицы.

Рассматриваются перспективы использования полученных НК в качестве материалов электродов ионисторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ госзадание № 2014/64, Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор 566ГУ1/2013) и с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

Карбоксилатные комплексы кадмия. Перспективы синтеза новых гомо- и гетерометаллических соединений

Н. В. Гоголева, М. А. Шмелев, М. А. Кискин, Ж. В. Доброхотова, Г. Г. Александров,
А. А. Сидоров, И. Л. Еременко

ИОНХ РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991
gogolevanv@inbox.ru

В изучение химии карбоксилатов кадмия можно выделить две важные задачи – с одной стороны, исследование комплексов кадмия, перспективных для решения научных и прикладных задач. С другой – сопоставление их строения и свойств с соединениями 3d-элементов в степени окисления +2. Использование Cd может позволить решить задачи, осуществление которых для соединений 3d-элементов затруднительно. Например, в гетерометаллических соединениях, сочетающих атомы Cd и 3d-элементов, по данным РСА металлоцентры легко различимы.

Показано, что Cd в присутствии N-донорных нехелатирующих лигандов способен формировать моно- и биядерные комплексы с анионами триметилксусной кислоты (Hpriv), причем в зависимости от геометрии лиганда образуются изомеры с различными типами координации анионов кислоты, строение которых нетипично для 3d-элементов.

Сочетание Cd с катионами лития приводит к выделению комплексов со строением, аналогичным охарактеризованным ранее комплексам d-металлов. В случае же щелочноземельных элементов, молекулярные комплексы которых с катионами d-металлов получить затруднительно, для Cd был получен целый ряд соединений. Причем в случае Ca и Sr (M) строение комплексов типично и для соединений 3d-металлов $[Cd_2M(priv)_6L_2]$, а для магния получено соединение $[Cd_2M(priv)_6(H_2O)L_2]$ с координированной к Mg молекулой воды.

Молекулы EtOH способны конкурировать с молекулами нехелатирующего N-донорного лиганда, входя в координационную сферу Cd. При взаимодействии нитратов кадмия и европия с калиевой солью 3,5-дитретбутилбензойной кислоты (Kbzo) в присутствии 2,4-лутидина (Lut) в зависимости от количества N-донорного лиганда кристаллизуется трехъядерный комплекс с аксиальными молекулами EtOH $[Cd_2Eu(bzo)_7(EtOH)_3(H_2O)] \cdot 3(EtOH)$ или Lut. Потенциально большее КЧ кадмия позволяет входить в координационную сферу не одной, как в случае 3d-металлов, а двум молекулам Lut, что определяет возможность получения координационных полимеров большей размерности при введении мостиковых лигандов.

Выделенные соединения охарактеризованы по данным РСА, СНН, ИК-спектроскопии. Для ряда соединений выполнено исследование фотолюминесценции и термораспада, выполнена спектроскопия UV/Vis.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 13-03-00682, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3), Президиума Российской академии наук и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук.

Получение кристаллов тройного соединения в системе $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ и исследование их свойств

А. А. Голошумова,^a Л. И. Исаенко,^{a, б} А. Ю. Тарасова,^a А. П. Елисеев,^a Ю. В. Шубин,^в
Д. Ю. Наумов,^в В. М. Пашков^a

^aИГМ СО РАН, пр. ак. Коптюга 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
alingol-nsk@yandex.ru

Постоянный активный поиск новых функциональных материалов привел к появлению семейства оптических кристаллов двойных галогенидов щелочных металлов APb_2Br_5 , где $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$. Данные соединения химически стабильны, прозрачны в широком диапазоне (0.35-30 мкм), характеризуются высокой плотностью, узким фоновым спектром с минимальными тепловыми потерями, а излучательные процессы имеют высокий квантовый выход [1]. Рыхлая упаковка ионов большого радиуса предоставляет широкие возможности для варьирования состава и в сочетании с высокой плотностью открывает перспективы их использования в качестве потенциального сцинтилляционного материала. Однако для этого необходимо обеспечить возможность введения в структуру ионов РЗЭ. С этой точки зрения интерес представляет замена в APb_2Br_5 щелочного катиона стронцием, который в кристаллических структурах легко замещается ионами РЗЭ.

Система $\text{SrBr}_2 - \text{PbBr}_2$ не изучалась ранее, поэтому цель представленной работы заключалась в получении соединения смешанного состава и исследовании его свойств.

Для получения кристаллов тройных соединений в качестве исходных реагентов использовали бинарные соли SrBr_2 и PbBr_2 , полученные растворением SrCO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в HBr . Кристаллы выращивали методом Бриджмена (вертикальный вариант). Методами рентгенофазового анализа порошков и рентгеноструктурного анализа монокристаллов было установлено, что в исследуемой системе образуется соединение состава SrPb_3Br_8 . Его структура описывается ромбической симметрией Pnma , $a = 8.0056(4) \text{ \AA}$, $b = 4.7359(2) \text{ \AA}$, $c = 9.5208(5) \text{ \AA}$, плотность составляет 6.242 г/см^3 . Для выращенных кристаллов были получены спектры пропускания и поглощения. Кристаллы этого состава прозрачны от $\approx 360 \text{ нм}$, ширина запрещенной зоны составляет 3.20 эВ . Полученные результаты позволяют рассматривать данный материал в качестве потенциального сцинтиллятора, однако исследования должны быть продолжены.

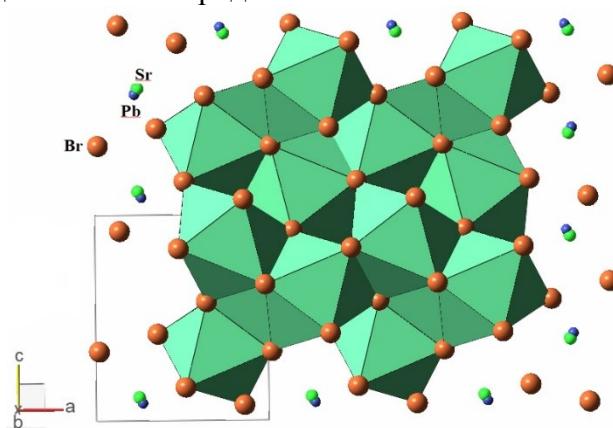


Рис. 1. Кристаллическая структура SrPb_3Br_8

[1] L.I. Isaenko, A.A. Merkulov, S.V. Melnikova, V.M. Pashkov, A.Yu. Tarasova, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2248.

Треугольные халькогенидные кластеры молибдена с гетероциклическими дииминами: синтез, фотолюминесцентные и каталитические свойства

А. Л. Гушин^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

gushchin@niic.nsc.ru

С начала 1980-х во многих научных центрах ведутся исследования халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, содержащих в своем составе треугольные кластерные ядра $\{M_3Q_7\}^{4+}$ и $\{M_3Q_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se, Te$). Эти кластерные ядра устроены таким образом, что три атома металла образуют треугольник M_3 с одинарными связями М-М, декорированный мостиковыми халькогенидными лигандами (Q^{2-} и Q_2^{2-}). Комплексы этих кластеров с различными моно- и полидентатными лигандами вызывают большой интерес благодаря их каталитической активности в различных процессах. Металлорганические кластеры M_3S_4 ($M = Mo, W$) с циклопентидиенильными лигандами, связанные с полупроводником р-типа (Si), эффективно катализируют выделение водорода из воды [1]. Монослои кластеров Mo_3S_{13} на графитовой поверхности проявляют высокую активность в реакции выделения водорода и стабильность в кислых средах [2]. Гидридные кластеры Mo_3S_4 , содержащие дифосфиновые лиганды, являются эффективными катализаторами селективного восстановления нитроаренов [3].

В данной работе рассматриваются гомо- и гетеролептические кластерные комплексы Mo_3S_7 и Mo_3S_4 с гетероциклическими дииминами. Исследование в этой области проводится Гушиным А.Л. с 2010 года. Найдено, что гетеролептические комплексы Mo_3S_7 проявляют интересные оптические свойства (флуоресцентные, нелинейно-оптические) [4]. Кроме того, они способны сорбироваться на поверхности TiO_2 и восстанавливаться с образованием частиц Mo_xS_y , катализирующих фоторазложение воды с выделением водорода [5]. Гомолептические комплексы Mo_3S_4 , содержащие производные 2,2'-бипиридила, демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях восстановления нитроаренов в присутствии смеси $HCOOH/Et_3N$ в качестве восстановителя. В отличие от дифосфиновых комплексов дииминовые комплексы также высокоактивны, если использовать H_2 вместо $HCOOH/Et_3N$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-02775).

[1] Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Bjorketun, K. Herbst, L. Bech, B. Seger, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Norskov, I. Chorkendorff, *J. Photonics Energy* **2012**, 2, 026001P.

[2] J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, F. Besenbacher, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 248.

[3] I. Sorribes, G. Wienhöfer, C. Vicent, K. Junge, R. Llusar, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 7794.

[4] D. Recatalá, R. Llusar, F. Galindo, K. A. Brylev, A. L. Gushchin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1877; D. Recatalá, R. Llusar, A. Barlow, G. Wang, M. Samoc, M. G. Humphrey, A. L. Gushchin, *Dalton Trans.* **2015**, DOI:10.1039/C5DT01244A.

[5] D. Recatalá, R. Llusar, A. L. Gushchin, E. A. Kozlova, Y. A. Laricheva, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, R. Gómez, T. Lana-Villarreal, *ChemSusChem.* **2014**, 8, 148.

Осаждение платиновых покрытий методом МОСVD для медицинских применений

С. И. Доровских, Г. И. Жаркова, Н. Б. Морозова

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
reter16@yandex.ru

Платина и сплавы на ее основе, сочетающие в себе электрическую проводимость, коррозионную устойчивость, высокую механическую прочность, являются уникальными электродными материалами и находят широкое применение в различных областях. В силу биологической совместимости платина является востребованным материалом для медицины и используются при создании медицинских устройств (электростимуляторов (ЭС), стентов и т.д.). Клинические испытания показали, что улучшение функциональных свойств катодов и анодов ЭС может быть достигнуто путем повышения их емкости посредством увеличения площади поверхности [1]. Емкость может быть увеличена на несколько порядков по сравнению с чистой поверхностью металла, например, при замене объемного изделия из платины на более доступные и дешевые материалы с нанесенным платиновым покрытием. В данной работе разработаны процессы нанесения Pt покрытий методом МОСVD на материалы, применяемые при создании изделий и устройств медицинского назначения: электрические полюса катодов и анодов эндокардиальных электродов.

Предложены методы синтеза, выделения и очистки прекурсоров – комплексов платины(II, IV) с бета-дикетонатными производными: $Pt(RCOCHCOR^1)_2$ и $(CH_3)_3Pt(RCOCHCOR^1)L$, где $R = R^1 = CH_3$ (acac), CF_3 (hfac), $C(CH_3)_3$ (thd); $R = CF_3$, $R^1 = CH_3$ (tfac), $C(CH_3)_3$ (ptac); $L = H_2O$, Py (пиридин). Проведено изучение термодинамических свойств соединений (летучесть, термостабильность) в конденсированной и газовой фазах, что позволило сделать целенаправленный выбор прекурсоров для использования в МОСVD процессах. МОСVD эксперименты по осаждению Pt покрытий проводили из $Pt(acac)_2$ и $(CH_3)_3Pt(acac)Py$ в широком интервале параметров осаждения. В качестве газов-реактантов использовали кислород и водород. Металлические Pt покрытия получены на различных типах подложек (Si, Ti, нерж. сталь). Покрытия нанесены также на образцы катодов и анодов (рис. 1).



Рис. 1. Катод и анод с Pt покрытием

Для образцов Pt покрытий комплексом физико-химических методов (СЭМ/ЭДС, РФА, АСМ) исследованы состав, структура, морфология и другие характеристики слоев, установлены зависимости этих характеристик от параметров осаждения. По данным СЭМ, АСМ покрытия, осажденные при высоких скоростях роста, имеют столбчатую структуру и обладают высокими значениями шероховатости. Толщины покрытий варьируется от 100 нм до 2 мкм. Методом ЦВА измерены значения емкости Pt покрытий.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 14.604.21.0080, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI 60414X0080.

18-Ядерные Cu-Gd гидроксокарбоксилатные комплексы: синтез, строение, свойства

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

ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991
e-mail: i.evstifeev@gmail.com

Гомо- и гетерометаллические системы, содержащие высокоспиновые ионы 3d и 4f металлов, представляют интерес, поскольку могут проявлять уникальные магнитные свойства: переход в магнитноупорядоченное состояние, магнетокалорийный эффект [1,2]. Поиск новых полиядерных структур с определенным электронным строением за счет подбора соотношения гетерометаллов, электронного строения мостиковых лигандов и других параметров представляет собой актуальную задачу для синтеза магнитоактивных соединений.

В настоящей работе найдены условия синтеза новых гетерометаллических $[Cu_x^{II}Ln_y^{III}]$ комплексов. Показано, что реакции пивалата меди(II) и нитратов лантанидов(III) в щелочной среде приводят к образованию ионных гетерометаллических комплексов состава $[Cu_9Ln_9(Piv)_{21}(\mu_3-OH)_{21}(OH)(EtOH)_5]^{2+} \cdot 2(NO_3)^-$ (Ln = Gd (1), Dy (2), Tb (3)), состоящих из трехъядерных фрагментов $\{Cu_3\}$ и $\{Gd_3\}$, связанных между собой гидроксо- и пивалатными мостиками, с образованием металлоостова циклического строения. Верхняя и нижняя части «цилиндра» ограничены двумя нитрат-анионами, каждый из которых связан с металлосодержащим фрагментом за счет образования шести Н-связей с мостиковыми ОН-группами.

При исследовании возможности замещения ионов меди(II) на ионы других 3d металлов показано, что реакции комплекса **1** с хлоридами кобальта(II) и цинка(II) не приводят к ожидаемому замещению, однако происходит внедрение аниона хлора в полость, где атом хлора связывается с тремя центральными атомами меди(II) с образованием соединения $[Cu_9Gd_9(Piv)_{21}(\mu_3-OH)_{21}(\mu_3-Cl)(EtOH)_5(H_2O)]^{2+} \cdot 2(NO_3)^- \cdot xSolv$ (**4**).

Обнаружено, что соединение с аналогичной 18-ядерной структурой $[Cu_9Gd_9(naph)_{21}(H_2O)_6(OH)_{21}(\mu_3-Cl)]^{2+} \cdot 2(NO_3)^- \cdot 18H_2O$ (**5**, naph – анион 2-нафтоино кислоты) образуется при взаимодействии хлорида меди(II), нитрата гадолиния(III) и $Hnaph$ в щелочной среде.

С целью замещения нитрат- на органические или неорганические анионы нами были предприняты попытки получения комплексов из различных солей лантанидов. В случае использования трифлата европия(III) в условиях аналогичных вышеописанным был выделен координационный полимер $[Cu_2Eu(Piv)_7(H_2O)_2]_n \cdot 1.5EtOH$ (**6**).

Таким образом, на основании полученных данных нами обнаружен структурообразующий эффект нитрат аниона при формировании 18-ядерных комплексов $[Cu_9Ln_9]$, в которых два аниона стабилизируют цилиндрический металлоостов за счет 12 Н-связей. Удаление NO_3^- аниона (замена на трифлат анион) из реакционной среды приводит к образованию полимерной цепной структуры.

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

Научный руководитель: с.н.с., д.х.н. Кискин М.А.

[1] J. Liu. et al. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19, 17567-17577.

[2] J. W. Sharples, D. Collison, *Polyhedron*, 2013, 54, 91-103.

Исследование оптических и механических свойств пленок SiC_xN_y , полученных из разных кремнийорганических предшественников

Е. Н. Ермакова, Ю. М. Румянцев, М. Л. Косинова

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
ermakova@niic.nsc.ru

Солнечная энергетика является наиболее динамично развивающейся отраслью индустрии возобновляемых источников энергии и среди них находится ближе всего к массовому использованию. Одними из основных причин низкого КПД солнечных элементов (СЭ) являются сильное отражение падающего солнечного излучения (более 30 %) от поверхности полированного кремния, а также деградация их поверхности вследствие воздействия окружающей среды. Эффективным способом решения данной проблемы является нанесение на фронтальную поверхность СЭ материалов, сочетающих в себе подходящие оптические, а также хорошие механические свойства. В приведенной работе в качестве такого материала рассматривается карбонитрид кремния.

Для синтеза пленок был выбран метод плазмохимического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении. В качестве исходных соединений были использованы три кремнийорганических вещества. Два из них относятся к классу дисилазанов - бис(триметилсилил)фениламин $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ и бис(триметилсилил)этиламин $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$, третий – к классу силанов – триметилфенилсилан PhSiMe_3 . Данные соединения являются привлекательными для использования в газофазных процессах благодаря высокому давлению насыщенного пара при комнатной температуре: $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ – 2,4 Торр, PhSiMe_3 – 5,1 Торр и $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ – 0,2 Торр, а также более безопасными по сравнению с традиционными взрывоопасными углеводородами. Температуру осаждения пленок варьировали в диапазоне 100-700 °С. Мощность плазмы составляла 20 Вт. В качестве дополнительных газов были использованы гелий или аммиак. Физико-химические и функциональные свойства пленок были изучены комплексом методов.

Анализ показал возможность получения пленок различного состава: от SiC_x ($\text{SiC}_x\text{:H}$) до SiN_y ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$), путем изменения состава реакционной смеси и температуры осаждения. Методом ИК-спектроскопии и элементным анализом показано, что низкотемпературные пленки гибридного карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ являются полимероподобными, их строение во многом повторяет строение исходной молекулы. Структуры $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H} / \text{SiO}_2$ за счет снижения отражения света от фронтальной поверхности подложки показывают пропускание, превышающие пропускание кварцевого стекла. Однако, твердость данных пленок, измеренная методом наноиндентирования, невысокая и составляет ~4 ГПа. Установлено, что в высокотемпературных пленках состава SiC_x и SiC_xN_z присутствуют включения разупорядоченного графита, существенно снижающие как твердость, так и прозрачность пленок. Введение в реакционную смесь аммиака позволяет уменьшить содержание графита и получать образцы, обладающие одновременно твердостью до 22 ГПа и прозрачностью до 93 %, которые являются перспективным материалом для защиты поверхности СЭ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31057).

рН-чувствительные координационные полимеры на основе триарилметанового красителя

М. С. Завахина,^{а,б} Д. Г. Самсоненко,^{а,б} Д. Н. Дыбцев,^{а,б} В. П. Федин^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

Zavakhina@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры образованы за счет связывания ионов или комплексов металлов органическими лигандами. Такие материалы могут проявлять различные функциональные свойства в зависимости от используемых в синтезе линкеров. Для органических молекул, имеющих одновременно развитую систему сопряженных связей и Н-донорные/акцепторные группы, характерна способность к поглощению света различной длины волны в зависимости от кислотности среды. Одним из таких соединений является *хромовый чисто-голубой* (Chrome Pure Blue), относящийся к классу гидрокситриарилметановых красителей и проявляющий рН-чувствительность. Молекулы этого соединения имеют две карбоксилатные группы и, таким образом, способны образовывать координационные полимеры в реакциях с катионами металлов.

Соединения $[\text{NaZn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{cpb})_3] \cdot 3\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu_2\text{-OH}_2)(\mu_3\text{-OH})(\text{cpb})_2(\text{Hcpb})] \cdot 2\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (cpb^{3-} – анион хромового чисто-голубого) получены сольвотермальной реакцией ацетата цинка и натриевой соли органического лиганда в растворе вода/ТГФ. Координационный полимер **1** имеет слоистую структуру, построенную из пятиядерных фрагментов $\{\text{NaZn}_4\}$, связанных органическими лигандами (рис. 1), соединение **2** является одномерным координационным полимером. **1** и **2** демонстрируют высокую стабильность по отношению к парам и растворам соляной кислоты. Гидроксикарбоксилатный лиганд обеспечивает наличие у полученных соединений рН-чувствительности: и лиганд, и слоистый координационный полимер имеют различную степень протонирования на воздухе и в парах концентрированной и разбавленной HCl, что можно наблюдать по значительному изменению цвета образцов. Обратимость процесса была изучена методами ИК и УФ спектроскопии в видимой области, стабильность образца в ходе эксперимента подтверждена методом порошковой дифракции.

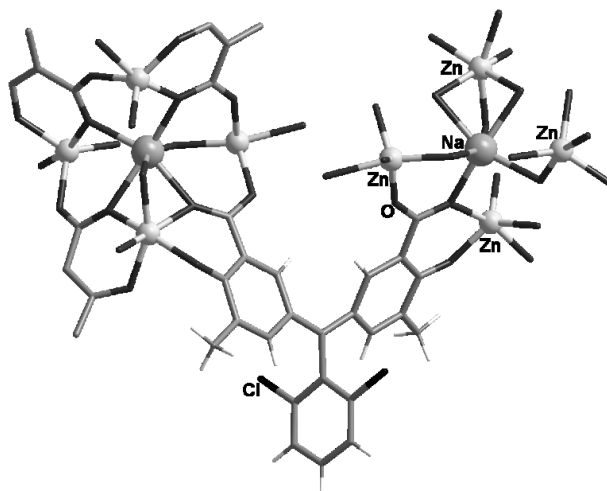


Рис. 1. Фрагмент слоистой структуры $[\text{NaZn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{cpb})_3]$

Работа была выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (грант № 14.Z50.31.0006).

Молекулярный дизайн гетерометаллических полиядерных замещённых малонатов 3d-металлов (Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cu^{II})

Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, М. А. Кискин,
Г.Г. Александров, А.А. Сидоров, И.Л. Ерёменко

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

Ленинский просп., 31, Москва, 119991

kamphor@mail.ru

Карбоксилат-анионы при формировании полиядерных соединений потенциально способны связывать от одного до четырех атомов металла. Использование анионов поликарбоновых, в частности дикарбоновых кислот, позволяет существенно расширить структурное разнообразие карбоксилатных комплексов, например, за счет полимеризации моно- или биядерных фрагментов, но при этом далеко не всегда удается предсказать строение металлоостова получающихся конечных архитектур, которая легко может меняться от моноядерной до многоатомной. Наши исследования посвящены изучению соединений 3d-металлов (Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} и Cu^{II}) с анионами замещённой малоновой кислоты.

Атомы никеля(II) и кобальта(II) с анионами диметилмалоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот в водных растворах, этаноле и ацетонитриле образуют полиядерные гидроксокарбоксилатные комплексы, в которых основным структурным фрагментом является металлсодержащий блок, представляющий собой симметричный 36-ядерный полианион $[M^{II}_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{20}(HXmal)_2(Xmal)_{28}]^{6-}$ или $[M^{II}_{36}(H_2O)_{12}(OH)_{20}(Xmal)_{30}]^{8-}$ ($M^{II} = Co, Ni, Xmal^{2-}$ – анион замещённой малоновой кислоты), а в качестве противоионов выступают атомы щелочных металлов или катион тетрабутиламмония [1,2]. Также отметим, что в малонатных соединениях кобальта(II) с атомами щелочных металлов в ряде случаев наблюдается включение атомов лития, натрия или калия в шестичленный хелатный цикл, образованный дианионом диметилмалоновой кислоты. Такая координация дианионов кислоты атомами s-металлов необычна при одновременном присутствии в соединениях атомов кобальта(II), которые в свою очередь связывают моно-, бис- и трисхелатные фрагменты $M^I(DMM)_x$ ($M^I = Li, Na, K$) в полимерные структуры.

Атомы меди(II) с анионами замещённой малоновой кислоты и атомами щелочных и щелочноземельных металлов образуют соединения полимерного строения, в основе которых бисхелатный фрагмент меди(II). Атомы кобальта(II) и никеля(II) образуют такой фрагмент в комплексах с атомами натрия и калия при использовании в качестве лиганда циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты. При этом соединения с атомами бария(II) в системе $M^{II}-Xmal^{2-}$ ($M^{II} = Co, Zn, Cu, Xmal^{2-}$ – анион замещённой малоновой кислоты) имеют цеолитоподобное строение $[BaM^{II}(H_2O)_5(Xmal)_2]_n$ [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-31580, 14-03-01116, 13-03-12430), Президиума Российской академии наук и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3).

[1] Zorina E. N., Zauzolkova N. V. and others // Inorg. Chim. Acta, 2013, V. 396, P. 108–118.

[2] Зорина-Тихонова Е. Н., Гоголева Н. В. и др. // Изв. АН Сер. Хим., 2015, № 3, С. 636–641.

[3] M.A. Ryumin, Zh.V. Dobrokhotova and others // Polyhedron, 2015, V.87, P.28–37.

Получение металлокерамического ядерного топлива методом СВС

Д. Д. Касаткин,^a С. С. Чурсин^a

^aФГАОУ ВО НИ ТПУ, пр-т Ленина 30, Томск 634050

ddk5@tpu.ru

В ядерной энергетике актуальной задачей является повышение теплопроводности самого распространенного керамического ядерного топлива [1], т.к. это один из многих важных вопросов, не позволяющих полностью реализовать возможности атомного реактора.

Увеличить теплопроводность топлива возможно, если сформировать металлическую матрицу, внутри кристаллической решетки которой будет диспергированно керамическое горючее. Такая композиция называется керамометаллическим топливом. Но, помимо устранения недостатка, оно не должно уступать остальным параметрам традиционного оксидного топлива.

С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), представляющего собой экзотермическую реакцию синтеза материалов и протекающего при высокой температуре в режиме горения, возможно получить дисперсионное керамометаллическое топливо [2]. Фронт химической реакции распространяется в автоволновом режиме, от слоя к слою путем теплопередачи, следовательно, не нужно подводить дополнительную энергию для поддержания синтеза. Также экономически выгодным является простота оборудования для проведения синтеза.

В данной работе рассматривается модель топлива, состоящая из имитатора оксида урана и интерметаллидной матрицы NiAl. Для получения топливной композиции используются порошки имитатора, никеля и алюминия, которые тщательно смешиваются до гомогенного состояния. Далее полученная смесь прессуется в цилиндрические заготовки, так как это наиболее распространенная форма изготовления топлива для ядерных энергетических установок. Затем осуществляется самораспространяющийся высокотемпературный синтез образца в специальном вакуумном СВС-реакторе. После проведения синтеза образец остывал до комнатной температуры.

В ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза никель и алюминий вступают в реакцию, образуя интерметаллидную матрицу, в которую диспергирован имитатор диоксида урана.

В ходе экспериментов установлено, что максимальное содержание имитатора топлива в образце, при котором наблюдается пригодность получаемого продукта, составляет порядка 80 % масс.

Полученное модельное топливо было исследовано на теплопроводность и температурное расширение при разогреве до 1000 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данное модельное топливо обладает существенным преимуществом перед традиционным керамическим топливом, используемом в современных ядерных энергетических установках.

[1] Росэнергоатом. Путем инноваций. Перспективное плотное топливо для энергетических реакторов. // Журн. «Росэнергоатом». 2011. № 10. с. 36-41.

[2] Мержанов А. Г. Твердопламенное горение, Черноголовка: ИСМАН, 2000, с. 224

Включение гостей в мезопористый терефталат хрома(III) MIL-101: применения для сорбции и катализа

К. А. Коваленко^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

k.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Мезопористый терефталат хрома(III) MIL-101, открытый в 2005 г. в группе проф. Ж. Ферея, привлекает сегодня внимание огромного числа исследовательских групп по всему миру в связи с его уникальными гидролитической и термической стабильностью среди металл-органических координационных полимеров, выдающимися значениями удельной площади поверхности и объёма полостей, а также широкими возможностями для постсинтетической модификации, в том числе и путём внедрения «гостей».

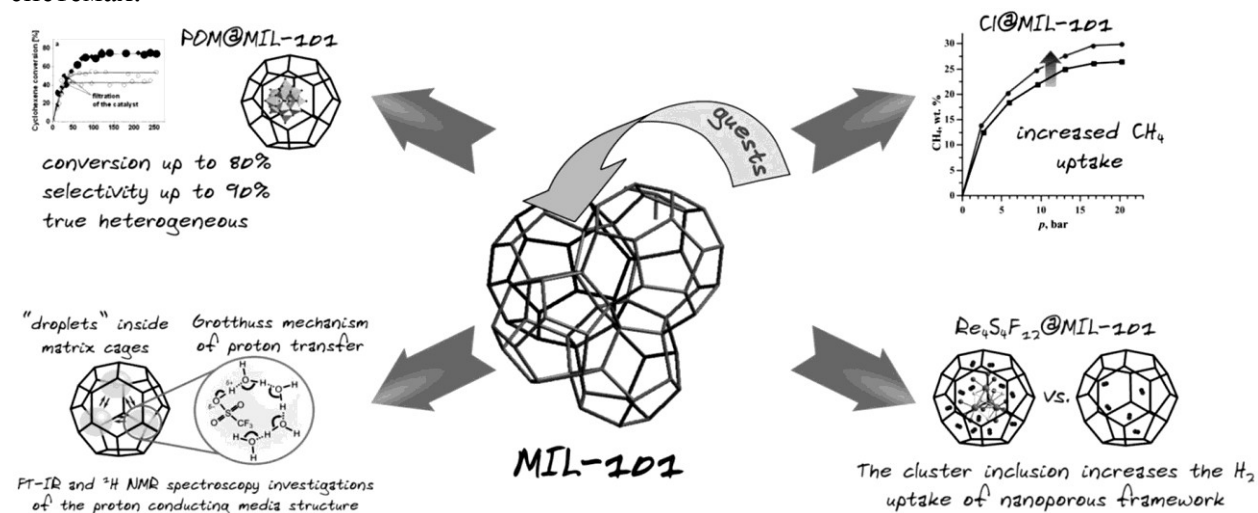
Используя мезопористую матрицу MIL-101 в качестве носителя путём простой пропитки возможно получать огромный спектр гибридных материалов выгодно сочетающие в себе свойства самой матрицы и функционального гостя.

Так, путём обработки исходного MIL-101 растворами галогенидов получен материал с улучшенными характеристиками по отношению к сорбции метана. А с помощью методики калориметрического титрования установлена локализация анионов внутри каркаса.

Внедрение полярных кластерных комплексов позволяет увеличить плотность адсорбционного слоя водорода. Также путём измерений сорбции при сверхвысоких давлениях (до 2000 бар) впервые экспериментально определена точка пересечения кривой избыточной сорбции водорода с нулём.

Включение полиоксометаллатных анионов в полости MIL-101 позволяет создавать гибридные материалы, обладающие хорошими каталитическими свойствами в реакциях окисления. Такие каталитические системы по своим характеристикам не уступают «свободным» полиоксометаллатам, но являются гетерогенными, что существенно упрощает их отделение от продуктов и реагентов реакции и повторное использование.

Сильные нелетучие кислоты, например, серная и фосфорная являются превосходными протонными проводниками. Пропитка растворами этих кислот MIL-101 позволяет создать твёрдый электролит с высокими значениями протонной проводимости. С использованием ИК-спектроскопии и ¹H ЯМР установлен механизм протонного транспорта в подобных системах.



Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (грант для молодых учёных кандидатов наук № МК-459.2014.3).

Включение катиона уранила в пентагональные полости лакунарного полиоксоаниона $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$: синтез, структура и свойства

В. С. Коренев^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

wkorenev@niic.nsc.ru

Лакунарные полиоксовольфраматы обладают значительной прочностью и стабильностью и, вследствие этого, представляются идеальными объектами для селективного взаимодействия с различными металлокомплексными блоками. Одним из таких объектов является циклический полилакунарный анион $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ ($\{P_8W_{48}\}$). Полученный в 1985 году французскими химиками Р. Контантом и А. Тэзэ [1], $\{P_8W_{48}\}$ представляет собой многообещающую систему, которая проявляет высокую склонность к включению катионных частиц различной природы в свою обширную внутреннюю анионную полость. К настоящему моменту получен и структурно охарактеризован целый ряд комплексов на основе $\{P_8W_{48}\}$ с различными катионами, металлоорганическими фрагментами, такими как, например, $[Ru(p\text{-cymene})]$ [2], а также оксо- [3] и оксотиометаллическими кластерами [4].

В настоящей работе было изучено взаимодействие нитрата уранила с лакунарным полиоксовольфраматом $\{P_8W_{48}\}$. Показано, что при непродолжительном кипячении в зависимости от исходного соотношения реагентов образуются комплексы, содержащие 1 или 2 катиона уранила на один ПОМ (рис. 1). Полученные соединения были выделены в виде калиевых солей и структурно охарактеризованы. Кроме того, строение подтверждено рядом физико-химических методов, таких как масс-спектрометрия и спектроскопия ЯМР на ядре ^{31}P . Соединения были исследованы методом капиллярного электрофореза, а также зарегистрированы спектры люминесценции.

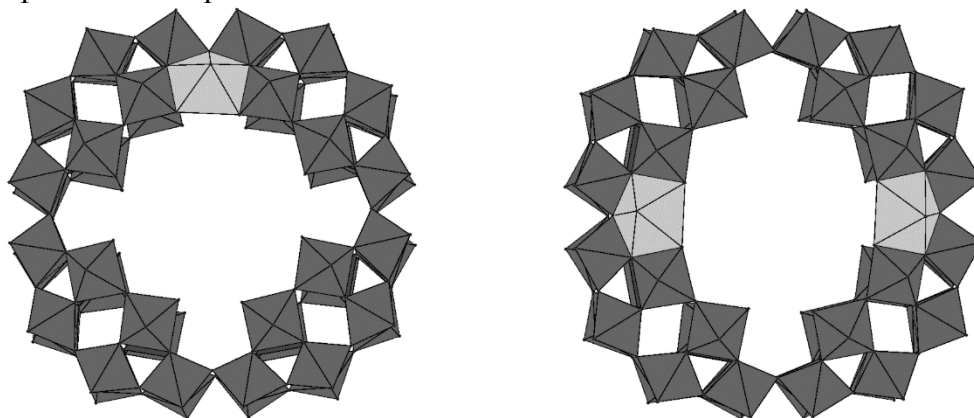


Рис. 1. Комплексы с соотношением $UO_2/\{P_8W_{48}\}$ 1:1 и 2:1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-33-20651).

[1] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4610.

[2] J. Zhang, T. B. Liu, S. S. Mal, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *20*, 3195.

[3] F. L. Sousa, H. Bogge, A. Merca, P. Gouzerh, R. Thouvenot, A. Müller, *Chem. Commun.*, **2009**, *48*, 7491.

[4] V. S. Korenev, S. Floquet, J. Marrot, M. Haouas, I.-M. Mbomekallé, F. Taulelle, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, E. Cadot, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 2349.

Изменение электронной структуры атомов углерода и азота в стенках N-МУНТ вследствие воздействия импульсного ионного пучка

П. М. Корусенко^а, С. Н. Несов^а

^аОНЦ СО РАН, пр. Карла Маркса 15, Омск 644024
korusenko@obisp.oscsbras.ru

В настоящей работе комплексом методов РФЭС, КРС, СЭМ и ПЭМ проанализированы особенности импульсного ионного воздействия при различных параметрах пучка (плотность энергии, количество импульсов) на химическое состояние атомов углерода и азота в слоях ориентированных МУНТ, легированных азотом (N-МУНТ). Слои N-МУНТ формировались методом CVD по методике, описанной в работе [1]. Толщина выращенных слоев N-МУНТ составляла $\sim 20 \pm 5$ мкм. Средний диаметр N-МУНТ составляет ~ 40 нм. По данным РФЭС общая концентрация атомов азота в исходных N-МУНТ составляет ~ 3.5 ат.%. Облучение проводили импульсным ионным пучком на ускорителе ТЕМР-4М со следующими параметрами: состав пучка 85 % C^+ , 15 % H^+ , энергия 250 кэВ, длительность импульса 120 нс, плотность энергии 0.5-1.5 Дж/см², количество импульсов 1-10.

Было установлено, что десятикратное облучение при плотности энергии 0.5 Дж/см² приводит к трансформации поверхностных слоев нанотрубок, вследствие чего формируются отдельные участки с sp^3 -гибридизированными атомами углерода. Основной причиной увеличения доли атомов углерода в sp^3 гибридации является формирование новых структурных образований: тонких нанотрубок (<10 nm) и луковично-подобного углерода (в ряде случаев с образованием наноалмазоподобных частиц). Это, по-видимому, связано с значительным градиентом температуры ($T_{max} \sim 800$ °С), вызванного высокими скоростями нагрева и последующего охлаждения (10^7 - 10^8 К/с) при воздействии импульсного ионного пучка. Облучение с плотностью энергии импульсного пучка > 0.5 Дж/см², наоборот, способствует возрастанию количества sp^2 -гибридизированных атомов углерода. При этом наибольшее изменение графитового порядка структуры стенок нанотрубок в сторону его повышения наблюдается для однократно облученного образца при 1 Дж/см² и десятикратно облученного образца 1.5 Дж/см².

В результате импульсного ионного облучения также зафиксировано изменение химического состояния атомов азота и снижение его общего количества в N-МУНТ. Однократное воздействие при использовании низкой плотности энергии - 0.5 Дж/см² вызывает переход части пиридинового и пиррольного азота в графитоподобную конфигурацию. Увеличение плотности энергии до 1.5 Дж/см² приводит к интенсификации процесса трансформации азота из пиридиновой конфигурации в графитоподобное состояние. При этом, за счет более высоких температур, формируемых в поверхностном слое N-МУНТ, происходит разрушение гетерополярных sp^2 и sp^3 C-N связей и замена их гомополярными sp^2 C-C связями. Максимальные изменения химического состояния атомов азота в структуре N-МУНТ наблюдаются для 10 импульсов и 1.5 Дж/см². При данном режиме облучения происходит полное удаление азота, встроенного в структуру стенок N-МУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 14-02-31649 мол_а и 15-42-04308 р_а). Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. В.В. Болотова.

[1] P.M. Korusenko, V.V. Bolotov, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, I.P. Khailov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2015**, 358, 131.

Синтез и физико-химические свойства алюмомагниевого шпинели и формованной керамики на ее основе

Е. Д. Кошечкина¹, Е. В. Голикова¹, Л. Э. Ермакова¹, В. В. Шарыпин², А. В. Волкова¹

¹ Институт химии СПбГУ, Университетский пр., 26, Санкт-Петербург, 198504

² ОАО "НИТИОМ ВНЦ "ГОИ им.С.И. Вавилова", ул. Бабушкина, д. 36/1,

Санкт-Петербург, 192171

katiakosh@gmail.com

Одной из основных задач современного керамического материаловедения является создание и изучение новых, в первую очередь высокоплотных, прочных материалов, а также керамики со специфическими свойствами. Одним из таких материалов является алюмомагневая шпинель $MgAl_2O_4$ (АМШ). Благодаря выдающемуся набору ценных физико-химических свойств керамика на основе АМШ широко применяется в огнеупорной промышленности, ядерной энергетике, космических технологиях, при производстве керамической брони и т.д. Помимо этого шпинель также используется при получении прозрачных поликристаллических материалов.

В настоящее время формованную керамику состава $MgAl_2O_4$ получают либо из оксидов (гидроксидов) алюминия и магния при достаточно высоких температурах и давлениях, либо из порошков прекурсоров АМШ, полученных в том числе и низкотемпературным золь-гель методом. Следует отметить, что использование золь-гель технологий перспективно не только для получения порошков $MgAl_2O_4$, но и для синтеза формованных ксерогелей состава алюмомагниевого шпинели, которые могут быть использованы в качестве компактированных заготовок для получения АМШ керамики лишь спеканием.

Решение большей части возникающих в ходе золь-гель синтеза проблем возможно с привлечением коллоидно-химического подхода, основанного на предсказании устойчивости золь, взаимодействия и коагуляции частиц на основании данных об их электроповерхностных свойствах. В связи с этим в работе были изучены электроповерхностные свойства алюмомагниевого шпинели и агрегативная устойчивость ее гидрозолей, а также проведены золь-гель синтез и исследование структурных и физико-химических свойств ксерогелей и формованной керамики на основе $MgAl_2O_4$. В качестве прекурсоров для золь-гель синтеза использовали как дисперсии нанопорошка АМШ, так и смеси гидроксидов алюминия и магния. При создании гелирующих композиций принимали во внимание информацию о коллоидно-химическом поведении систем. Исследовалось влияние условий предварительной активации золь, рН и вида добавляемой кислоты, различных функциональных добавок на процесс гелирования и свойства получаемых материалов.

Термическую обработку образцов проводили постадийно в интервале температур 60 – 1600 °С. При этом контролировали изменение массы и объемной усадки образцов, пористости и кажущейся плотности, а также фазового состава в случае использования гидроксидов в качестве исходных компонентов. Режимы сушки и термообработки были выбраны на основании результатов синхронного ТГ-ДСК анализа. В результате были подобраны условия синтеза, позволившие получить формованную керамику с плотностью выше 95 % от теоретического значения.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014 и гранта Президента РФ НШ-2744.2014.3.

Научный руководитель – к.х.н., доцент СПбГУ Волкова Анна Валериевна.

Гомогенные и гетерогенные катализаторы на основе карбоксипроизводных фталоцианина кобальта

И. А. Кузьмин, Д. В. Маркус, М. И. Разумов, А. С. Вашурин

ИГХТУ, просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000
wonderful_37@list.ru

Фталоцианиновые катализаторы являются весьма эффективными при дезодорирующей очистке нефти и нефтепродуктов. Технология данного процесса подразумевает использование водно-щелочных растворов со значениями pH в диапазоне от 8 до 11. В таких условиях сульфированные производные фталоцианина, растворимые в воде, либо сильно ассоциированы, либо подвергаются химической деструкции. Интересными в этой связи представляются карбоксипроизводные фталоцианина кобальта, которые более устойчивы в сильнощелочных средах. В настоящей работе были выполнены кинетические исследования процесса окисления 2-меркаптоэтанола и диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии фталоцианинов кобальта, имеющих на периферии карбоксильные группы. Катализаторы получали по методу темплатного синтеза из соответствующих фталодинитрилов.

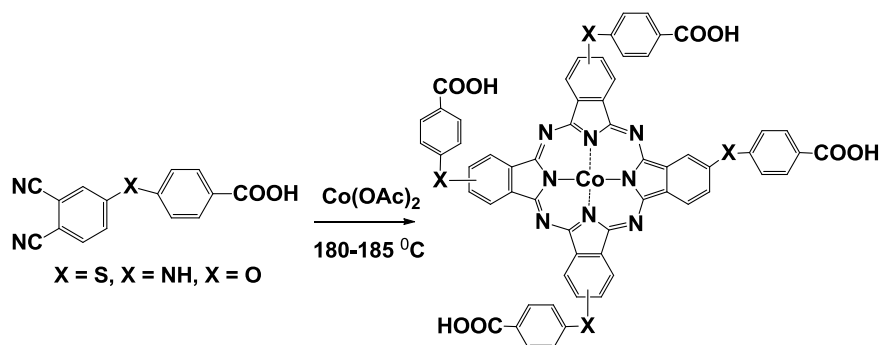


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов

Наибольшую каталитическую активность проявил катализатор, имеющий в качестве мостика атом серы, что вероятнее всего обусловлено двумя факторами: электронным эффектом заместителя, оказываемым на сопряженное макрокольцо и образованием дополнительных лабильных дисульфидных мостиков в процессе окисления. Однако ввиду усиления процессов димеризации исследуемых фталоцианинов при значениях pH среды больше 10 происходит снижение их каталитической активности. Для решения этой проблемы макроциклы были иммобилизованы на поверхности полипропилена. Органический полимерный носитель перед иммобилизацией активировали.

При воздействии газового разряда на полимерный материал происходит окисление его поверхности, и появление на ней кислородсодержащих функциональных групп, что является стадией инициирования процессов радикальной прививочной сополимеризации на поверхности материала с включением макроциклической компоненты. Гетерогенные катализаторы показали более высокую каталитическую активность, что вероятно определяется высокой степенью закрепления катализатора на поверхности носителя и мономерным состоянием макроцикла, а, следовательно, доступностью координационного узла фталоцианиновой молекулы для каталитического акта.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ и частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00615).

Сорбция и диффузия кислорода в сплаве TiAl₃

А. М. Латышев¹, А. В. Бакулин^{1,2}, С. Е. Кулькова^{1,2}

¹НИ ТГУ, просп. Ленина, 36, Томск, 634050

²ИФПМ СО РАН, просп. Академический, 2/4, 634055
latyshev1992@mail.ru

Сплавы на основе титана и алюминия широко используются в аэрокосмической и автомобильной промышленности, где существует необходимость в материалах с высокими соотношениями прочности и веса. Экспериментальные исследования [1] показывают, что недостаточно высокая коррозионная стойкость сплавов при повышенных температурах обусловлена ростом смешанных оксидных слоев титана и алюминия. В этой связи изучение механизмов формирования оксидных слоев на поверхностях сплавов Ti-Al в зависимости от концентрации компонентов представляет собой актуальную задачу. Для того чтобы на микроскопическом уровне понять процессы на поверхности сплавов Ti-Al необходимо, прежде всего, изучить адсорбцию атомарного и молекулярного кислорода на низко-индексных поверхностях в зависимости от их ориентации и состава. Представляется также интересным рассмотреть диффузию кислорода как в объемном материале, так и с поверхности вглубь материала.

В данной работе проведено систематическое изучение адсорбции кислорода на низко-индексных поверхностях сплава TiAl₃, обладающего наибольшей коррозионной устойчивостью [2]. Проведена оценка энергии связи кислорода с различными поверхностями. Показано, что независимо от окончания поверхности TiAl₃(001) адсорбция наиболее предпочтительна в ямочной позиции над атомом алюминия второго слоя. Анализ электронной структуры показал, что предпочтительность данной позиции обусловлена более сильной гибридизацией *s,p*-состояний кислорода с орбиталями обоих металлов. На поверхности TiAl₃(110), оканчивающейся атомным слоем алюминия или смешанным слоем, кислород предпочитает занимать позицию короткого моста между. В первом случае это мостиковая позиция между двумя атомами алюминия, а во втором – между алюминием и титаном. На стехиометрической поверхности TiAl₃(100), адсорбция кислорода наиболее предпочтительна в мостиковой позиции между атомами титана и алюминия, что также обусловлено электронными факторами, при этом значение энергии связи в трехкратно координированной F2-позиции над треугольником, образованном двумя атомами алюминия и атомом титана, лишь на 0.28 эВ меньше.

Проведенный расчет значений энергетических барьеров для кислорода в сплаве TiAl₃ позволил определить наиболее предпочтительные пути миграции кислорода. Показано, что наименьший энергетический барьер имеет место при диффузии кислорода между тетраэдрическими позициями в направлении [100] в области между алюминиевым и смешанным слоем, а также вдоль алюминиевого слоя и при его пересечении. Проведено сопоставление рассчитанных барьеров с ранее полученными результатами по диффузии кислорода в сплаве TiAl [3]. Показано, что уменьшение концентрации титана приводит к понижению энергетических барьеров, а позиции с повышенной координацией титаном, хотя и являются предпочтительными для сорбции кислорода, но уже не могут служить его “ловушками”.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-91150).

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., проф. Кулькова С. Е.

[1] Schmitz-Niederer M., Schütze M. // Oxid. Met. 1999. V. 52. P. 225.

[2] Полмеар Я. // Техносфера, 2008. – 464 с.

[3] Кулькова С. Е., Бакулин А. В., Ху Ц. М., Янг Р. // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. С. 292.

Синтез соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов РЗЭ

Ю. М. Литвинова¹, Я. М. Гайфулин¹, Ю. В. Миронов^{1,2}

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

litvjm@gmail.com

Разработка самособирающихся систем из предварительно созданных строительных блоков представляет интерес как путь создания функциональных материалов. Тетраэдрические халькоцианидные кластерные анионы рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) [1, 2] являются перспективными строительными блоками, благодаря большому количеству амбидентатных цианидных групп и могут быть использованы для синтеза координационных соединений с разнообразными структурами и физико-химическими свойствами. Включение катионных комплексов лантанидов в структуру получаемых координационных соединений на основе кластерных анионов может придать магнитные и люминесцентные свойства материалам на основе этих соединений. Ранее было показано, что присутствие органических молекул в системе $\text{Ln}^{3+}/[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ влияет на структуру и размерность полученного координационного полимера [3]. Целью нашей работы является синтез соединений, включающих кластерный анион рения $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, катионы лантанида Ln^{3+} и N-донорный лиганд. В качестве лигандов использовались 4,4'-бипиридил и 1,10-фенантролин. Взаимодействие солей кластерного аниона с катионными комплексами лантанидов в смеси $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ приводило к получению ионных, олигомерных и полимерных соединений. Соединения с олигомерной структурой включают соли димерного кластерного аниона $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) и соль гексамерного аниона $[\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{ReTe}_4(\text{CN})_{12}\}_3]^{3-}$. Полимерные соединения представлены большим числом структур цепочечного типа с различными формами полимерной цепи. Были получены линейные, спиралевидные и ленточные формы. Особенный интерес представляют соединения с олигомерной и полимерной структурами с мостиковыми атомами лантанидов, т.к. данные соединения могут обладать интересными магнитными свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00013).

1. Laing M., Kiernan P. M., Griffith W. P.// J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. I. 7. P. 221.
2. Mironov Y. V., Virovets A. V., Artemkina S. B., Fedorov V. E.// J. Struct. Chem. 1999. V. 40. I. 2. P. 313.
3. Efremova O. A., Gayfulin Y. M., Mironov Y. V., Kuratieva N. V., Smolentsev A. I., Fedorov V. E.// Polyhedron. 2012. V. 31. I. 1. P. 515.

Фазообразование в тройных молибдатных системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Ho, Lu$)

А. В. Логвинова, Ж. Г. Базарова, Ю. Л. Тушинова

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ,
Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ
logvinova_alexandra@bk.ru*

Поиск новых соединений и исследование их с помощью физико-химических методов анализа позволяет решать основную задачу современной неорганической химии – получение новых функциональных материалов с заданными свойствами.

В последние годы активно изучались тройные молибдаты одно-, трех- и четырехвалентных металлов, так как они обладают высокой ионной проводимостью, люминесцентными, лазерными, пьезо- и сегнетоэлектрическими и другими свойствами. Ранее были изучены молибдатные системы с калием, лантаноидами и гафнием, однако данные по системам с калием, лантаноидами и цирконием в литературе отсутствуют. Изучение фазообразования в данных системах представляет собой большой теоретический и практический интерес, позволяя установить характер фазовых соотношений в системах в зависимости от природы исходных компонентов.

Данная работа посвящена исследованию фазообразования в тройных системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Ho, Lu$), определению термических и кристаллографических характеристик полученных соединений. Такой выбор трёхвалентных элементов позволяет наблюдать за изменением вида триангуляции тройных солевых систем в зависимости от природы РЗЭ.

Исследования субсолидусного строения тройных солевых систем $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Ho, Lu$) проводились с помощью метода «пересекающихся разрезов» с учетом литературных данных по двойным ограничивающим системам. Образцы для исследования готовили твердофазным синтезом из соответствующих оксидов и карбоната калия. Отжиг образцов проводили ступенчато в интервале температур 450 – 600°C в течение 100 – 150 ч с многократным промежуточным перетиранием до достижения равновесия. Равновесие в системах считалось достигнутым в случаях стабильности фазового состава образцов после нескольких последовательных отжигов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS ($CuK\alpha$ - излучение, графитовый монохроматор). Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция систем $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($Ln = Nd, Ho, Lu$). В системе с Nd образование новых соединений не наблюдается. В системах с Ho и Lu выявлено образование соединений состава $K_5LnZr(MoO_4)_6$ ($Ln = Ho, Lu$). Установлено, что полученные соединения изоструктурны между собой, а также соединениям $K_5LnHf(MoO_4)_6$ (тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$), выявленным в ранее изученных системах $K_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$ ($Ln = La - Lu, Y$).

Параметры элементарных ячеек полученных соединений уточнены нами на основании монокристалльных данных изоструктурных соединений. Термические свойства соединений $K_5HoZr(MoO_4)_6$ и $K_5LuZr(MoO_4)_6$ охарактеризованы с помощью метода ДСК на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Съёмка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Особенности электропроводности композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки

Е. А. Ляпунова^{а,б}, И. А. Морозов^{а,б}, О. Б. Наймарк^б

^аПГНИУ, Букирева, 15, Пермь, 614990

^бИМСС УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь 614013

lyapunova@icmm.ru

Создание новых функциональных материалов на основе наноуглеродов и неорганических соединений является одним из самых интенсивно развиваемых направлений современного материаловедения. В зависимости от процентного содержания наноуглеродов и их типа (графен, углеродные нанотрубки, фуллерены), природы второго компонента (металлы, оксиды металлов), их взаимной конфигурации и особенностей структуры поверхности раздела можно получать самые разнообразные свойства гибридных материалов. На их основе создаются активные электроды для топливных элементов [1], фотовольтаики и катализа [2], электромагнитных экранирующих покрытий и др.

В настоящей работе исследуются электропроводящие свойства объемного композита оксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки, полученного гидротермальным синтезом и закритической сушкой гидрогеля [3]. Реализованная технология синтеза аэрогеля обеспечила появление многочисленных локализованных проводящих областей на поверхности композита (рис. 1). Приводятся количественные оценки концентрации таких проводящих областей, обсуждаются свойства композита, обусловленные присутствием локальной проводимости, и возможные области его использования.

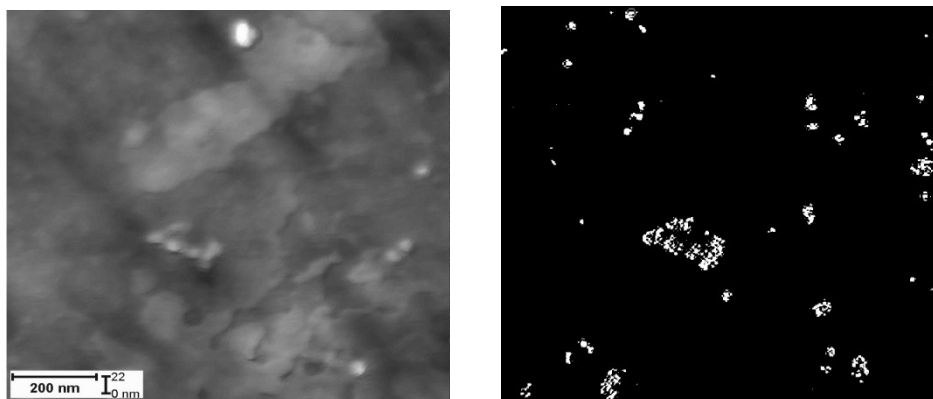


Рис. 1. Топографическая карта поверхности и соответствующая ей карта проводимости композита. Проводящая атомно-силовая микроскопия. Размер изображения 1 x 1 мкм

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-01-96015-урал_а, 14-01-00842а).

[1] J. S. Sakamoto, B. Dunn. *Journal of the electrochemical society*, **2002**, 149 (1), 26-30.

[2] C. J. Shearer, A. Cherevan, D. Eder. *Advanced materials*, **2014**, 26 (15), 2295-2318.

[3] Ляпунова Е.А., Уваров С.В., Лунегов И.В., Манохин С.С., Наймарк О.Б. Актуальные проблемы физики конденсированных сред. Екатеринбург: РИО УрО РАН, **2015**, 185 с.

Синтез и исследование свойств комплексов переходных металлов с производными бис(азол-1-ил)алканов

В. В. Матвеевская¹, Г. А. Аносова², А. С. Потапов^{1,2}

¹Национальный исследовательский ТПУ, Томск, Россия

²АлтГТУ им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия

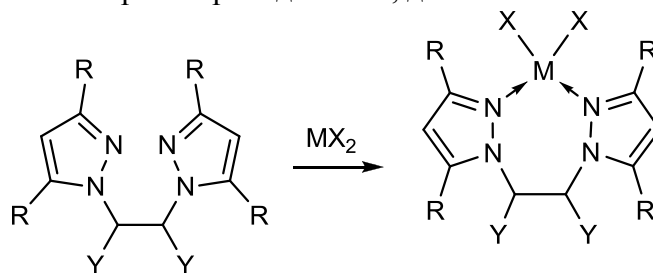
Vladislava-sun@mail.ru

Бис(азолил)алканы известны как соединения, которые способны образовывать комплексные соединения с переходными металлами и многими элементами главных подгрупп [1]. Производные бис(азолил)алканов, содержащие донорные атомы в линкере, также являются активными хелатообразующими лигандами и способны образовывать координационные соединения со многими переходными металлами. Химия подобных соединений изучена в меньшей степени.

Ранее нами были получены примеры комплексов некоторых переходных металлов с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-этандиолам. В данной работе мы сообщаем о синтезе координационных соединений меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с бис(пиразол-1-ил)-1,2-этандиолам (L_1), бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтаном (L_2) и бис(пиразол-1-ил)-1,2-дихлорэтаном (L_3). Лиганд L_1 получен по реакции пиразола с глиоксалем [2]. Хлорпроизводные получены по реакции бис(азол-1-ил)-1,2-этандиолам с тионилхлоридом [3].

Координационные соединения меди (II), никеля (II) и кобальта (II) были выделены в результате реакции солей металлов (хлориды, ацетаты и нитраты) с лигандами L_1 , L_2 и L_3 в этаноле или ацетоне при разном мольном отношении металл: лиганд (схема 1).

Полученные комплексы были охарактеризованы методом колебательной спектроскопии, измерением молярной проводимости, данными элементного анализа.



M = Cu, Co, Ni, Mn ; X = Cl, OAc,
NO₃, SO₄ ; Y = OH, Cl ; R = H, CH₃

Схема 1

1. С. Pettinari, R. Pettinari. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 663-691.
2. М.Ю. Каросева, А.С. Потапов, А.И. Хлебников. *Ползуновский вестник*, 2011, № 4, 6-9.
3. Нуднова Е.А., Потапов А.С., Хлебников А.И. Продукты конденсации азолов с глиоксалем как синтоны для получения поли(азолил)этанов // IV Молодежная конференция ИОХ РАН. Сборник тезисов докладов. Москва – 2010. – 152-153 с.

Тонкослойные структуры h-BN/GaAs(100): термодинамические и экспериментальные исследования

И. С. Меренков

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
merenkov@niic.nsc.ru

Нитрид бора (BN) является одним из наиболее перспективных синтетических материалов, который может существовать в нескольких аллотропных модификациях (хорошо известны – гексагональная и кубическая) и наноструктурных формах (нанотрубки, монослои, наностенки и т.д.). Структурные параметры модификаций BN схожи с параметрами аналогичных форм углерода. В настоящее время внимание ученых сфокусировано на получении и исследовании новых наночастиц нитрида бора. Процесс формирования наноструктуры может быть заметно ускорен в присутствии жидких металлических частиц, образующихся, например, на подложке GaAs при их нагреве. Целью данной работы является термодинамическое моделирование, разработка методики PECVD синтеза нанокристаллических пленок h-BN на подложках GaAs(100) и изучение зависимостей изменения их свойств и структуры от условий получения.

Термодинамическое моделирование многокомпонентной системы В-N-H-O-Ga-As было проведено в широком диапазоне температур 300 - 2000 К и общего давления $1 \cdot 10^{-8}$ - 760 Торр в программе БдМЭТ (ИНХ СО РАН). Было показано существование фазы BN без примеси кислорода в условиях низкого давления ($1 \cdot 10^{-2}$ Торр) и высокой температуры (> 1300 К). Нанокристаллические пленки h-BN были получены с помощью плазмохимического осаждения из газовой фазы из боразина, как мономолекулярного предшественника, в смеси с аммиаком. Процесс проводился при пониженном давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Торр и температурах 673-1073 К. Мощность плазмы составляла 50 Вт. Пленки осаждались на подложки GaAs(100). С помощью элементного анализа (EDS) было показано, что полученные пленки имеют близкое к стехиометрическому отношению В/N в области экспериментальных условий. Также в пленках было обнаружено незначительное количество атомов кислорода (< 8 ат.%). Исследование ПЭМ показало отсутствие аморфного переходного слоя между пленкой и подложкой GaAs(100). Подобный слой, как правило, присутствует в случае использования подложки Si(100). В ИК-спектрах пленок наблюдались полосы поглощения при 800 и 1380 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей в h-BN. При температуре синтеза ниже 773 К в спектрах представлены широкие полосы поглощения водородосодержащих связей (N-H). Морфология поверхности пленок зависит от температуры синтеза. Поверхность пленок, полученных при высокой температуре (> 573 К), имеет неровности, образованные вытянутыми структурами, имеющими ширину до 40 нм и длиной около 200 нм. Результаты ВРПЭМ показали, что пленка состоит из аморфной фазы и нанокристаллической фазы h-BN. Последняя состоит из слоистых кристаллитов, имеющих поперечный размер 5-8 нм и образующих столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно подложке, так называемые «nanowalls». Оптические свойства пленок h-BN на подложке GaAs(100) были исследованы с помощью спектроскопии.

Естественные локализованные молекулярные орбитали в трехъядерных селенидных кластерах Rh и Ir и их роль в магнитном экранировании ядер селена

И. В. Мирзаева

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
dairdre@gmail.com

При замене Rh на Ir в катионах $[\text{Se}_2\text{M}_3\text{Cr}^*_3]^{2+}$ $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ [1,2] геометрические параметры системы не изменяются, однако топологический анализ распределения электронной плотности показывает различную картину связывания в этих системах. В частности, в $[\text{Se}_2\text{Ir}_3\text{Cr}^*_3]^{2+}$ присутствуют связи Ir-Ir, а в $[\text{Se}_2\text{Rh}_3\text{Cr}^*_3]^{2+}$ связи Rh-Rh отсутствуют. Кроме того, сигнал ЯМР ^{77}Se в катионе с Ir сдвинут в слабое поле по сравнению с катионом с Rh. В настоящей работе мы попытались более детально, с использованием методов на основе молекулярных орбиталей, охарактеризовать связывание в катионах $[\text{Se}_2\text{M}_3\text{Cr}^*_3]^{2+}$ $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ и выяснить, какие элементы химической структуры (неподеленные пары электронов, электроны ковалентных связей и т.п.) имеют наибольшее влияние на величину магнитного экранирования ядер селена в этих катионах.

Для этого в рассматриваемых системах были найдены естественные связевые орбитали и естественные локализованные молекулярные орбитали (NBO и NLMO)[3]. Оказалось, что в рамках данного метода связи Ir-Ir также не обнаруживаются, но в рассматриваемых катионах есть различия в составе орбиталей, относящихся к связям M-Se. Для $\text{M} = \text{Rh}$ обнаруживается большая заселенность разрыхляющей орбитали M-Se, а для $\text{M} = \text{Ir}$ обнаруживается небольшой вклад в связь от p-орбитали Ir. Орбитали, относящиеся к неподеленным парам на селене, в обоих катионах имеют одинаковый состав. Далее были определены индивидуальные вклады от каждой орбитали NLMO в магнитное экранирование ядер селена в рассматриваемых катионах. Наибольший вклад в парамагнитную составляющую экранирования, как и следовало ожидать, дают орбитали, относящиеся к неподеленным парам на селене и к связям M-Se. При замене Rh на Ir уменьшается вклад обеих этих составляющих.

Расчеты выполнялись с помощью программного комплекса ADF[4]. Анализ естественных связевых орбиталей и естественных локализованных молекулярных орбиталей выполнялся в NBO5[5]. Расчет и топологический анализ распределения электронной плотности выполнялся в Dgrid-4.6[6].

Автор выражает благодарность Абрамову П.А. за предоставление чрезвычайно интересных объектов для исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-331333 мол_a)

1. Абрамов, П. А., Соколов, М. Н., Мирзаева, И. В. и Мороз, Н. К. // Координационная Химия. 2013. Т. 39, № 5. С. 271.

2. Abramov, P. A., Zakharchuk, N. F., Virovets, A. V., Mirzaeva, I. V., and Sokolov, M. N. // J. Organomet. Chem. 2014. Vol. 767. P. 65.

3. Glendening E.D., Landis C.R., Weinhold F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. Vol. 2, № 1. P. 1.

4. Baerends E.J. et al. ADF: SCM, Vrije Universiteit, Theoretical Chemistry: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

5. Glendening E.D. et al. NBO 5.0, Theoretical chemistry institute, University of Wisconsin, Madison, 2001, <http://www.chem.wisc.edu/nbo5>

6. Kohout M. DGrid-4.6, Radebeul, 2011, <http://www.cpfs.mpg.de/~kohout/dgrid.html>

Каталитические свойства смешанных оксидов MAIO_x (M = Li, Mg, Ni, Zn) в реакции альдольно-кетоновой конденсации фурфурола с ацетоном

Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, Л. Н. Степанова, О. В. Маевская,
А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов

ИППУ СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040
ch-mrm@mail.ru

Каталитические процессы переработки продуктов деструкции растительной биомассы в последнее время привлекают внимание исследователей в связи с открывающейся возможностью получения из возобновляемого сырья востребованных химических продуктов. В частности, большое число работ посвящено исследованию альдольно-кетоновой конденсации фурфурола, получаемого из растительных полисахаридов, с алифатическими кетонами в присутствии катализаторов основной природы [1, 2]. Продукты реакции, α,β -непредельные кетоны, используются, например, как ароматизаторы в пищевой промышленности, мономеры фурановых смол, а также в синтезе лекарственных препаратов. Промышленные технологии альдольной конденсации основаны на использовании гомогенных основных катализаторов, таких как NaOH или Ca(OH)₂. Недостатками таких гомогенно катализируемых систем являются необходимость нейтрализации катализатора после завершения реакции, а также большие объемы сточных вод. Поэтому в настоящее время внимание многих исследователей привлекает разработка экономичных и экологически безопасных и в то же время высокоактивных в альдольной реакции гетерогенных катализаторов. Смешанные оксиды могут рассматриваться как наиболее подходящие.

В докладе представлены результаты исследования влияния состава и физико-химических характеристик (пористая структура, кислотно-основные свойства) смешанных оксидов MAIO_x (M = Li, Mg, Ni, Zn) на их каталитические свойства в аквафазной альдольно-кетоновой конденсации фурфурола с ацетоном. Каталитические эксперименты проводили при температуре 70 °С и мольном отношении фурфурол/ацетон = 0.1.

Среди исследованных образцов смешанных оксидов никель- и цинксодержащие композиции оказались неактивными в реакции конденсации, что может быть связано с амфотерной природой двухвалентного металла-компонента оксида, а для никельалюминиевого образца (Ni/Al = 3) – также с отсутствием «эффекта памяти» [3]. Катализаторы MgAlO_x и LiAlO_x характеризуются высокими активностью в превращении фурфурола и селективностью в образовании 4-(2-фурил)-3-бутен-2-она. Наиболее основной среди исследованных катализаторов литийсодержащий образец (Li/Al = 0.5) обеспечивает существенно большую скорость превращения фурфурола по сравнению с магнийсодержащими образцами, и уже через 30 мин после начала реакции достигается полная конверсия фурфурола с селективным образованием 4-(2-фурил)-3-бутен-2-она. Магнийсодержащие образцы обладают меньшей активностью в реакции по сравнению с катализатором LiAlO_x, однако позволяют достигать высокой селективности по 4-(2-фурил)-3-бутен-2-ону (до 97 %) при высокой конверсии фурфурола (95 – 100 %). Вместе с тем, наибольшей активностью среди магнийалюминиевых композиций обладает самый основной образец с мольным отношением Mg/Al = 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-04405).

[1] Ordóñez S., Díaz E. et al. // Catal. Today. 2011. Vol. 167. P. 71.

[2] Shen W., Tompsett G.A. et al. // Appl. Catal. A. Gen. 2011. Vol. 392. P. 57.

[3] Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н. и др. // Изв. АН, сер. хим. 2013. № 11. С. 2349.

Синтез, исследование строения и свойств $\{Zn^{II}-Eu^{III}\}$ -гетерометаллических комплексов с карбоновыми кислотами, содержащими ароматические фрагменты

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

ИОНХ РАН, Ленинский проспект 31, Москва 119991
sanikol@igic.ras.ru

Известно, что эффективность люминесценции ионов лантанидов определяется наличием в составе соединения лигандов-антенн, которые характеризуются высокими коэффициентами экстинкции и могут передавать поглощенную энергию возбуждения ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов. Так же возможно увеличение эффективности передачи энергии от ароматических фрагментов за счет использования металлсодержащих фрагментов, так называемых *d*-блоков. Исследования влияния *d*-металлов и ароматических лигандов на люминесцентные характеристики гетерометаллических комплексов лантанидов являются актуальными при поиске новых функциональных материалов.

Ранее нами было показано, что действие нитратов цинка и европия на калиевые соли ароматических карбоновых кислот с последующим введением в реакцию дополнительных N-донорных гетероциклических лигандов приводит к образованию полиядерных гетерометаллических комплексов $Zn^{II}-Eu^{III}$, проявляющих люминесцентные свойства. Такой метод синтеза сопровождается осаждением из органических растворителей нитрата калия, что в ряде случаев негативно сказывается на чистоте целевых продуктов. В связи с этим был разработан альтернативный метод синтеза таких гетерометаллических комплексов, основанный на замещении анионов пивалиновой кислоты в пивалатных комплексах с трёхядерным $\{Zn_2Eu\}$ -металлоостовом при действии избытка ароматических карбоновых кислот (исходные пивалатные Zn-Eu-соединения получают в реакциях $[Zn(Piv)_2]_n$ (Piv^- – анион пивалиновой кислоты,) и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в присутствии или отсутствии N-донорных лигандов и обладают растворимостью в MeCN и CH_2Cl_2).

Показано, что действие α -нафтойной кислоты (α -naphH) на $[Zn_2Eu(OH)(NO_3)_2(Piv)_4(phen)_2]$ ($phen$ – 1.10-фенантролин) приводит к образованию тетраядерного комплекса $[Zn_2Eu_2(NO_3)_2(\alpha$ -naph) $_8(phen)_2]$. Таким образом, замещение анионов Piv^- на α -naph $^-$ протекает с перестройкой металлоостова исходного комплекса. При действии 1-нафтилуксусной кислоты (1-naphacH) на соединение $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(diMe-bpy)_2]$ ($diMe-bpy$ – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин) происходит аналогичная модификация металлоостова с образованием комплекса $[Zn_2Eu_2(NO_3)_4(1$ -naphac) $_6(diMe-bpy)_2]$. В реакциях 4-бифенилкарбоновой кислоты с $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6L_2]$ ($L = Py, 2,3-Lut$) образуются комплексы $[Zn_2Eu(NO_3)(4-PhC_6H_4CO_2)_6L_2]$. В данных реакциях наблюдается только замещение органических анионов с сохранением металлоостова исходного комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (гранты МК-5522.2014.3, НШ-4773.2014.3).

Синтез, строение и магнитные свойства новых комплексов меди(II) с *N*-этилимидазолил-замещенным нитронилнитроксилом

И. В. Обшарова^{а,в}, С. Е. Толстиков^а, Е. В. Третьяков^б, Г. В. Романенко^а,
А. С. Богомяков^а, С. В. Фокин^а, В. И. Овчаренко^а

^аМТЦ СО РАН, ул. Институтская 3а, Новосибирск 630090

^бНИОХ СО РАН, пр. Лаврентьева 9, Новосибирск 630090

^вНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

Irina.obsharova@tomo.nsc.ru

В настоящей работе разработаны методы синтеза 4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (L) и комплексов [Cu(hfac)₂] с ним. Показано, что при соотношении [Cu(hfac)₂] к L, равном 1:2, и проведении реакции в смеси ацетона с EtOH образуется молекулярный комплекс [Cu(hfac)₂L₂] (Рис. 1). В данном соединении лиганды L координированы к иону Cu(II) посредством атома N имидазольного цикла, образуя комплекс, являющийся структурным аналогом ранее исследованных «прыгающих» кристаллов [1]. Было установлено, что хемомеханическую активность [Cu(hfac)₂L₂] не проявляет.

При взаимодействии эквимольных количеств [Cu(hfac)₂] и L в различных синтетических условиях были получены биядерные комплексы [Cu(hfac)₂L₂]₂·Ph-Me и [Cu(hfac)₂L₂]₂ (Рис 2), претерпевающие спиновый переход при температуре 100 К.

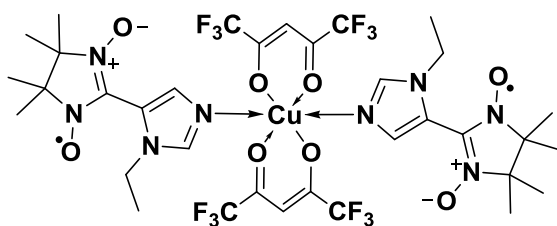


Рис. 1. [Cu(hfac)₂L₂]

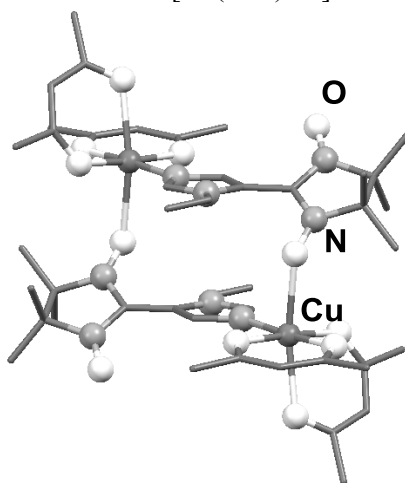


Рис. 2. [Cu(hfac)₂L₂]₂

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-13-30012).

[1] V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, E. Yu. Fursova, O. V. Kuznetsova, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4307.

Исследование многокомпонентных систем с клатратообразованием при определении температурных режимов сублимационной сушки

А. Г. Огиенко¹, Е. Г. Богданова^{1,2}, В. А. Дребущак^{2,3}, А. Ю. Манаков^{1,2}

¹ ИХХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

² НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

³ ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

andreyogienko@gmail.com

Сублимационная сушка – популярный и стремительно развивающийся технологический процесс. Одной из важнейших причин является незаменимость метода для создания новых высокоэффективных лекарственных форм, в том числе на основе термолabileльных БАВ растительного и животного происхождения. Со второй половины XX века сублимационная сушка стала применяться также как один из процессов криохимической технологии [1], представляющей собой комплекс процессов, среди которых основным является быстрое замораживание растворов солей материалообразующих компонентов, позволяющее сохранить присущую исходному раствору высокую химическую гомоненность в твердой фазе. Для получения продукта надлежащего качества необходимо проводить процессы отжига и сублимационной сушки в условиях, при которых не происходит образования жидких фаз в системе, что важно для недопущения увеличения размеров частиц, образовавшихся при заморозке растворов, и потере тем самым высокодисперсного состояния. Основные физико-химические методы определения температурных режимов охлаждения, отжига и процесса сублимационной сушки – ДСК, РФА, крио-микроскопия.

Клатратный гидрат, образующийся в системе «ТГФ-вода», обладает наибольшей термической устойчивостью (+4,5°C, 1 атм.) среди всех известных к настоящему времени гидратов кубической структуры II (КС-II, $Fd\bar{3}m$, $a \sim 17.1 \text{ \AA}$, ТГФ·17Н₂О), образуемых легкокипящими жидкостями. Поэтому смешанный растворитель «ТГФ – вода» представляет наибольший интерес для получения ультрадисперсных порошков (УДП) и твердых дисперсных систем (ТДС) методом сублимационной сушки.

Поскольку результаты экспериментов с использованием методов РФА и ДСК не могли быть объяснены в рамках допущений, что растворенное вещество (NH₄NO₃, глицин, NaCl, парацетамол и т.д.) является индифферентной фазой по отношению к гидрату ТГФ, а политермические сечения «гидрат ТГФ – растворенное вещество» тройных систем «вода-ТГФ-растворенное вещество» является квазибинарным, с использованием [2] было проведено моделирование возможных вариантов строения фазовых диаграмм данных систем. На основании экспериментальных данных и предложенной модели мы делаем вывод, что добавление третьего компонента приводит к изменению характера плавления гидрата ТГФ (двойная система «вода-ТГФ»: конгруэнтное плавление; тройные системы «вода-ТГФ-растворенное вещество»: инконгруэнтное плавление). Таким образом, лимитирующей стадией сублимационной сушки становится удаление гидрата ТГФ сублимацией при температурах ниже температуры четырехфазной перитектической реакции, которая, как правило, близка к температурам плавления эвтектик в системах «вода-растворенное вещество». Показано, что использование смешанного растворителя с клатратообразованием дает возможность получения УДП и ТДС методом сублимационной сушки.

[1] Shlyakhtin O.A., Tretyakov Y.D. // J. Mater. Chem. 1999. V.9, №1. P.19.

[2] Халдожаниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Отв. ред. Ф.А. Кузнецов. Новосибирск: ИХХ СО РАН, 2004.

Комплексы переходных металлов с гетероароматическими халькоген-азотными лигандами

Д. С. Огиенко, Т. С. Сухих

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
d_ogienko@niic.nsc.ru

В последние годы интенсивно развивается химия халькоген-азотных гетероциклов. Тиadiaзолы и их производные, прежде всего, интересны своими фотофизическими свойствами. Их применение возможно в различных областях практической деятельности – от солнечных батарей до флуоресцентных биологических меток [1,2]. Данная работа посвящена синтезу и изучению координационных соединений, лигандами в которых являются нейтральные или депротонированные формы следующих халькогенadiaзолов, имеющих аминогруппы ($\text{NH}_2\text{-btd}$, $\text{NH}_2\text{-bsd}$), меркаптогруппы (tdas^{2-}) и кетоимины (acnacbtd^-) (рис.1).

Проведены реакции 4-амино-2,1,3-бензотиadiaзола ($\text{NH}_2\text{-btd}$) с CdCl_2 . Обнаружено, что в зависимости от соотношения исходных реагентов можно выделить чистый продукт $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$ и этот же продукт в смеси с комплексом $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]_n$. В обоих случаях по данным рентгеноструктурного анализа соединения имеют полимерное строение. В реакции с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом ($\text{NH}_2\text{-bsd}$) был получен $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]_n$, который оказался изоструктурен соединению $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]_n$.

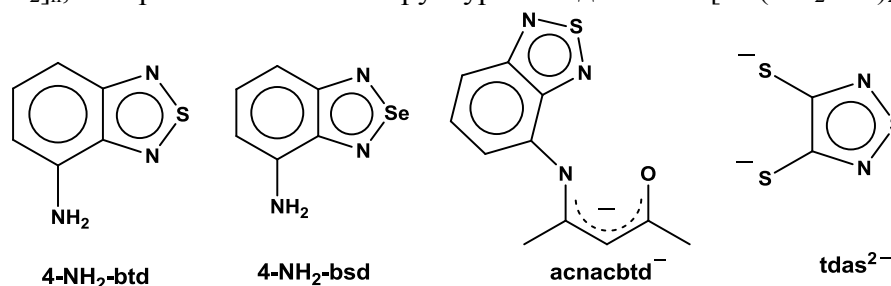


Рис.1 Органические соединения, используемые в качестве лигандов

Изучены фотолюминесцентные свойства полученных комплексов. В случае кадмиевого комплекса $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$ наблюдается длинноволновый сдвиг по сравнению с $\text{NH}_2\text{-btd}$. Однако соединения $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]_n$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]_n$ не проявляют люминесценцию.

В случае реакции хлорида палладия с кетоиминатным лигандом получено соединение $[\text{Pd}(\text{acnacbtd})_2]$, в котором координировано два лиганда за счет атомов кислорода и атомов азота имино-группы. Строение комплекса плоскочувдратное, что характерно для комплексов палладия.

Установлено строение и изучены люминесцентные свойства $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{tdas})_2]$, который далее был использован как источник лиганда tdas^{2-} . Взаимодействием $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{tdas})_2]$ с $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ получен комплекс $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{tdas})_2]\cdot\text{DMF}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 13-03-01088, 14-03-31466).

Научный руководитель Конченко Сергей Николаевич, заведующий лабораторией №307.

[1] Neto B.A.D. et. al. // Eur. J. Org. Chem. 2013. №2. P.228.

[2] Neto B.A.D. et. al. // Acc. Chem. Res. 2015. №48. P.1560

Оптические и фотолюминесцентные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, полученных из смесей тетраметилдисилазана с азотом и кислородом

А. Г. Плеханов

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
plehanov@niic.nsc.ru

Оптоэлектроника является одним из наиболее динамично развивающихся научно-технических направлений в связи с резким расширением круга областей применения. Важнейшим этапом этого развития является создание новых материалов и структур на их основе, обладающих необходимыми свойствами, и соответствующих процессов их получения. Среди них весьма перспективны плазмохимические процессы получения прозрачных, аморфных тонких пленок с использованием легколетучих кремнийорганических соединений типа силанов.

Нами разработана методика получения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния методом PECVD с использованием 1,1,3,3-тетраметилдисилазана в смеси с азотом и кислородом. Полученные образцы исследовались набором современных методик, которые показали, что пленки обладают высоким пропусканием света ($k \sim 96-99\%$) в ультрафиолетовой, видимой и ИК области спектра, даже в случае высокотемпературных процессов (рис. 1), что связано с уменьшением содержания углерода в пленках с ростом температуры синтеза.

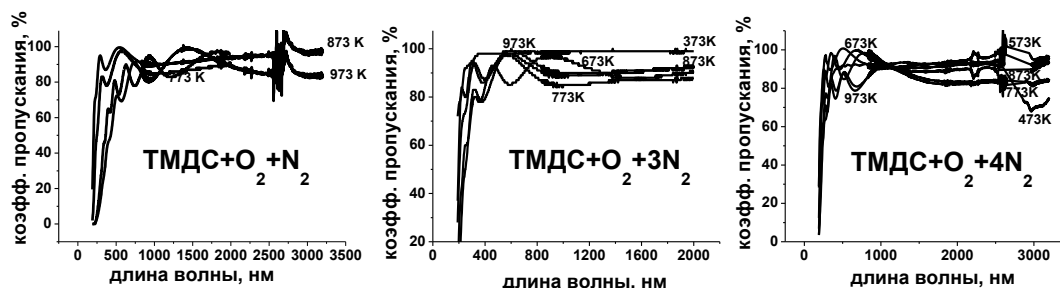


Рис. 1. Зависимость коэффициента оптического пропускания пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ от состава газовых смесей $\text{TMDC}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ и температуры синтеза

Пленки, выращенные из смеси $\text{TMDC}+\text{O}_2+4\text{N}_2$, при всех температурах синтеза показывают сильную фотолюминесценцию при длине волны 430 нм, которая превышает фотолюминесценцию аналогичных пленок, выращенных из TMDC в смеси с гелием (Рис. 2). Исследование структуры пленок методом РФА-СИ на станции «Прецизионная дифрактометрия и Аномальное рассеяние» показало наличие в пленках нанокристаллов, относящихся, в основном, к фазам $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, которые, возможно, и являются центрами фотолюминесценции наряду с оборванными связями.

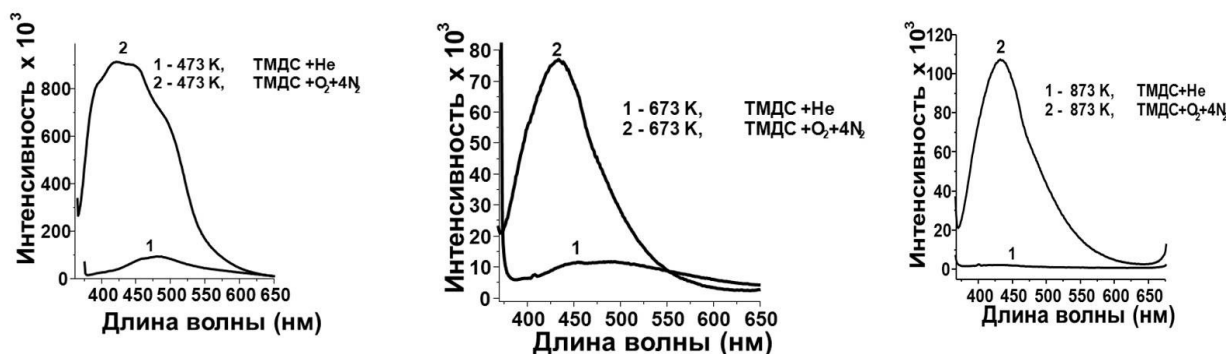


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01167.
Научный руководитель Н.И. Файнер

Исследования металл-органических каркасов методом ЭПР спиновых зондов

А. С. Порываев^{а,б}, А. М. Шевелева^{а,б}, Д. И. Колоколов^в, А. Г. Степанов^в, М. В. Федин^а

^аМТЦ СО РАН, ул.Институтская 3а, 630090, Новосибирск, Россия

^бНГУ, ул.Пирогова 2, 630090, Новосибирск, Россия

^вИК СО РАН, пр. Лаврентьева. 5, 630090, Новосибирск, Россия

poruyvaev@tomo.nsc.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой пористые, одно-, двух- или трехмерных структуры, состоящие из ионов металлов или кластеров, соединённых между собой органическими молекулами (линкерами). В последние десять лет количество статей, посвященных синтезу и исследованию МОК, постоянно увеличивается. Бурное развитие этого направления связано с возможностью варьирования размера пор и свойств каркаса, а также множеством перспективных применений, таких как селективная адсорбция газов, разделение изомеров и хиральных молекул, катализ.

Важной особенностью данных соединений является способность осуществлять структурные перестройки при изменении внешних условий, таких как давление и температура ("дышащие" свойства). Детектирование данных структурных изменений их характеристика связаны со значительными трудностями. На данный момент используются такие методы как нейтронное рассеяние и ЭПР спиновых зондов [1]. Второй из упомянутых методов представляется гораздо более дешевым и простым в исполнении.

В данной работе исследовалась структурная динамика и взаимодействия типа гость-хозяин в каркасе MIL-53(Al) с использованием метода ЭПР и спиновых зондов (ТЕМПО, ТЕМПОЛ, ТЕМПОН, 4-ацетамидо-ТЕМПО) в X-диапазоне. Было показано, что для радикалов ТЕМПО, ТЕМПОЛ, ТЕМПОН анализ формы линии спектров ЭПР и второго интеграла от спектров отражает структурное состояние, в котором находится каркас MIL-53(Al). Для зондовой молекулы 4-ацетамидо-ТЕМПО не наблюдается изменений спектров ЭПР при структурных перестройках каркаса. Результаты, полученные методом ЭПР, были подтверждены молекулярно динамическими расчетами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 14-03-00224 и гранта Президента РФ MD-276.2014.3.

[1] Sheveleva A., Kolokolov D., Gabrienko A., Stepanov A., Gromilov S., Shundrina I., Sagdeev R., Fedin M, Bagryanskaya E. J.Phys.Chem.Let. 2014, 5, 20-24

Влияние природы дополнительного газа на состав пленок, осажденных из ферроцена

Р. В. Пушкарев

ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, Академика Лаврентьев пр., 3
pushkarev@niic.nsc.ru

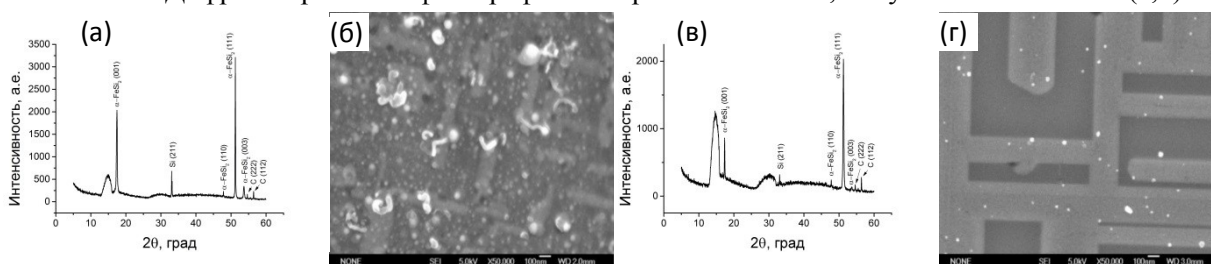
Для такой быстроразвивающейся области электроники как спинтроника в последнее время остро встал вопрос поиска материала, который сочетал бы в себе свойства ферромагнетика и полупроводника. Одним из классов соединений, которые удовлетворяют этим требованиям, являются «разбавленные ферромагнитные полупроводники». Карбонитрид кремния с включениями ферромагнитных фаз железа, например, его силицидов, входит в этот класс соединений, что позволяет рассматривать его как один из претендентов для создания на его основе устройств спинтроники.

В литературе описаны различные способы получения такого материала, в том числе методом химического осаждения из газовой фазы. Для получения целевого материала нами были выбраны в качестве исходных газовые смеси кремнийорганических соединений с ферроценом. Для более полного понимания процессов роста ценным является изучение процесса разложения ферроцена, как вещества-источника железа. Изучение состава и структуры получающегося продукта является важным этапом для дальнейшей работы над материалом, столь необходимым кремниевой спинтронике.

В нашей работе синтез железосодержащих пленок был проведен методом химического осаждения при пониженном давлении ($\sim 5 \times 10^{-2}$ Торр) с использованием двух газовых смесей: ферроцена с гелием и ферроцена с водородом на подложках Si(100). Процесс проводился в области температур 750-1000 °С.

По данным ИК – спектроскопии установлено, что в полученных образцах присутствует связь Fe-Si. На дифрактограммах, полученных методом РФА, присутствуют дифракционные линии, относящиеся к фазе α -FeSi₂. На дифрактограммах рассматриваемых пленок имеются дифракционные линии плоскости (111) α -FeSi₂ с высокой интенсивностью (Рис. 1 – а, б). Сравнивая наши результаты с близкими результатами, полученными в работе [1], можно отнести образование ориентированных кристаллов α -FeSi₂ к проявлению их эпитаксиального роста на поверхности кремниевой подложки, чему способствует малая разница ($\sim 3\%$) между параметрами решеток α -FeSi₂ и кремния. По данным энергодисперсионной спектроскопии с увеличением температуры синтеза возрастает содержание углерода в пленках, и при 1000 °С его доля велика в случае использования гелия в смеси с ферроценом, а замена его на водород позволяет значительно понизить содержание углерода в образцах. Методом КРС – спектроскопии установлено, что углерод существует как в аморфном виде, так и в виде нанокристаллов графита и нанотрубок. Также методом КРС было показано, что при переходе от гелия к водороду при 950°С углеродсодержащие фазы не входят в состав пленок. При исследовании поверхности пленок, полученных ниже температуры 950 °С методами РЭМ и АСМ было установлено, что на поверхности подложки Si(100) растут кристаллы с преимущественной ориентацией (Рис. 1 – в, г).

Рис. 1. Дифрактограммы и фотографии поверхности пленок, полученных из смеси: (а,б) –



ферроцена и гелия, (в,г) – ферроцена и водорода при 950 °С

1. Vouroutzis N., Zorba T.T., Dimitriadis C. a. et al. // J. Alloys Compd. - 2008 - **448**, № 1-2 - P. 202–205.

Научный руководитель – Файнер Н.И.

Оптические и сцинтилляционные характеристики монокристаллов BaBrI, активированных редкоземельными ионами

А. И. Русаков, А. О. Васильковский, А. А. Шалаев

ИГХ СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033
rusakov@igc.irk.ru

Сцинтилляторы – вещества, обладающие способностью испускать некоторое число фотонов с той или иной энергией при поглощении ионизирующего излучения. Часть фотонов поглощается в объеме сцинтиллятора и вместо них образуются фотоны с меньшей энергией. После реабсорбционных процессов испускаются фотоны, спектр которых характерен именно для данного сцинтиллятора. Основными характеристиками сцинтилляторов являются: световой выход, энергетическое разрешение, время затухания сцинтилляций, плотность сцинтиллятора и не менее важные гигроскопичность и радиационная стойкость.

Не многие сцинтилляционные материалы имеют хорошее энергетическое разрешение, большой световой выход и высокую скорость сцинтилляций (время затухания). Одним из перспективных новых сцинтилляционных материалов является BaBrI:Eu²⁺. Теоретический световой выход составляет 81,000 фотон/МэВ, энергетическое разрешение около 3,4% [1]. Эти начальные значения делают BaBrI:Eu²⁺ одним из самых ярких и наиболее быстрых из известных Eu-активированных сцинтилляторов.

Монокристаллы BaBrI:Eu²⁺ и BaBrI:Ce³⁺ были синтезированы на многозонной термической установке методом Бриджмена-Стокбаргера в запаянных кварцевых ампулах. В качестве исходных соединений использовались BaBr₂, BaI₂ и активаторы EuBr₃, CeBr₃ с чистотой 99.9. BaBr₂ и BaI₂ смешивались в молярном соотношении 1:1. Подобраны оптимальные условия для роста: скорость роста 1 мм/ч, температурный градиент составил 8°C/см.

Получены монокристаллы BaBrI:Eu²⁺ с широким концентрационным рядом активатора Eu, от 0,01 до 5 молярных процентов. Кристаллы, активированные Ce имеют концентрации от 0,05 до 0,5 молярных процентов. Измерены их оптические и сцинтилляционные характеристики. По результатам измерений сделаны выводы что Eu входит в решетку в двухвалентном состоянии с характерными для него переходами 5d-4f [2]. Так же наблюдается зависимость положений пиков свечения от соотношения исходных веществ [3]. Высота пиков зависит от концентрации Eu²⁺, максимальная высота пика при концентрации Eu²⁺ 5%, минимальная высота при 0,01%. Оценен относительный световой выход: 21,000 фотон/МэВ при концентрации 0,01% Eu²⁺, 45,000 фотон/МэВ при 0,1% Eu²⁺, 74,000 фотон/МэВ при 5% Eu²⁺.

1. Chaudhry A., Boutchko R. //First-principles study of luminescence in Eu²⁺-doped inorganic scintillators.- Physical Review B 89, 155105, 2014.
2. Bizarri G, Bourret-Courchesne E.D., Yan Z, Derenzo S.E. //Scintillation and Optical Properties of BaBrI: Eu²⁺ and CsBa₂I₅: Eu²⁺, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 652 (2011) 234–237.
3. Gundiah G., Bizarri G., Hanrahan S.M., Weber M.J. //Structure and scintillation of Eu²⁺-activated solid solutions in the BaBr₂–BaI₂ system, Ieee Transactions On Nuclear Science, Vol. 58, No. 6, December 2011.

Микропористые карбоксилаты цинка – сорбционные, сенсорные свойства и соединения включения на их основе

С. А. Сапченко,^{a,б} Д. Г. Самсоненко,^{a,б} Д. Н. Дыбцев,^{a,б}, В. П. Федин^{a,б}

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ssapchenko@yandex.ru

Металл–органические координационные полимеры построены из металлических центров, объединенных с помощью органических мостиковых лигандов в периодические структуры. Особый интерес представляют координационные полимеры с каркасной структурой, устойчивые к обмену и удалению гостей. Низкая плотность, высокая площадь удельной поверхности и широкие возможности для химической модификации каркаса делают эти соединения перспективными материалами для сорбции и разделения газовых смесей, катализа, для разработки сенсоров.

Нами получены и охарактеризованы физико-химическими методами два микропористых координационных полимера на основе карбоксилатов цинка $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$ (**1**) и $[Zn_{11}(H_2O)_3(ur)_4(bpdc)_{11}]$ (**2**) (dmf = N,N-диметилформамид, ur = уротропин, H_2ndc = 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, H_2bpdc = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота).

Оба координационных полимера являются перманентно пористыми и проявляют сорбционные свойства по отношению к азоту, водороду, ацетилену, углекислому и угарному газам. Для соединений характерна высокая селективность по отношению к CO_2 и C_2H_2 , вызванная наличием некоординированных атомов азота лиганда уротропина. По этой же причине соединение **1** демонстрирует каталитические свойства в реакции Кневенагеля. Так, использование соединения **1** позволяет достичь 95% выхода в реакции между бензальдегидом и малонитрилом.

Координационный полимер $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$ содержит каналы диаметром 9 Å (рис. 1) и образует соединения включения с ароматическими углеводородами и их производными, а также с ферроценом. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что образование соединений включения протекает по типу превращения монокристалла в монокристалл. Включение разнообразных гостевых молекул оказывает влияние на фотолюминесцентные свойства всего каркаса, так включение нитробензола и ферроцена приводит к эффекту тушения люминесценции.

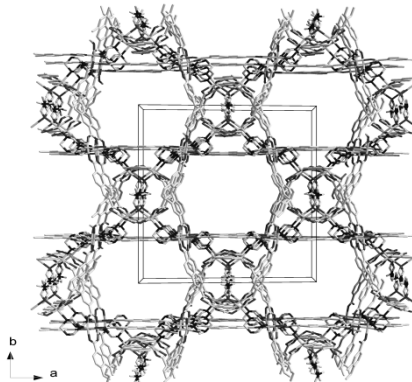


Рис. 1. Фрагмент структуры каркаса **1**. Вид вдоль оси *c*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства РФ (РН 14.Z50.31.0006).

Использование молекулярных пивалатных комплексов в качестве строительных блоков для получения пористых материалов

А. А. Сапьяник¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
sapiyanik@niic.nsc.ru

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) является бурно развивающейся областью науки на протяжении последних двух десятилетий. Интерес исследователей связан с практически неограниченными возможностями структурного дизайна и регулирования за счет этого свойств полученного материала. Наиболее часто используемые блоки в синтезе МОКП это различные поликарбоксилатные мостиковые лиганды и ионы металла. В данной работе предлагается отойти от уже достаточно хорошо изученных строительных блоков и использовать в синтезе КП полиядерные комплексы в качестве металлоцентров.

В лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ были синтезированы и подробно охарактеризованы полиядерные пивалатные комплексы различной структуры. Основная идея данной работы заключается в замещении пивалат-аниона ди- или трикарбоксилат анионами для получения протяженных структур. Нам удалось воплотить эту идею в жизнь. Для этого замещение проводили в следующих условиях:

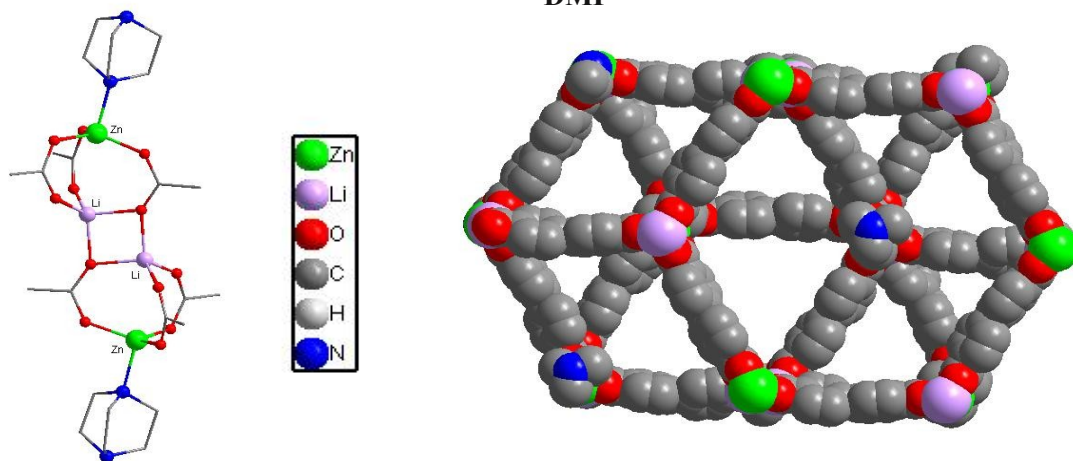
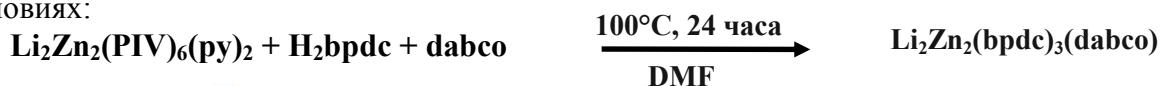


Рис.1. Структура строительного блока полимера (слева) и форма каналов (справа) соединения $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]_n$

Структуру полученного соединения определяли методом РСТА. Видно, что исходный полимерный фрагмент сохраняет свою структуру, а соединение блоков друг с другом происходит за счет 6 бифенилдикарбоксилатов и 2 молекул дабко. Фазовая чистота была подтверждена с помощью РФА. Выход составил 60%. Рассчитанный с помощью программного обеспечения PLATON доступный объем каналов составил 65% что говорит о потенциальной высокой пористости полученного соединения. Так же с использованием пивалатного комплекса был получен еще один координационный полимер на основе пивалатного комплекса следующего состава $[\text{Co}_2\text{Gd}_2(\text{bdc})_5(\text{dma})_5]_n$.

Гетерометаллические пивалатные комплексы были впервые использованы для получения МОКП. Синтезированы два новых координационных полимера, строение определено методом РСТА. Один из них обладает рассчитанным доступным объемом порядка 65% и является потенциально высокопористым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Мегагранта (проект № 301-31).

Научные руководители: член-корреспондент РАН В. П. Федин, проф. М. Шродер.

Фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Bi, Nd, Yb, Lu, In, Sc}$)

О. М. Басович¹, А. Н. Осокина², Е. Г. Хайкина^{1,2}, С. Ф. Солодовников³,
Т. С. Спиридонова^{1,2}, З. А. Солодовникова³

¹ БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

² БГУ, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000

³ ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
spiridonova-25@mail.ru

В последнее время широкую известность получили сложнооксидные соединения, содержащие разновалентные катионы и тетраэдрический анион. Среди них заметное место занимают тройные молибдаты лития, одно- и трехвалентных металлов, часть их которых представляет практический интерес благодаря люминесцентным, нелинейно-оптическим и ионопроводящим свойствам [1]. Перспективны в практическом отношении и многие натрийсодержащие тройные молибдаты. Соединения со свойствами твердотельных электролитов получены в результате исследования систем $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4\text{--M}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$) [2]. Высокая ионная проводимость зафиксирована у группы фаз, обнаруженных при систематическом изучении тройных солевых систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ [3]. Основываясь на близости ионных радиусов катионов Na^+ и Ag^+ , не исключалась возможность существования тройных молибдатов со значимыми функциональными свойствами и в аналогичных серебросодержащих системах.

В настоящей работе с целью выявления новых соединений в интервале температур 350–550°C с шагом 20–40°C методом «пересекающихся разрезов» изучено фазообразование в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Bi, Nd, Yb, Lu, In, Sc}$). Установлено образование шести новых фаз составов $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)$, $\text{Ag}_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+x}(\text{MoO}_4)_{15}$ ($R = \text{Yb, Lu, In}$), $\text{Na}_3\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$, принадлежащих к четырем структурным типам. Спонтанной кристаллизацией выращены монокристаллы $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)$, и по монокристалльным данным определены параметры элементарной ячейки нового тройного молибдата, близкие по своим значениям натриевому аналогу. Показано, что все найденные фазы изоформульны тройным молибдатам, полученным при исследовании аналогичных натрийсодержащих систем, и построены на близкой с ними структурной основе. Общность структур рассматриваемых семейств натриевых и серебряных соединений в совокупности со спецификой кристаллохимии катионов Ag^+ позволяет предполагать, что синтезированные в настоящей работе соединения представляют интерес как потенциальные ионные проводники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№13-03-01020).

Хайкина Елена Григорьевна, д.х.н., зав. лабораторией БИП СО РАН, зав. кафедрой ХФ БГУ.

[1] Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов.: Дис. д-ра. хим. наук – Улан-Удэ, 2008. – 446 с.

[2] Гасанов Ю.М. Синтез и строение двойных солей щелочных и редкоземельных элементов с тетраэдрическими анионами состава $\text{Me}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_3$ и $\text{Me}_5\text{M}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_4$: Дис. канд. хим. наук. – М., 1990. – 166 с.

[3] Савина А.А. Синтез, строение и свойства новых соединений в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ (R – трехвалентный металл): Дис. канд. хим. наук – Улан-Удэ, 2013. – 169 с.

Синтез и исследование физико-химических свойств MgAl и LiAl слоистых двойных гидроксидов как предшественников носителей для катализаторов дегидрирования алканов

Л. Н. Степанова, О. Б. Бельская, А. В. Василевич, О. Н. Бакланова, В. А. Лихолобов

ИППУ СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040
Lchem@yandex.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются уникальными по своей природе неорганическими соединениями, состоящими из положительно заряженных слоёв, составленных разновалентными катионами металлов, и межслоевых пространств, заполненных гидратированными анионами. Изменение природы и соотношения катионов металлов в слоях, а также состава межслоевых анионов позволяет целенаправленно изменять структурные, текстурные, адсорбционные и кислотно-основные свойства СДГ. В связи с этим СДГ находят широкое применение в качестве адсорбентов, катализаторов некислотного типа, носителей для катализаторов и т.п. Использование СДГ в качестве предшественников носителей для катализаторов дегидрирования алканов является перспективным направлением и открывает новые возможности получения основных носителей без дополнительного введения щелочных металлов. Встраивание щелочного металла непосредственно в структуру СДГ позволит усилить основные свойства получающихся носителей и тем самым уменьшить дезактивацию катализаторов.

Целью работы было получение MgAl-СДГ и LiAl-СДГ традиционным методом соосаждения и экологичным методом механохимического синтеза, а также сравнение физико-химических свойств их гидроксидных и оксидных форм.

Синтез MgAl-СДГ соосаждением заключался в добавлении по каплям водного раствора смеси нитратов магния и алюминия к водному раствору карбоната натрия. Процесс проводили при постоянных значениях pH = 10 и температуры = 60 °С. Механохимический синтез MgAl-СДГ и LiAl-СДГ проводили в планетарной мельнице АГО-2С при варьировании условий: частоты вращения мелющих тел и продолжительности обработки.

Структурные свойства СДГ исследовали методом РФА (дифрактометр D8 Advance, Bruker), а также методом спектроскопии ЯМР ²⁷Al (Avance-400 (Bruker)). Основные свойства СДГ оценивали определением точки нулевого заряда. Текстурные характеристики СДГ описаны, исходя из изотерм адсорбции – десорбции азота при 77,4 К (ASAP-2020, Micromeritics). Стабильность СДГ изучена с использованием термического анализа (прибор STA-449C Jupiter, Netzsch, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS-403C Aeolos).

В результате проведённых исследований было показано, что метод механохимического синтеза позволяет получить MgAl- и LiAl-СДГ за короткий промежуток времени и без дополнительных стадий, присутствующих в традиционном методе соосаждения. Согласно данным РФА, фазовый состав LiAl-СДГ представлен СДГ и тригидроксидом алюминия, соотношение которых меняется в зависимости от используемых условий синтеза. Термический анализ синтезированных материалов показал, что LiAl-СДГ являются более стабильными по сравнению с MgAl-СДГ. Температурный максимум дегидроксилирования и разложения межслоевых анионов для LiAl-СДГ составляет около 550 °С, тогда как для MgAl-СДГ это значение не превышает 460 °С. Введение лития привело к увеличению основности СДГ. Для прокалённых LiAl-СДГ характерно увеличение удельной поверхности и уменьшение среднего размера пор при возрастании времени воздействия и ускорении мелющих тел.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-04405).

Низкотемпературные магнитотранспортные свойства тонких пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением

И. А. Тамбасов¹, А. С. Тарасов^{1,2}, М. В. Рауцкий¹, В. Г. Мягков¹, Е. В. Ежикова³

¹ ИФ СО РАН, Академгородок 50, стр.38, Красноярск, 660036

² СФУ, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041

³ СибГАУ, просп. Красноярский рабочий, 31, Красноярск, 660014

tambasov_igor@mail.ru

Прозрачные проводящие оксиды в настоящее время интенсивно исследуются и широко используются в различных приложениях оптоэлектроники. Это связано с тем, что прозрачные проводящие оксиды одновременно обладает высокой прозрачностью в видимом диапазоне и достаточно хорошо проводят электрический ток.

Одними из самых используемых прозрачными проводящими оксидами являются оксид индия и легированный оловом оксид индия. In_2O_3 тонкие пленки используются в газовой сенсорике, тонкопленочных прозрачных транзисторах, тонких дисплеях, электрохромных устройствах и солнечных батареях [1].

Для повышения электрической проводимости, оксид индия обычно легируют различными элементами. При достаточно существенном легировании или с созданием композитных пленок, существует вероятность получить неупорядоченные материалы. Кроме того, даже ультрафиолетовое облучение может индуцировать дополнительное разупорядочение в оксиде индия [2]. В таких неупорядоченных материалах могут проявляться квантовые явления такие как слабая локализация, которые могут существенно влиять на транспортные свойства. Как правило, квантовые эффекты наблюдаются при низких температурах.

В данной работе были проведены исследования температурной зависимости сопротивления и магнитосопротивления пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением. Температурные измерения проведены в диапазоне от 4.2 до 272 К. Кроме того, магнитосопротивление было измерено вплоть до 1 Т.

По экспериментально полученным данным было выявлено, что, начиная с ~ 100 К, магнитосопротивление пленок оксида индия начинает иметь достаточно заметное значение. Магнитосопротивление тонких пленок оксида индия вплоть до 4.2 К имеет отрицательное значения. Для 1 Т при температуре 4.2 К магнитосопротивление имело значение $\sim 1.5\%$.

В рамках теории слабой локализации были построены аппроксимирующие кривые, которые достаточно хорошо легли на экспериментальные данные.

В заключении, необходимо отметить, что тонкие пленки оксида индия, полученные автоволновым окислением, имеют отрицательное магнитосопротивление. Магнитосопротивление было проанализировано с помощью теории слабой локализации. Кроме этого, были построены аппроксимирующие кривые, которые хорошо легли на экспериментальные данные.

Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант 15-02-00948-А), Советом по грантам Президента Российской Федерации (СП-317.2015.1) и программой Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере ("У.М.Н.И.К.")

[1] Granqvist C. G. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007. V. 91, № 17. P. 1529.

[2] Tambasov I. A., Maygkov V. G., Tarasov A. S., Ivanenko A. A., Bykova L. E., Nemtsev I. V., Eremin E. V., Yozhikova E. V. // Semiconductor Science and Technology. 2014. V. 29, № 8.082001.

Исследование секущих треугольников $\text{NaF-KI-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-KI-K}_2\text{MoO}_4$ четырёхкомпонентной взаимной системы Na,K||F,I,MoO_4

Е. В. Терентьева

СамГТУ, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100
Here.and.now-1@yandex.ru

Смеси, полученные на основе солевых конденсированных систем, широко применяются в разных областях: расплавляемые электролиты для химических источников тока (ХИТ), теплоаккумулирующие материалы, флюсы для сварки и пайки металлов, среды для синтеза монокристаллов [1, 2]. Совершенствование технологий переработки и получения веществ невозможно без изучения диаграмм состояния солевых систем и полученных на их основе составов, которые могут использоваться самостоятельно или в качестве растворителей технологически необходимых неорганических соединений.

Проведено теоретическое разбиение четырёхкомпонентной взаимной системы Na,K||F,I,MoO_4 с использованием теории графов. В результате получен набор стабильных симплексов, связанных между собой стабильными секущими треугольниками. Для подтверждения результатов разбиения необходимо экспериментально исследовать стабильные элементы дерева фаз. При этом число кристаллизующихся фаз должно быть равно мерности симплекса. В работе исследованы квазитройные системы $\text{NaF-KI-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-KI-K}_2\text{MoO}_4$.

Исследования проводили с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА) на установке стандартного исполнения [3, 4, 5]. Точность измерения температур составляла $\pm 2,5^\circ\text{C}$ при точности взвешивания составов 0,5 % на аналитических весах VIBRA НТ. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации "чда". Масса навесок составляла 0,3 г. Составы выражены в экв. %.

В результате исследований установлено, что системы являются эвтектическими. Для эвтектических точек были определены такие характеристики, как состав, температура и энтальпия плавления.

Для системы $\text{NaF-KI-Na}_2\text{MoO}_4$: E_1 506°C ; 2% NaF, 38% KI, 60% Na_2MoO_4 ; удельная и молярная энтальпии плавления составили $\Delta_m H_E = 172,74$ кДж/кг и $\Delta_m H_E = 21,92$ кДж/моль, соответственно.

Для системы $\text{NaF-KI-K}_2\text{MoO}_4$: E_2 546°C ; NaF-9%, KI-45,5%, K_2MoO_4 -45,5%; удельная и молярная энтальпии плавления составили $\Delta_m H_E = 194,97$ кДж/кг и $\Delta_m H_E = 33,54$ кДж/моль, соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ (код проекта 1285).

Научный руководитель, к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Дворянова Е. М.

1. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 327 с.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
3. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. – 270 с.
4. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 395 с.
5. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. - 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77 г. № 1372–77.

Синтез и исследование полиацетилацетонатованадий фенолсилоксана

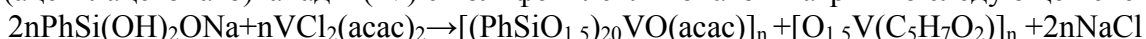
Э. А. Токарь, Н. П. Шапкин

ФГАОУВПО Дальневосточный федеральный университет
tokar.eduard.a@gmail.com

Предположено, что введение поли((ацетилацетонато)ванадий)фенолсилоксана в смазочные материалы может привести к улучшению их триботехнических свойств.

В качестве исходного вещества был получен ранее не охарактеризованный физико-химическими методами анализа дихлорид бис(ацетилацетонато)ванадия(IV). На основании данных ИК спектроскопии и РФА показана его легкая гидролизуемость и полимерная структура.

Синтез полиацетилацетонатованадийфенолсилоксана проводили в смеси растворителей ДМСО и бензола взаимодействием дихлорида бис(ацетилацетонато)ванадия(IV) с полифенилсиликонатом натрия по следующей схеме:



Выделено темно-коричневое, растворимое в толуоле кристаллическое вещество с выходом по массе 70%. Молекулярная масса соединения, по данным гель - проникающей хроматографии, ≥ 5000 , в его составе отсутствуют низкомолекулярные фракции. Полученное соединение было охарактеризовано методом элементного анализа.

Таблица 1. Данные элементного анализа $[(\text{PhSiO}_{1.5})_2\text{V}(\text{acac})_2]_n$

Заданное Si/V	Найдено, %				Полученное Si/V	Вычислено для $\{(\text{PhSiO}_{1.5})_2\text{V}(\text{acac})\}$			
	Si	V	C	Cl		Si	V	C	Cl
2/1	20.0	2.6	55.4	0	20/1	20.4	1.84	54.6	0

Как видно из таблицы 1, соотношение Si/V не соответствует заданному, что связано с побочными процессами, вызванными гидролизом исходных соединений. В ИК спектре полученного вещества присутствуют все характеристические полосы поглощения, характерные для данного класса соединений.

По данным рентгенофазового анализа, в полученном соединении наблюдаются рефлексы, отвечающие межплоскостному расстоянию как полифенилсилесквиоксана (ПФС). Это свидетельствует о наличии полукристаллической структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта научного фонда Дальневосточного федерального университета (НИР № 14-08-03-29_и).

Научный руководитель – Шапкин Н.П., д.х.н., профессор кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии ДВФУ.

Термолюминесцентные свойства тетрабората кадмия, активированного ионами Tb³⁺ и Mn²⁺

Т.Н. Хамаганова, Т. Г. Хумаева

БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047
tkhumaeva@mail.ru

Борсодержащие соединения, легированные ионами редкоземельных элементов, преобразуют высокоэнергетическое излучение и используются в плазменных панелях, сцинтилляционных детекторах и люминесцентных устройствах [1, 2].

Кроме того известно, что ионные соединения кадмия сами по себе способны люминесцировать [3]. Цель настоящей работы – синтез и исследование термолюминесцентных свойств тетрабората CdB₄O₇ допированного ионами трехвалентного тербия Tb³⁺ и двухвалентного марганца Mn²⁺.

Синтез образцов осуществляли по керамической технологии из исходных веществ, которыми служили CdO (х.ч.) и борная кислота H₃BO₃ (х.ч.) в платиновых тиглях на воздухе. Отжиг образцов выполняли с промежуточными перетираниями в интервале 300–850 °С. Достижение равновесия в образцах контролировали рентгенографически. Съемку образцов проводили на порошковом автодифрактометре D8 Advance Bruker AXS (CuK_α – излучение, графитовый монохроматор).

Термический анализ выполняли методом ДСК (термоанализатор NETZCH STA 449С, скорость нагревания и охлаждения 10 К/мин.).

Термолюминесцентный анализ проводился в Геологическом институте СО РАН совместно с к. г.–м. н. Переваловым А. В. Измерение термолюминесценции выполняли построением кривых свечения по методике [5] при температурах 20–400°С. В качестве источника облучения использовали контрольный стронций–иттриевый β–источник. Эталонном служил фторид лития LiF.

Рентгенограмма образца бората кадмия CdB₄O₇ проиндицирована нами в ромбической сингонии (пространственная группа *Pbca*) по параметрам кристаллической решетки, взятым из [4]. Уточненные МНК параметры элементарной ячейки соединения составили: $a = 8.176(4)$, $b = 8.670(4)$, $c = 14.093(7)$ Å.

По данным ДСК (рис. 1) полученный борат плавится при 976 °С.

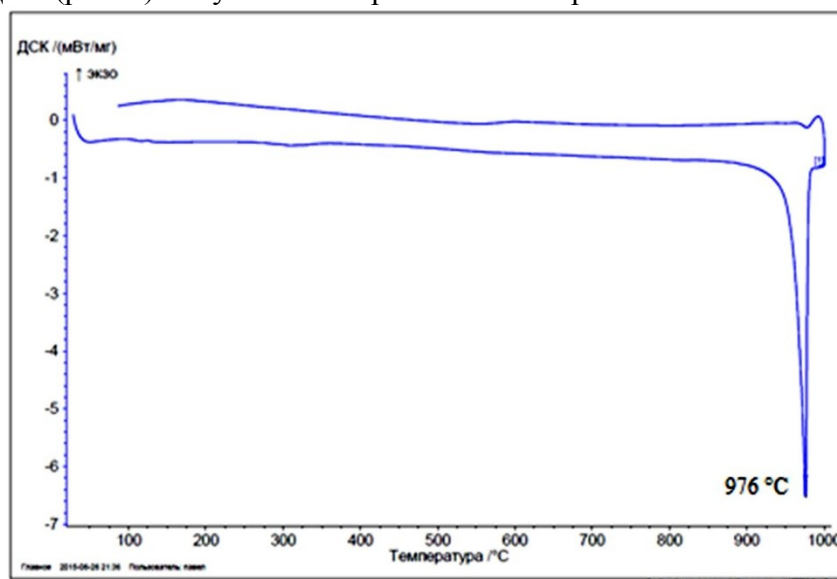


Рис. 1. Кривая нагревания и охлаждения CdB₄O₇

Впервые проведено исследование термолюминесцентных свойств соединения CdB₄O₇, активированного ионами Tb³⁺ и Mn²⁺.

В ходе эксперимента мы варьировали содержанием иона активатора и временем воздействия источника излучения, поскольку термолюминесценция наблюдается в предварительно облученных кристаллах. Концентрация ионов Mn^{2+} составляла 3, 5 и 7 мол. %, а воздействие излучением β -источника варьировали от 0.5 до 2 часов. В качестве примера на рис. 2 приведены рентгенограммы образцов CdB_4O_7 , легированных ионами Mn^{2+} . Видно, что рентгенограммы легированных образцов и чистого тетрабората CdB_4O_7 практически идентичны.

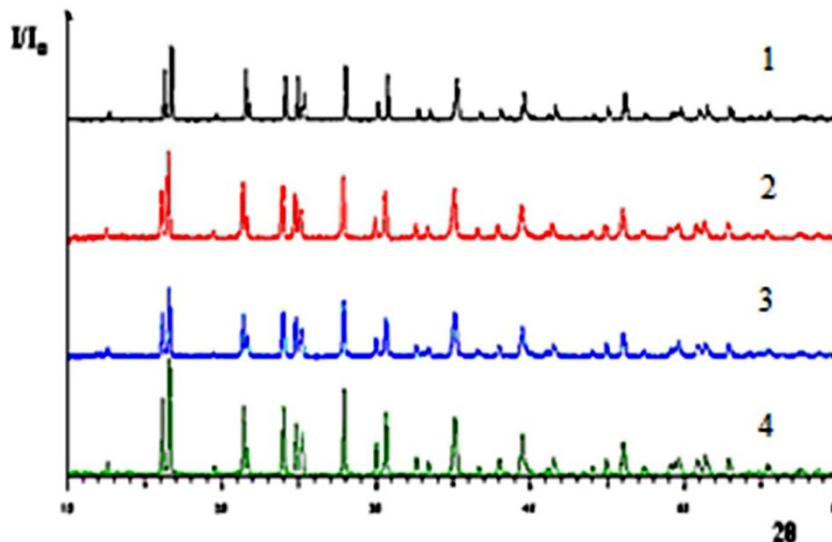


Рис. 2. Рентгенограммы легированных образцов: 1 - CdB_4O_7 ; 2 - $Cd_{0.97}Mn_{0.03}B_4O_7$; 3 - $Cd_{0.95}Mn_{0.05}B_4O_7$; 4 - $Cd_{0.93}Mn_{0.07}B_4O_7$

На рис. 3 приведена зависимость интенсивности термолюминесценции от времени облучения при различных концентрациях ионов марганца. Показанная зависимость свидетельствует о том, что с увеличением концентрации ионов Mn^{2+} интенсивность термолюминесценции растет. Эксперименты показали, что продолжительность воздействия облучением β -источника практически не влияет на величину термолюминесценции (рис. 4).

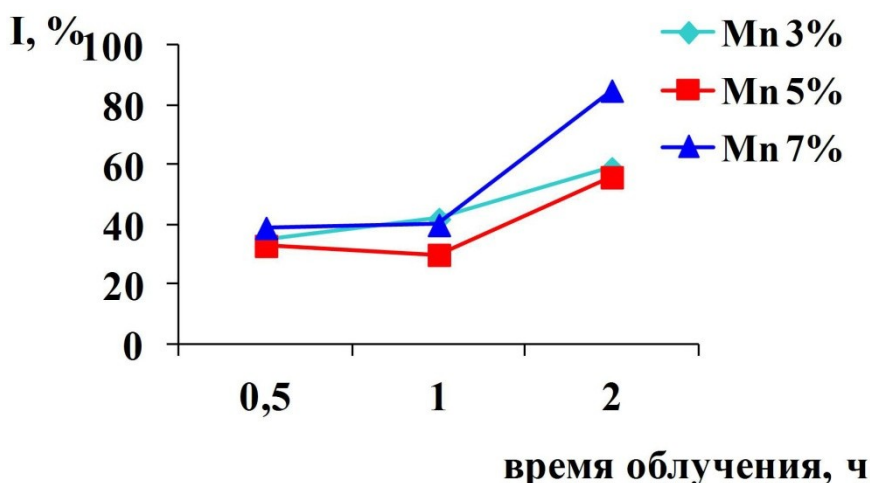


Рис. 3. Зависимость интенсивности термолюминесценции от времени облучения при различных концентрациях ионов марганца



Рис. 4. Зависимости интенсивности от концентрации активаторов с временем воздействия облучением 1 час.

Литература

- [1] Цернике Ф., Митвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. М.: Мир, 1976. 261 с.
- [2] Xue D., Zhang S. Nonlinear optical properties of $(B_3O_7)^{5-}$ and $(B_3O_6)^{3-}$ groups // Appl. Phys. 1997. Vol. A65. P. 451.
- [3] Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: НЦ ЭНАС, 2001. 416 с.
- [4] Keester K.L., White W.B. Crystal Chemistry and Phase Equilibria in the System CdO – PbO – O // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53. P. 39.

Хамаганова Татьяна Николаевна, к.х.н., с.н.с., лаборатория оксидных систем.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ лантана и его соединений

А. Р. Цыганкова^{а,б,в}, О. В. Лундовская^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНГАУ, ул. Добролюбова, 160, Новосибирск 630039

alphiya@niic.nsc.ru

Лантан и его соединения широко используют во многих отраслях наукоемкого производства, например, оптическое и керамическое материаловедение, оптоэлектроника и др. [1]. Основная проблема при анализе лантана методом ИСП-АЭС – сложность эмиссионного спектра.

В статье [2] детально рассмотрены процедуры выбора аналитических линий (АЛ) аналитов и выбор оптимально-компромиссной концентрации основы при ИСП-АЭС анализе. В работе [3] описан способ анализа оксида лантана с использованием электротермической атомизации. Для определения редкоземельных (РЗ) элементов в лантане и его соединениях авторы [4] предлагают предварительное отделение основного компонента. Перечисленные методики имеют несомненные достоинства, но также и недостатки – ограниченный список определяемых аналитов, уровень пределов обнаружения примесей, трудоёмкость. Кроме того, актуальным является **экспрессное** определение широкого списка примесей, как из круга распространённых примесей, так и из РЗ.

Для решения этой задачи использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с пневматическим распылителем и распылительной камерой циклонного типа. Исследования показали, что присутствие лантана в исследуемом растворе незначительно изменяет **вид** эмиссионного спектра, одновременно повышает **уровень** фонового сигнала и прирост интенсивности фона. Оптимальная мощность плазмы, при которой эффективно возбуждается большинство спектральных линий примесных элементов, а матричный спектр относительно малоинтенсивен, равна 950 Вт. Для снижения коэффициента разбавления и учета особенностей спектра лантана использовали адекватные образцы сравнения, содержащие такое же количество основы, что и исследуемые растворы. Варьируя концентрацию матрицы в широком диапазоне, остановились на концентрации 500 мкг/мл.

Ранее была разработана методика определения распространённых примесей, она позволяет определять 40 элементов с пределами обнаружения в интервале от 10^{-6} до 10^{-2} % мас. В дальнейшем, мы выбрали АЛ для 14 РЗ элементов и Sc, для них провели оценку правильности определения примесных элементов и уровня пределов обнаружения. Правильность подтверждали методом «введено-найдено» и сопоставлением с независимым результатом. Таким образом, можно заключить, что разработанная методика позволяет определять до 55 элементов одновременно, при этом в список определяемых примесей входят, распространённые и РЗ металлы, некоторые неметаллы, методика не требует длительной пробоподготовки и сравнительно проста в исполнении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-31364 мол_а). Авторы благодарят Д. Ю. Троицкого и д.т.н. А. И. Сапрыкина.

-
1. S.V. Eliseeva, J-C.G. Bünzli // New J. Chem. 2011. V. 35. P. 1165.
 2. N. Daskalova, S. Velichkov, N. Krasnobaeva, P. Slavova. // Spectromica Acta. Part B: Atomic spectroscopy. **1992**. Vol.47. №14. P. E1595-E1620.
 3. Ch. Shizhong, P. Tianyou, J. Zucheng, L. Zhenhuan, H. Bin // JAAS. **1999**. Vol.14. №11. P.1723-1726.
 4. V.K. Karandashev, K.V. Zhernokleeva, A.N. Turanov, V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov // Journal of Analytical Chemistry. **2012**. №67. P. 340-348.

Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов

А. В. Шаверина

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
anastasia.shaverina@yandex.ru

Требования к методикам анализа кремния, германия и их оксидов по набору определяемых примесей и их пределам обнаружения (ПО) определяются функциональным назначением материала.

Для экспрессного обзорного анализа материалов металлургического качества разработаны методики ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов, основанные на последовательном растворении, разбавлении и анализе на приборе iCAP-6500. Были выбраны аналитические линии и оптимально-компромиссная для анализа концентрация кремния (50 мг/мл) и германия (30 мг/мл) в растворе. Разработанные методики позволяют определять 29 примесей в кремнии (оксиде кремния) и 42 примеси в германии (оксиде германия) с ПО $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Для получения более низких ПО, требуемых при анализе кремния и германия высокой чистоты, целесообразно использовать отделение основы пробы в виде летучего соединения. Для кремния и германия используют отделение основы в виде их тетрагалогенидов (SiF_4 и GeCl_4) после кислотного растворения. Сочетание предварительного концентрирования с ИСП-АЭС позволило разработать комбинированные методики для определения 44 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-6}$ % мас. Эти методики анализа превосходят нормативные методики ГОСТ 26239.1–84 (кремний полупроводниковый) и ТУ 48-4-545-90 (оксид германия) как по числу одновременно определяемых примесей, так и по ПО.

Поскольку технологии глубокой очистки постоянно совершенствуются, возникает необходимость развития методов аналитического контроля и сертификации суперчистых веществ и функциональных материалов. С целью снижения пределов обнаружения элементов-примесей требуемых для характеристики кремния, нами было предложено парофазное разложение и отгонка основы с использованием специального фторопластового вкладыша для автоклавов XP-1500 plus в микроволновой печи MARS-5. Этот способ концентрирования микропримесей реализуется без контакта проб с раствором кислот, что позволяет снизить уровень контрольного опыта. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с парофазной отгонкой основы в микроволновой печи позволяет снизить пределы обнаружения по распространенным примесям и определять до 30 аналитов (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, HF, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn, Zr) с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-9}$ - $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

Таким образом, разработан комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов различных марок чистоты. Предложенные подходы позволяют максимально эффективно использовать реактивы, оборудование и время при анализе, что позволяет получить наиболее полную информацию о примесном составе объектов. Преимуществом методик без концентрирования является экспрессность и простота осуществления, методик с концентрированием примесей после кислотного растворения – информативность, а методика с парофазным вскрытием в микроволновой печи позволяет получить более низкие ПО при анализе кремния.

Разработанные методики используются для сертификации продукции предприятий-производителей кремния и германия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-31364 мол_а). Автор благодарит научного руководителя д.т.н. А.И. Сапрыкина.

Цимантренилсодержащие β -дикетонаты: синтез, строение и реакционная способность

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

^аИОНХ РАН, Ленинский просп. 31, Москва 119991

schss@yandex.ru

Комплексы переходных металлов, содержащие ферроценильный заместитель, проявляют окислительно-восстановительные и нелинейно-оптические свойства [1, 2]. В связи с этим β -дикетоны с рядом заместителей $\text{FcC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{Ph}$) были использованы в качестве хелатов для получения ряда комплексов переходных металлов [3-4].

В нашем исследовании особое внимание уделено β -дикетонам, содержащим два разных металлсодержащих заместителя, таким как ферроцил и цимантренил. Были исследованы возможности их координации к атомам металлов и образования гетерометаллических пиразолов.

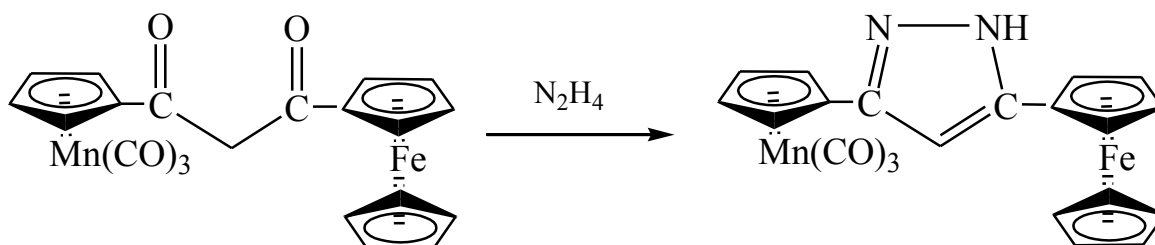


Рис. 1. Реакция получения металлсодержащего пиразола

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект МК-5105.2015.3).

- [1] R. Deschenaux, M. Schweissguth and M.T. Vilches. *Organometallics*, **1999**, 18, 5553-5559.
- [2] I.R. Whittall, A.M. McDonagh and M.J. Humphery. *Adv. Organomet. Chem.*, **1998**, 42, 291-362.
- [3] J. Zhao, L. Mi, H. Hou et al, *Materials Letters*, **2007**, 61, 4196-4198.
- [4] W.R. Cullen, S.J. Rettig, E.B. Wickenheiser, *J. Mol. Catal.*, **1991**, 66, 251-269.

Теплопроводные композиционные материалы с нитридом алюминия для использования в качестве теплорассеивающих элементов

Р. А. Шишкин^а, А. А. Елагин^а

^аФГАОУ ВПО Уральский Федеральный университет,
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620000
r.shishkin@yahoo.com

Микроэлектроника и светодиодная техника значительно развиваются в последнее время. При уменьшении габаритных размеров и массы устройств, увеличивается их мощность устройств и энергоэффективность. Применение светодиодной техники – яркий пример, однако он требует эффективного теплорассеяния [1].

Основная проблема в образовании воздушных зазоров между тепловыделяющим и теплорассеивающими элементами, таким образом применение текучих композиционных материалов (термопаст) позволяет решить данную проблему.

Нитрид алюминия был выбран в качестве наполнителя благодаря своим высоким физико-химическим свойствам [2]. Для решения проблемы агломерации было предложено использовать химическое модифицирование поверхности порошка нитрида алюминия с целью создания расклинивающих сил и сохранения высокодисперсного состояния при введении в композиционный материал. Схема химической модификации представлена на рисунке 1.

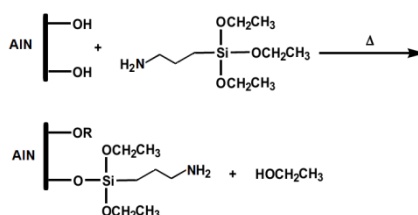


Рис. 1. Активация поверхности нитрида алюминия

Применение игольчатого наноразмерного нитрида алюминия, синтезированного газовой фазой способом на опытно-промышленной установке [3] с размером частиц 200-500 нм в диаметре и длиной 1-2 мкм. Благодаря применению игольчатых частиц наблюдается формирование теплопроводных путей между сферическими частицами наполнителя и при концентрациях более 30 объёмных процентов наблюдается значительный перколяционный эффект.

В результате проделанной работы были получены теплопроводные композиционные материалы (термопасты) с требуемыми свойствами. А именно: напряжение пробоя более 40 КВ/мм², плотностью не более 2,3 г/см³, углом смачивания к алюминиевой подложке и медной подложке 41° и 39° соответственно, а также теплопроводностью не менее 2,0 Вт/(м К).

Композиционные материалы с нитридом алюминия в качестве наполнителя показали свои высокие физико-химические свойства на стендовых испытаниях на ПК, и могут быть рекомендованы к промышленному внедрению.

[1] R. A. Shishkin, N. A. Erkhova, A. R. Beketov, A. A. Elagin, *Journal of ceramic science and technology*, **2014**, 5(3), 199.

[2] A. A. Elagin, R. A. Shishkin, A. R. Beketov, M. V. Baranov, *Refractories and Industrial Ceramics*, **2013**, 1, 44.

[3] R. A. Shishkin, A. A. Elagin, A. R. Beketov, M. V. Baranov, *Refractories and Industrial Ceramics*, **2015**, 1(56), 97.

Состояние активной поверхности катализатора олигомеризации бутенов на основе $V_2O_3-Al_2O_3$ методами ЯМР и зондовой ЭПР спектроскопии

В. Л. Юрпалов¹, В. А. Дроздов^{1,2}, Т. Р. Карпова¹, А. В. Лавренов¹

¹ИППУ СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040

²ОНЦ СО РАН, пр-т. К. Маркса, 15, Омск, 644024

yurpalovv@mail.ru

Модифицирование амфотерных оксидов металлов, например, γ -оксида алюминия, различными катионами и анионами широко применяют для получения катализаторов, содержащих необходимое число кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) или кислотных центров Брэнстеда (БКЦ) определённой силы на поверхности. Такие центры играют важную роль в проведении многих реакций. Например, система $V_2O_3-Al_2O_3$ проявляет высокую каталитическую активность в реакции олигомеризации бутенов [1].

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с применением молекул-зондов является удобным методом исследования акцепторных (кислотных) и донорных (основных) поверхностных центров [2]. Для этого обычно применяют стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМРО) и его производные. Ароматические и полиароматические соединения также используют в количественном определении центров различных типов и силы [3].

В данной работе исследована кислотность катализатора олигомеризации бутенов $V_2O_3-Al_2O_3$ методами MAS ЯМР спектроскопии и ЭПР спектроскопии с применением молекул-зондов.

Синтез образцов $V_2O_3-Al_2O_3$ с содержанием модификатора от 1 до 30 мас. % в пересчёте на V_2O_3 описан в работе [1]. ЭПР спектры получены на спектрометре Bruker EMXplus ($\nu \sim 9.74$ ГГц, $\nu_{\text{мод}} = 100$ кГц). ЯМР спектры 1H записаны на спектрометре Bruker Avances 400 (400 МГц) в твёрдой фазе при вращении под магическим углом ($\nu \sim 10$ кГц).

При адсорбции ТЕМРО на поверхности образцов регистрируются три вида ЭПР спектров: с широким (150 Гс) сигналом комплекса ТЕМРО-ЛКЦ ($g = 2.005$, $KCTV_{Al} = 9-10$ Гс) для образцов с содержанием от 1 до 5 мас. % V_2O_3 ; с более узким (до 100 Гс) уширенным триплетом ТЕМРО-БКЦ ($g = 2.004$, $KCTV_N \sim 30$ Гс) в образцах с 20–30 мас. % V_2O_3 и спектры с обоими типами комплексов при 5–15 мас. % V_2O_3 . Таким образом, установлено, что повышение содержания V_2O_3 в образцах в исследуемом интервале 1–30 мас. % приводит к уменьшению количества ЛКЦ с одновременным увеличением числа БКЦ.

На 1H ЯМР спектрах образцов наблюдается замещение сигналов «некислотных» и «слабокислых» протонов (~ 2 м.д.) гидроксильной поверхности оксида алюминия более «кислыми» (5–6 м.д.) протонами при увеличении количества вводимого модификатора, что согласуется с результатами ЭПР.

Каталитические испытания системы $V_2O_3-Al_2O_3$ в реакции олигомеризации бутенов показывают, что с увеличением концентрации определяемых, средних по силе, БКЦ происходит увеличение конверсии сырья, а также растёт выход фракции дизельных углеводородов.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН.

[1] Lavrenov A.V., Basova I.A. et. al. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Т. 77, № 12. P. 2272–2283.

[2] Samoilova R.I., Dikanov S.A. et. al. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, P. 17621–17629.

[3] Vedyagin A.A., Volodin A.M. et. al. // Appl. Catal. B. 2011. Vol. 103, P. 397–403.

Синтез электродного материала для суперконденсаторов на основе активированного углеродного волокна и гидроксида кобальта

С. И. Юсин¹, Ю. А. Южаков², А. Д. Бабылева²

¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630128

²НГТУ, пр. Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073

yusin.s@ya.ru

Для повышения ёмкости суперконденсаторов, т.е. величины, определяющей способность накапливать электрический заряд, исследователи совмещают свойства двойнослойных конденсаторов и псевдоконденсаторов. В частности, этого добиваются нанесением соединений переходных металлов на различные углеродные материалы с развитой поверхностью, получая тем самым новый композиционный материал с уникальными свойствами. Одним из таких углеродных материалов является активированный углеродный волокнистый материал (АУВМ), марки УВИС-АК-В-240 (Россия). Компонентом, который может реализовать псевдоёмкость в композиционном материале, в данной работе будет выступать гидроксид кобальта.

Композиционные материалы синтезировались из коллоидного раствора электрофорезом при анодной и катодной поляризации АУВМ, и золь-гель методом. Коллоидный раствор готовился непосредственно перед экспериментом из хлорида кобальта и гидроксида калия. Электрофорез проводился в электрохимической ячейке с катионообменной мембраной при токе 50 мА. Раствор прямогоком пропусклся через электрод из АУВМ, закреплённый в электрохимической ячейке, со скоростью ~ 0,02 мл/с. В качестве противозэлектрода использовалась платиновая проволока. При золь-гель методе синтеза композита, АУВМ помещался в колбу с коллоидным раствором и перемешивался в течение часа. После экспериментов образцы высушивались и измерялась их удельная ёмкость по методике, описанной в [1]. Объём раствора - 0,1 л, концентрация $\text{Co}(\text{OH})_2$ в растворе – 0,01 М, время эксперимента – 60 мин.

Результаты измерения удельной ёмкости ($C_{\text{уд}}$, Ф/г) в зависимости от условий синтеза представлены в таблице, из которой следует, что удельная ёмкость уменьшается с ростом скорости развёртки потенциала. Это связано со скоростью фарадеевских процессов, протекающих на поверхности материала.

Таблица. Влияние условий синтеза на удельную ёмкость композита

Материал	Условия синтеза материала	$C_{\text{уд}}$ (Ф/г) в зависимости от скорости развёртки потенциала (мВ/с)		
		2	5	10
АУВМ	Исходный	52	39	30
$\text{Co}(\text{OH})_2$	Чистый	13	10	8
АУВМ- $\text{Co}(\text{OH})_2$	Анодная поляризация	182	114	37
АУВМ- $\text{Co}(\text{OH})_2$	Катодная поляризация	35	9	3
АУВМ- $\text{Co}(\text{OH})_2$	Золь-гель метод	51	36	20

Видно, что при электрофорезе при анодной поляризации получается композит с максимальным значением $C_{\text{уд}}$. Ёмкость композита при 2 мВ/с выше исходной ёмкости АУВМ в ~ 3,5 раза и гораздо выше чистого $\text{Co}(\text{OH})_2$, что показывает эффективность анодной поляризации для синтеза электродных материалов для суперконденсаторов. При катодной поляризации ёмкость композита становится меньше, чем чистого АУВМ, несмотря на бóльшую долю $\text{Co}(\text{OH})_2$ в композите (64%), чем при анодной поляризации (55%). Композит, полученный золь-гель методом, по значению удельной ёмкости занимает промежуточное положение. Однако золь-метод синтеза композитов прост, не требует дополнительного оборудования и может быть экономически выгоден несмотря на невысокие значения удельной ёмкости получаемого композиционного материала на основе АУВМ и $\text{Co}(\text{OH})_2$.

[1] Юсин С.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 193-197.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Первый ПОМ с щелочно-земельным металлом: полиоксометаллат, содержащий $[\text{BeW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ анион

А. В. Анюшин^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

anjushin@niic.nsc.ru

Данная работа посвящена получению и охарактеризации полиоксометаллата типа Кеггина (“1:12”) $[\text{BeW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Данный анион является первым примером включения щелочно-земельного металла в структуру гетерополиоксовольфрамата в качестве центрального атома. Данное соединение было охарактеризовано различными методами, включая рентгеноструктурный анализ на монокристаллах, мультядерный ЯМР, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию и ЦВА. Согласно данным ЦВА, наблюдается две последовательных обратимых волны восстановления с потенциалами $E_{1/2} = -0.560$ В и -0.792 В (относительно Ag/AgCl электрода), что соответствует парам $\text{W(V)}/\text{W(VI)}$ (рис. 1). В спектре ^9Be ЯМР в ацетонитриле наблюдается единственный сигнал 0.65 м.д., как и в ^{183}W ЯМР спектре – -146.1 м.д., что является типичным для анионов α -кеггиновского типа в растворе. В масс-спектрах в воде наблюдаются группы сигналов от различных аддуктов $[\text{BeW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ с протонами и другими катионами (рис. 1). Также найден способ количественного получения $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, получены продукты взаимодействия с комплексами платины и полиоксометаллатсодержащий продукт взаимодействия Mg^{2+} и WO_4^{2-} .

Автор благодарит Н. Б. Компанькова, к.х.н. П.А. Абрамова, к.х.н. А.И. Смоленцева, д.ф.-м.н. Н.К. Мороза, д.х.н., проф. М. Н. Соколова и зав. лабораторией д.х.н., чл.-к. В. П. Федина.

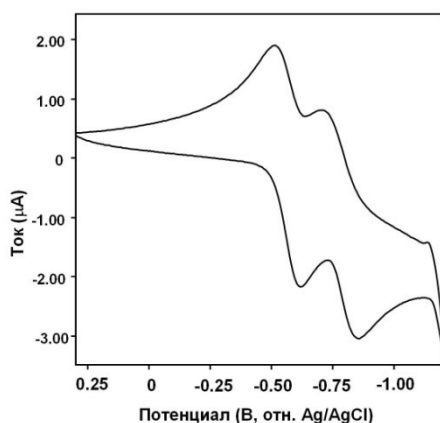


Рис. 1. ЦВА $(\text{Me}_2\text{H}_2\text{N})_6[\text{BeW}_{12}\text{O}_{40}]$ в H_2O

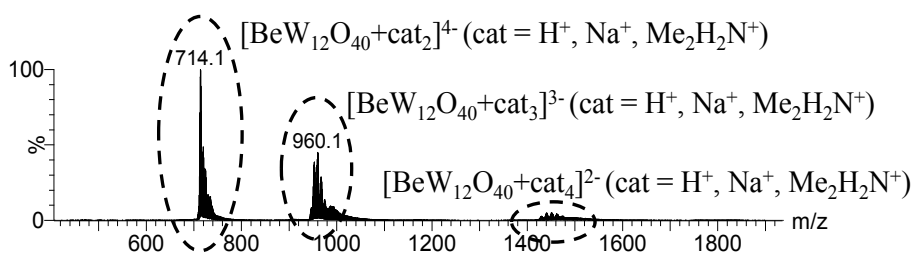


Рис. 1. Масс-спектр $(\text{Me}_2\text{H}_2\text{N})_6[\text{BeW}_{12}\text{O}_{40}]$ в H_2O

Изучение структуры и транспортных характеристик новых катодных материалов на основе кобальтита стронция

Е. В. Артимонова¹, О. А. Савинская¹, А. П. Немудрый^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128

²Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090
artimonovalena@yandex.ru

В настоящее время твердооксидные топливные элементы привлекают большое внимание за счет высокой эффективности прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Известно, что нестехиометрические оксиды на основе кобальтита стронция (SCF) и бария (BSCF) являются перспективными электродными материалами за счет довольно высоких транспортных характеристик и стабильности структуры в широком диапазоне температур [1]. Однако, необходимо отметить, что данные соединения неустойчивы в восстановительной атмосфере и в атмосфере CO₂, что в свою очередь может негативно влиять на стабильность работы электрода. Для решения данной проблемы предполагается допирование нестехиометрических оксидов высокозарядными катионами. Было показано, что введение катионов Вольфрама и молибдена в структуру нестехиометрических оксидов позволяет добиться увеличения транспортных свойств, а также стабильности структуры данных материалов.

Целью работы является синтез, изучение структуры и транспортных характеристик керамических мембран на основе SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-x} (0 < x < 0.2) и Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Mo_xO_{3-z}(BSCFM) (0 < x < 0.15) перовскитов.

Согласно полученным данным, синтез оксидов состава SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-x} (0.03 < x < 0.2) и Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Mo_xO_{3-z} (0.05 < x < 0.15) керамическим методом приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов упорядоченного двойного перовскита (рис.1).

В работе было показано, что процесс кислородного транспорта через мембраны состава SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-z} проходит в смешанном режиме, который обусловлен взаимным влиянием кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода.

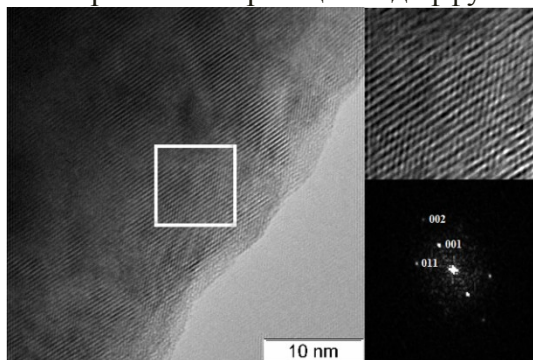


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии и соответствующая дифракционная картина, полученная быстрым преобразованием Фурье выделенной области для оксида Sr_{0.5}Ba_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-delta}

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

[1] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P. 13.

Влияние адсорбции галогенов на энергию связи поверхностных атомов полупроводников $A^{III}B^V(001)$

А. В. Бакулин^{1,2}, Т. И. Спиридонова³, С. Е. Кулькова^{1,2}

¹ИФПМ СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, 634055

²НИ ТГУ, просп. Ленина, 36, Томск, 634050

³НИ ТПУ, просп. Ленина, 30, Томск, 634050

bakulin@ispms.tsc.ru

Последние годы интенсивно развиваются методы атомно-слоевого травления, позволяющие контролируемо удалять отдельные атомы и монослои с поверхности. В случае соединений $A^{III}B^V$ такое травление реализуется с помощью галогенов или галогенсодержащих молекул [1], однако механизмы влияния галогенов на межатомные связи в поверхностных слоях остаются до конца не ясными. Это стимулирует интерес к теоретическим исследованиям поверхностной электронной структуры полупроводниковых материалов с привлечением методов из первых принципов. Целью настоящей работы является изучение взаимодействия галогенов (F, Cl, Br, I) с Ga- и As-стабилизированной поверхностью GaAs(001), а также их влияния на ее структурные и электронные характеристики.

Расчеты атомной и электронной структуры поверхности GaAs(001) проводились методом проекционных присоединенных волн [2] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала. На поверхности GaAs(001), обогащенной галлием, адсорбция галогенов изучалась на $\zeta(4 \times 2)$ реконструкции, а на As-обогащенной поверхности рассматривалась на $\beta 2(2 \times 4)$ реконструкции. Расчеты показали, что в целом галогены предпочитают образовывать связь с атомами галлия. Энергия связи (1.86-4.74 эВ) возрастает в ряду рассмотренных галогенов, а максимальная энергия связи на $\zeta(4 \times 2)$ реконструкции соответствует фтору, адсорбированному над димеризованными атомами галлия. Для численной оценки влияния адсорбции галогенов на энергию связи поверхностных атомов полупроводника были проведены дополнительные расчеты, при этом удалялись как поверхностные атомы с адсорбированными галогенами, так и соответствующие атомы с чистой поверхности. Сравнение энергий связи позволило сделать вывод, что адсорбция галогенов приводит к ослаблению связей поверхностных атомов на 0.60-0.88 эВ, при этом более сильное влияние галогены оказывают на энергию связи поверхностных атомов катионов. Отметим, что на поверхности с $\beta 2(2 \times 4)$ реконструкцией имеется лишь одна галлиевая позиция вблизи вакансионного ряда, в которой атом галогена образует связь с подповерхностным атомом галлия. Расчеты показали, что на As-обогащенной поверхности галогены также предпочитают образовывать связь с атомами галлия, причем энергии связи практически равны значениям, полученным для Ga-обогащенной поверхности. Проведенные оценки показали, что в этом случае ослабление энергии связи поверхностных атомов полупроводниковой подложки достигает значений 0.90-0.95 эВ в ряду рассмотренных галогенов. В работе проводится детальный анализ влияния галогенов на атомную и электронную структуру поверхности. Показано, что образование связи галогенов с поверхностными атомами галлия приводит к перераспределению зарядовой плотности от ближайших атомов мышьяка к галлию и далее к галогену.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-98017).

Научный руководитель: д.р.-ф.н., проф. Кулькова С. Е.

[1] Simpson W. C., Yarmoff J. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 2009. V. 47. P. 527.

[2] Blochl P. E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953.

Новый координационный полимер на основе марганца

М. О. Барсукова¹

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
barsukova@niic.nsc.ru

Металлоорганические координационные полимеры – это новый класс потенциально пористых, кристаллических, 1, 2- или 3-мерных координационных полимеров, состоящих из ионов металлов или кластеров, соединенных жесткими органическими мостиковыми лигандами. Химия МОКП является интенсивно изучаемой областью современной науки. Такой интерес в первую очередь связан с множеством возможных применений, например, таких как хранение и разделение газов, гетерогенный катализ и люминесценция. Все применения являются результатом, по крайней мере, одного из трех основных свойств МОКП: структура, поры и каналы и внутренняя поверхность.

Полимер был получен нагреванием смеси хлорида марганца (II), 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты и триэтиламина в мольном соотношении 1:2:2 в ДМФА при 100°C в течение трех дней. При проведении данной реакции без добавления уротропина, реакция идет по другому пути и не дает искомого полимера.

Независимая часть каркаса содержит 2 различных по окружению катиона марганца и два аниона 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты (Рис. 1). Атомы марганца первого типа находятся в искаженном октаэдрическом координационном окружении, образованном 4 атомами кислорода карбоксильных групп и 2 атомами азота кольца пиридиндикарбоксилата. Атомы марганца второго типа находятся в искаженном октаэдрическом окружении 6 атомов кислорода карбоксильных групп пиридиндикарбоксилата.

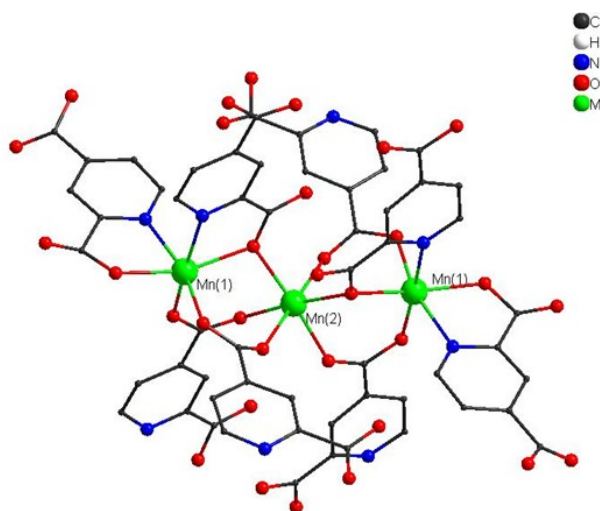


Рис. 1. Структура координационного полимера

Каждый атом марганца второго типа соединен с двумя атомами марганца первого типа через мостиковые карбоксильные группы, образуя трехъядерные вторичные строительные блоки, которые в свою очередь соединяются друг с другом посредством мостиковых фрагментов пиридиндикарбоксилата, образуя слои в плоскости *ab*. Слои соединяются друг с другом с помощью еще одного фрагмента пиридиндикарбоксилата.

Соединение представляет интерес с точки зрения изучения сорбционных свойств: согласно расчетам в программе PLATON свободный объем составляет 49%, а приблизительный размер пор составляет 6x4 ангстрема. Показано, что соединение может обратимо сорбировать углекислый газ.

Полученный координационный полимер был охарактеризован с помощью РФА, ТГА, СНН-анализа. ТГА диаграмма показывает, что соединение обладает термической стабильностью до 500°C. Предварительные магнитные измерения показывают антиферромагнитное взаимодействие парамагнитных центров в исследуемом веществе.

На основе данного синтеза был получен и охарактеризован изоструктурный полимер с магнием. Идентичность структуры была показана с помощью РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Мегагранта (проект № 301-31).

Научные руководители: д.х.н. Дыбцев Д.Н., проф. М. Шродер.

Клатратные гидраты — способ интенсификации процесса сублимации

Е. Г. Богданова^{1,2}, А. Г. Огиенко¹, А. Ю. Манаков^{1,2}

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

katerinazevak@gmail.com

Интенсификация процессов получения материалов является такой же важной задачей современного материаловедения, как и получение новых материалов. Особенно остро этот вопрос поднимается в таком энергозатратном процессе как сублимационная сушка. В ходе наших предыдущих работ по разработке дисперсных форм лекарственных веществ было замечено, что сублимационная сушка водно-органических растворов происходит быстрее, чем водных. Это происходит благодаря уменьшению количества необходимого тепла для сублимации (см. таблицу) и увеличению давления насыщенных паров. Целью данной работы было показать, что замена льда (Ih , $P63/mmc$) на клатратный гидрат тетрагидрофурана ($ТГФ \cdot 17H_2O$, $Fd3m$) при разработке процесса сублимационной дисперсных материалов позволяет сократить время первой стадии сушки. На примере получения дисперсных порошков глицина и аммиачной селитры. Для сравнения были выбраны 2 системы: вода и ТГФ-вода, состава клатратного гидрата (см. таблицу).

Таблица. Состав и свойства исследуемых растворов.

Образец	Растворенное вещество	Растворитель/ температура плавления	Фазовый состав до эвтектического плавления	$\Delta H_{\text{субл.}}$ растворителя, кДж/кг
гли-1	глицин	Вода/ 0°C	β -глицин +лед Ih	2830
гли-2	глицин	20%ТГФ- вода*/ 4.5°C	β -глицин+ ТГФ·17H ₂ O	2370**
нитрат-1	NH ₄ NO ₃	вода/0°C	NH ₄ NO ₃ IV+лед Ih	2830
нитрат-2	NH ₄ NO ₃	20%ТГФ- вода*/°C	NH ₄ NO ₃ IV+ ТГФ·17H ₂ O	2370**

* - концентрация ТГФ, отвечающая составу клатратного гидрата ТГФ·17H₂O,

** - оценка.

Согласно данным крио-СЭМ замороженные системы гли-1 и нитрат-1 содержат гексагональные кристаллы льда, а гли-2 и нитрат-2 – кубические кристаллы гидрата. Эксперименты с фиксацией остаточного давления в камере показали, время первой стадии сушки образцов гли-2 и нитрат-2 в 2 раза меньше, чем в случае водных растворов. Подобный эффект наблюдается также при пропускании инертного газа через камеру сушки (улучшение конвекции). По данным СЭМ дисперсность порошков, полученных из растворов ТГФ-вода выше, чем из водных растворов. Таким образом, увеличение интенсивности сублимационной сушки при использовании растворов ТГФ-вода достигается не только за счет изменения термодинамических величин, но и за счет изменения морфологии замороженного раствора.

Работа была выполнена при поддержке стипендии президента РФ СП-680.2013.4.

Изучение адсорбционных и каталитических свойств Cr-MIL-101, модифицированного N-донорными лигандами

П. В. Бурлак¹, К. А. Коваленко^{1,2}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
burlakPV@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП), сегодня рассматриваются как перспективные материалы для хранения и разделения газов, катализа и других приложений. Одним из преимуществ МОКП по сравнению с другими пористыми материалами является возможность их широкой модификации под конкретно решаемые задачи. Мезопористый терефталат хрома(III) MIL-101 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}(\text{bdc})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{NO}_3$; bdc – терефталат ионы, $-n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$; $n \approx 10-15$) – представляет собой координационный полимер с высокой гидролитической и термической стабильностью. Особенностью MIL-101 является способность подвергаться дегидратации с образованием координационно ненасыщенных мест, по которым возможна координация других лигандов (рис. 1). Таким образом был получен ряд модифицированных каркасов: MIL-101-pyz, MIL-101-dabco, MIL-101-bpy.

Адсорбция является важной составляющей многих промышленных процессов – таких, как очистка и осушка газов и жидкостей, разделение компонентов газовых и жидких смесей (адсорбенты широко используются в хроматографических методах анализа), хранение газов (в частности сорбция парниковых газов). В связи с этим были изучены адсорбционные характеристики для полученных каркасов, такие как: удельная площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам. Помимо количества сорбируемых газов в процессе сорбции, важна так же и кинетическая составляющая процесса. Для полученных соединений была изучена кинетика адсорбции азота и углекислого газа и рассчитаны коэффициенты их диффузии внутрь полостей.

Для модификации MIL-101 были использованы дитопные N-донорные органические лиганды так, что второй атом азота способен выступать в качестве каталитического основного центра. Изучение каталитических свойств модифицированных каркасов проводили на модельной реакции Генри. Реакция протекает с высоким выходом и селективностью при использовании катализатора MIL-101-dabco. При этом катализатор не теряет свою активность по крайней мере в нескольких каталитических циклах.

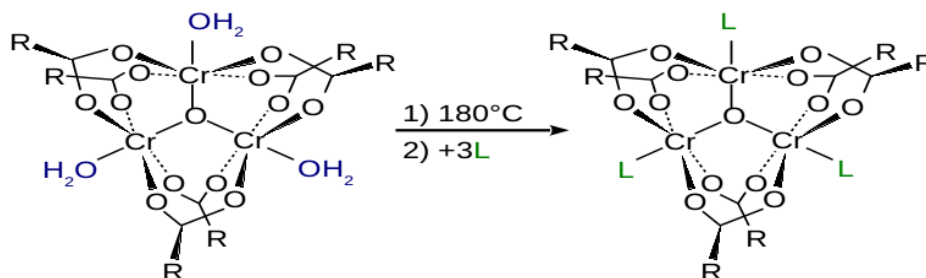


Рис 2. Схема модификации Cr-MIL-101 по атомам хрома

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (грант №14.Z50.31.0006, ведущий учёный М. Шродер).

Выращивание перспективных сцинтилляционных монокристаллов $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$

А. О. Васильковский, А. И. Русаков и А. А. Шалаев

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а,
Иркутск, 664033, Россия,
avasilkovskiy@igc.irk.ru*

Открытие $\text{NaI}:\text{Tl}^+$ и $\text{CsI}:\text{Tl}^+$ было важным шагом в истории сцинтилляторов позволившим их широко использовать в детектировании рентгеновского и гамма излучения. Позже, успешное развитие $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ позволило получить более яркий и быстрый сцинтиллятор. Тем не менее, поиск и разработка детекторов с высоким световыходом и энергетическим разрешением для различных применений по-прежнему необходимы. Недавно было обнаружено, что тройные системы галогенидов на основе бария эффективны при активации Eu^{2+} [1,2]. В данной работе рассматривается вопросы получения монокристаллов $\text{BaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$, а так же изучения их сцинтилляционных свойств.

При выращивании кристаллов особое внимание уделялось подготовке сырья. Так как исходные соединения содержат воду, основным этапом перед ростом кристаллов была сушка сырья. Для удаления воды и гидроксильных групп сырье помещали в кварцевую ампулу и затем производился медленный нагрев при постоянном вакууме. Режимы сушки сырья выбирались согласно данным ДСК спектроскопии.

Кристаллы выращивались из расплава вертикальным методом Бриджмена в многозонной термической установке. Скорость роста 1 мм/ч и температурный градиент $10^\circ\text{C}/\text{см}$.

Получены образцы BaCl_2 с различной концентрацией Eu^{2+} . Из спектров фотолюминесценции и рентгенолюминесценции видно, что Eu входит в кристаллическую решетку в двухвалентном состоянии. Спектр свечения представляет собой широкую полосу с пиком в 412 нм, что по литературным данным соответствует свечению Eu^{2+} . Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение оптических характеристик кристаллов и изучение влияния различных концентраций редкоземельных активаторов на сцинтилляционные характеристики кристаллов.

[1]E.D. Bourret-Courchesne, «Crystal growth and characterization of alkali-earth halide scintillators», *Journal of Crystal Growth* 352 (2012) 78–83.

[2]Gautam Gundiah, «Structure and scintillation of Eu^{2+} -activated solid solutions in the $\text{BaBr}_2\text{--BaI}_2$ system», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 652 (2011) 234–237.

Углерод и водород в цементите Fe₃C сталей

А. В. Верховых, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев, К. Ю. Окишев,
Н. А. Сафронова, Е. С. Васюкова

Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина 76, Челябинск 454080
ursaeva@physics.susu.ac.ru

Карбид железа Fe₃C (цементит) — одна из важнейших фаз в сплавах железо–углерод (сталях). В работе рассмотрены некоторые связанные с ним аспекты поведения углерода и водорода на основе первопринципных расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT) методом линейных присоединённых плоских волн (LAPW) с учётом обобщённого градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k.

Цементит является стехиометрической фазой с орторомбической решёткой (*Pnma*). Положение 12 атомов Fe в элементарной ячейке установлено надёжно, в отличие от 4 более лёгких атомов С. Как показано в [1], в железной подрешётке имеется 4 типа пор. Самая низкая энергия соответствует размещению атомов С в «нормальных» призматических порах с радиусом (расстоянием между центрами поры и ближайшего атома Fe) 1,98 Å. Расчёты показали, что при размещении С в «нормальных» октаэдрических порах полная энергия в расчёте на один атом С возрастёт на 0,41 эВ (ср. оценки 0,68 [2] и 0,27 эВ [3]), а в «искажённых» призматических – на 2,71 эВ. Радиус этих пор, составляющий 1,80 и 1,62 Å, при размещении в них атомов С возрастает соответственно до 1,86 и 1,74 Å. Эти оценки подтверждают предположение [1], что при определённых условиях возможно перераспределение атомов углерода между порами разных типов.

Водород практически не растворяется в цементите, однако, образуя в α-Fe твёрдый раствор внедрения, в стали он может взаимодействовать с межфазными границами α-Fe/Fe₃C. Суперячейка, использованная для моделирования такого взаимодействия, состояла из 56 атомов Fe (по 28 в обеих фазах) и 8 атомов С. Положение когерентной межфазной границы соответствовало ориентационному соотношению Исайчева с габитусной плоскостью (101)_ц || (112)_α. Рассчитанная энергия межфазной границы составила 594 мДж/м², что согласуется с результатами [4] (560 мДж/м², эксперимент) и [5] (615 мДж/м², расчёт). Рассчитанная энергия атома Н при размещении его на межфазной границе действительно оказывается ниже, чем в междоузлиях α-Fe или цементита. В пределах суперячейки на площади межфазной границы 39,6 Å² имеется 8 позиций, в которых могут размещаться атомы Н. Разность энергии атома Н в тетраэдрической поре α-Fe и в различных позициях на межфазной границе (энергия захвата водорода границей) составляет от 0,07 до 0,30 эВ, что согласуется с экспериментальными данными [6] (0,21–0,48 эВ) и первопринципными расчётами [7] для когерентной межфазной границы α-Fe/Fe₃C с ориентационным соотношением Багаряцкого и габитусной плоскостью (001)_ц || (2 $\bar{1}$ 1)_α – от 0,06 до 0,49 эВ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ и частично поддержана грантом РФФИ 14-03-00618а.

- [1] В.М.Счастливец и др., *ФММ*, **2003**, 96, № 3, 75.
- [2] Н.И.Медведева, Л.Е.Карькина, А.Л.Ивановский, *ФММ*, **2003**, 96, № 5, 16.
- [3] A.K.Arzhnikov, L.V.Dobysheva, C.Demangeat, *J. Phys: Cond. Mat.*, 2007, 19, 196214.
- [4] S.K.Das, A.Biswas, R.N.Ghosh, *Acta Met. et Mat.*, **1993**, 41, 777.
- [5] M. Ruda, D. Farkas, G. Garcia, *Comp. Mater. Sci.*, **2009**, 45, 550.
- [6] K.Takai, R.Watanuki, *ISIJ Int.*, **2003**, 43, 520.
- [7] K.Kawakami, T.Matsumiya, *ISIJ Int.*, **2013**, 53, 709.

Комплексы железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами — производными пиридина: синтез и спиновый переход

К. А. Виноградова¹, Д. П. Пищур¹, И. В. Корольков¹, Ю. В. Гатилов²,
Е. Б. Николаенкова², В. П. Кривопапов², М. Б. Бушуев¹

¹ИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090

²НИОХ СО РАН пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090

vinogradova@niic.nsc.ru

Важной задачей химии является синтез соединений Fe(II), обладающих кооперативным спиновым переходом из низкоспинового (S=0, LS) в высокоспиновое (S=2, HS) состояние при комнатной или более высоких температурах. Для возможного применения этих соединений необходимо наличие гистерезиса на зависимостях магнитного момента от температуры [1]. Комплексы Fe(II) с N,N,N-тридентатными лигандами — 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)пиридинами — одна из перспективных групп комплексов, способных демонстрировать резкий спиновый переход с гистерезисом [2].

Синтезирован ряд полиморфных и сольватоморфных модификаций одноядерного комплекса $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ ($L = 4$ -(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиридин. Реакция $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ с L в EtOH позволяет выделить кристаллы $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). В контакте с маточным раствором эта фаза постепенно растворяется и образуются кристаллы более стабильного сольватоморфа $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. На воздухе кристаллы $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряют молекулы кристаллизационного растворителя, превращаясь в новую фазу — β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При проведении магнитных измерений в запаянных ампулах фазы α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ необратимо превращаются в безводную фазу $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ ($1^{\text{A/LS}}$), демонстрирующую воспроизводимый высокотемпературный спиновый переход с беспрецедентно широкой петлей гистерезиса шириной до 145 К ($T_c \uparrow = 495$ К; $T_c \downarrow = 350$ К). Соответствующие аномалии обнаруживаются также методом ДСК. Видимо, кооперативные взаимодействия между ионами Fe^{2+} , обуславливающие резкий переход с гистерезисом, связаны с образованием 2D-супрамолекулярной структуры фазы $1^{\text{A/LS}}$, возникающей за счет контактов $\text{CH} \cdots \text{F}$ и взаимодействий анион-π. Ещё один сольватоморф в этой системе — $1^{\text{E/LS}} \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ — может быть получен в условиях избытка этанола в запаянной ампуле. Он проявляет обратимый спиновый переход с гистерезисом шириной 10 – 15 К ($T_c \uparrow \approx 370 - 375$ К; $T_c \downarrow \approx 360$ К), связанный с десорбцией/сорбцией паров EtOH и H_2O . В вакууме фазы $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ превращаются в новую безводную фазу 1^{F} , обладающую постепенным спиновым переходом. Все эти фазы обладают хорошей термической стабильностью — они начинают разлагаться при температурах выше 540 — 550 К.

С целью исследования влияния внешнесферного аниона на магнитные свойства соединений получены комплексы, содержащие двухзарядный анион SiF_6^{2-} — $[\text{FeL}_2]\text{SiF}_6$ и $[\text{FeL}_2^2]\text{SiF}_6$ ($L^2 = 4$ -(1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиридин). При нагревании в вакууме образцы необратимо переходят в высокоспиновое состояние. При проведении магнитных измерений в запаянной ампуле комплекс $[\text{FeL}_2^2]\text{SiF}_6$ резко переходит в высокоспиновое состояние около 420 К, после чего демонстрирует постепенный спиновый переход без гистерезиса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05374).

[1] Halcrow M. A. // Chem. Letters. 2014. Vol. 43, P. 1178 – 1188.

[2] Bushuev M. B., Daletsky V. A., Pishchur D. P., Gatilov Y. V., Korolkov I. V., Nikolaenkova E. B., Krivopalov V. P. // Dalton Trans. 2014, Vol. 43, P. 3906 – 3910.

Получение, исследование пленок фталоцианинов меди с длинными алкильными заместителями и изучение их сенсорных свойств на пары летучих органических соединений

В. В. Волчек

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: victoriavolcheck@yandex.ru

Фталоцианины металлов относятся к классу внутрикомплексных соединений с органическими лигандами. Уже традиционным стало применение этих соединений в качестве светопрочных красителей и пигментов, а также катализаторов химических, электрохимических и фотохимических процессов. Фталоцианины используются как полупроводниковые и жидкокристаллические материалы, материалы для нелинейной оптики, газовые сенсоры.

В последнее время растет потребность выявления специфических летучих органических соединений, как для контроля качества воздуха, так и в пищевой промышленности. Необходимость контроля уровня конкретных загрязняющих веществ и летучих органических соединений дает существенный вклад для материаловедческого исследования для синтеза новых классов материалов, которые могут быть использованы в качестве активных слоев в твердотельных газовых сенсорах. Отдельный интерес был посвящен классу пленок на основе органических макроциклов. Металлофталоцианины, нанесенные в виде тонких пленок, в настоящее время интенсивно изучаются с целью выяснения их пригодности в качестве газо-чувствительных материалов.

Таким образом, целью работы является получение пленок фталоцианинов меди с длинными алкильными заместителями с контролируемой структурой и ориентацией на поверхности подложек с последующим применением в качестве активных слоев сенсоров на пары следующих классов летучих органических соединений: амины, хлорированные углеводороды, спирты и ароматические углеводороды.

В ходе данной работы были получены пленки фталоцианинов меди методом центрифугирования, проведен анализ их колебательных спектров (ИК и КР). Исследование структурных особенностей пленок проводилось методами оптической спектроскопии поглощения, РФА, микроскопии. Исследование сенсорных свойств пленок проводилось оптическим методом и методом измерения адсорбционно-резистивного отклика.

Научный руководитель – д-р хим. наук, Т. В. Басова.

Исследование фазовых равновесий в объединенном тетраэдре $KCl-KBr-Li_2CrO_4-K_2CrO_4$ четырёхкомпонентной взаимной системы $Li,K||Cl,Br,CrO_4$

Е. Ю. Воронина, М. А. Дёмина

СамГТУ, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100
vor31@inbox.ru"ru

Применение твердых растворов в качестве теплоаккумулирующих материалов изучено недостаточно. Среди многочисленных комбинаций смесей с участием соединений s^1 -элементов вызывает интерес исследование фазовых равновесий, химического взаимодействия и выявление условий образования непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов s^1 -элементов, что является важным в настоящее время, как в теоретическом, так и в прикладном отношении [1-2].

Объектом исследования является объединенный тетраэдр $KCl-KBr-Li_2CrO_4-K_2CrO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||Cl,Br,CrO_4$. Исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА). Для оптимизации экспериментальных исследований объединили два стабильных тетраэдра $KCl-KBr-LiKCrO_4-Li_2CrO_4$ и $KCl-KBr-LiKCrO_4-K_2CrO_4$ в один $KCl-KBr-Li_2CrO_4-K_2CrO_4$. Анализ элементов ограничения изучаемой системы позволил предположить образование в ней трех фаз, одна из которых непрерывный ряд твердых растворов KCl_xBr_{1-x} .

Для экспериментального исследования были выбраны два политермических сечения. Сечение $f[Li_2CrO_4 - 40\%; K_2CrO_4 - 60\%] - g[KCl - 40\%; K_2CrO_4 - 60\%] - h[KBr - 40\%; K_2CrO_4 - 60\%]$ расположено в объеме кристаллизации хромата калия. Сечение $o[K_2CrO_4 - 10\%; Li_2CrO_4 - 90\%] - r[KCl - 10\%; Li_2CrO_4 - 90\%] - s[KBr - 10\%; Li_2CrO_4 - 90\%]$ расположено в объеме кристаллизации хромата лития.

Для изучения сечения fgh был выбран политермический разрез $M[Li_2CrO_4 - 32\%, KCl - 8\%, K_2CrO_4 - 60\%] - K[Li_2CrO_4 - 32\%, KBr - 8\%, K_2CrO_4 - 60\%]$. На Т-х диаграмме первым кристаллизующимся компонентом является K_2CrO_4 , так как разрез был выбран в объеме кристаллизации этого компонента. Вторичная кристаллизация соответствует совместной кристаллизации хромата калия и соединения – $LiKCrO_4$. Отсутствие совместной кристаллизации четырех фаз показывает, что в тетраэдре третичной кристаллизации отвечают фазы $K_2CrO_4 + LiKCrO_4 + KCl_xBr_{1-x}$.

Аналогично исследовано политермическое сечение ors . На термограммах сплавов, составы которых отвечают разрезу TK , отмечены эффекты, соответствующие первичной кристаллизации хромата лития и совместной кристаллизации его с соединением $LiKCrO_4$. Третичной кристаллизации отвечают фазы $Li_2CrO_4 + LiKCrO_4 + KCl_xBr_{1-x}$.

Экспериментально установлено: непрерывные ряды твердых растворов KCl_xBr_{1-x} в объединенном тетраэдре $KCl-KBr-Li_2CrO_4-K_2CrO_4$ являются устойчивыми и не распадаются. В политермических сечениях fgh и ors установлено отсутствие четверной эвтектики. Стабильный тетраэдр представлен тремя объемами кристаллизации: хромата калия, соединения $LiKCrO_4$ и твердых растворов на основе хлорида и бромида калия.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук.думка, 1988. 192 с.
2. Гаркушин И.К., Демина М.А., Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия: монография. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2014. 135 с. ил.

Сборка гетерополиниобатов вокруг $\{\text{SiO}_4\}$ и $\{\text{VO}_4\}$ строительных блоков

А. Т. Давлетгильдеева,^{а,б} И. В. Андриенко,^а П. А. Абрамов^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

davleta94@mail.ru

Химия полиядерных оксокомплексов переходных металлов (полиоксометаллатов, ПОМ) является одной из важнейших частей современной химической науки. Данный класс соединений отличается необычайным разнообразием структурных типов и свойств. Каталитическая активность, противоопухолевая и противовирусная активность, молекулярный магнетизм – все это предопределило интерес к ПОМ как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1]. Среди всего многообразия ПОМ существует группа объектов, которые лишь в последнее время стали привлекать внимание исследователей, долго оставаясь в тени из-за своей малой изученности и труднодоступности. Это полиядерные оксокомплексы металлов 5 группы – ниобия и тантала. Изучение координационной химии полиниобатов по сути началась в 2002 году с описания $\text{K}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{14}[\text{H}_2\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}] \cdot 45,5\text{H}_2\text{O}$ [2] – аналогов хорошо изученных силиковольфраматов. С тех пор была накоплена определенная информация о синтезе гомо- и гетерополиоксониобатов, относящихся к нескольким структурным типам. Но до сих пор химия гетерополиоксидов со структурой Кеггина и родственными ей остаётся одной из самых малоизученных.

В данной работе были разработаны методы синтеза различных полиоксониобатов, содержащих $\{\text{SiO}_4\}$ и $\{\text{VO}_4\}$ строительные блоки. С помощью реакций гексаниобата $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с источниками гетероэлемента при 220 °С удалось подобрать условия для получения $[\text{Si}_4\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]^{16-}$, $[\text{Nb}_2\text{O}_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{10-}$, и $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{11-}$. В случае ванадия обнаружена зависимость структуры продукта от катиона в исходном комплексе ниобия. Для $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ продуктом реакции является двухшапочный анион Кеггина $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{11-}$, а в случае калия образуется уникальный комплекс $[\text{K}@\text{V}_4\text{Nb}_{24}\text{O}_{76}]^{11-}$, содержащий четыре атома ниобия внутри своего остова. В настоящее время исследуется устойчивость и реакционная способность полученных комплексов по отношению к координации катионов переходных металлов и металлоорганических катионных фрагментов. Методом масс-спектрометрии обнаружена координация четырёх фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ к $[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ с образованием $[\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{8-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-00645.

[1] “Polyoxometalates: Reactivity”: C. L. Hill in Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6, Vol. 4 (Ed.: A. G. Wedd), Elsevier Science, New York, 2004.

[2] M. Nyman, F. Bonhomme, T.M. Alam, M.A. Rodriguez, B.R. Cherry, J.L. Krumhansl, T.M. Nenoff, A.M. Sattler, *Science*, **2002**, 297, 996.

Синтез $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ и сравнение его химических свойств с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$

Т. П. Земерова,^{а,б} П. А. Абрамов^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

tatyana-zemerova94@yandex.ru

Устойчивость полиядерных оксо-гидроксо комплексов металлов (полиоксометаллатов, ПОМ) в водных растворах очень сильно зависит от pH среды. Хорошо известно, что ПОМ VI группы со структурой Кеггина при увеличении pH раствора склонны к образованию вакансий (лакун), которые могут заполнять другие металлы или металлокомплексы. Тем самым можно получать различные гетерометаллические производные, варьируя химические, окислительно-восстановительные, каталитические, магнитные и др. свойства. Однако, для ПОМ V группы условия образования таких вакансий не известны, поскольку химия этих комплексов до сих пор остаётся малоизученной [1]. Таким образом, как с химической, так и с точки зрения дальнейшей функционализации, представляет интерес поиск таких условий.

В связи с этим в данной работе было изучено взаимодействие гексаниобата $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с теллуровой кислотой, которое приводит к образованию монозамещённого комплекса $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$. Методом масс-спектропии было показано, что продуктов с другим соотношением Te-Nb не образуется, даже при пятикратном избытке кислоты.

Реакция $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ с Mn(II) в присутствии окислителя приводит к образованию комплекса $[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2\text{Mn}]^{12-}$. В случае с $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ в аналогичных условиях образуется малиновый раствор, из которого не происходит кристаллизации каких-либо марганецсодержащих продуктов.

При координации $\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}^{2+}$ к $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ образуется продукт $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2^{10-}$, имеющий строение, аналогичное его чисто ниобиевому аналогу – $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\{\text{Pt}(\text{OH})_2\}]_2^{12-}$, что было показано методом ЯМР.

При координации фрагментов $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, $\{\text{Cp}^*\text{M}\}^{2+}$ (M = Rh, Ir) к $[\text{TeNb}_5\text{O}_{19}]^{7-}$ в различных соотношениях (1:1 и 2:1) образуются смеси, содержащие комплексы с одним или двумя координированными фрагментами $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, $\{\text{Cp}^*\text{M}\}^{2+}$ (M = Rh, Ir).

Таким образом, изучение реакционной способности теллурониобата в реакциях с источниками Mn(IV), Pt(IV), $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, $\{\text{Cp}^*\text{M}\}^{2+}$ (M = Rh, Ir) показывает образование комплексов с меньшей стабильностью, чем в случае $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Это главным образом связано с падением плотности поверхностного заряда аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-00645.

[1] M. Nyman, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8049.

Каталитическая активность координационного полимера на основе трехъядерного пивалата $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6$ и *трис*-2,4,6-(4-пиридил)триазина в реакции конденсации ароматических альдегидов и малондинитрила

С. А. Сотник¹, М. А. Кискин², Р. А. Полунин¹

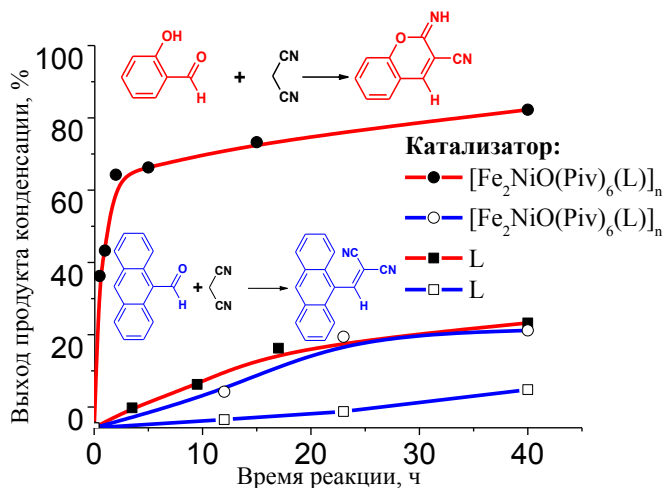
¹ИФХ НАН Украины, просп. Науки, 31, Киев, Украина, 03028

²ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991

m_kiskin@mail.ru

В последние годы пористые координационные полимеры (ПКП) привлекают внимание исследователей как перспективные гетерогенные катализаторы органических реакций. Их каталитическая активность может быть обусловлена наличием в их составе как кислотных центров Льюиса – координационно-ненасыщенных ионов металла, так и основных центров Льюиса, в качестве которых могут выступать некоординированные донорные атомы лиганда [1, 2]. Благодаря возможности регулирования размера пор ПКП, можно достичь проявления «ситового эффекта» в таких реакциях – различия в активности катализатора в отношении молекул реагентов разного размера. Цель настоящей работы заключалась в поиске проявления «ситового эффекта» в реакции конденсации ароматических альдегидов и малондинитрила в присутствии ПКП.

Изучена каталитическая активность ПКП состава $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L})]_n$, где Piv^- – пивалат анион, а L – *трис*-2,4,6-(4-пиридил)триазин, в реакции конденсации салицилового альдегида или 9-антраценкарбальдегида с малондинитрилом, в результате которой образуются 2-имино-2H-хромен-3-карбонитрил с выходом 88 % и 2-(9-антриметил)малонитрил с выходом 27% через 40 часов реакции, соответственно [3]. Изучена зависимость выхода продуктов конденсации от времени реакции как в присутствии $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L})]_n$, так и *трис*-2,4,6-(4-пиридил)триазина.



исходных альдегидов и продуктов реакции определяли с помощью метода ЯМР. Показано, что каталитическая активность *трис*-2,4,6-(4-пиридил)триазина в этих процессах существенно ниже, чем в случае ПКП $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{L})]_n$: выход продуктов конденсации салицилового альдегида и 9-антраценкарбальдегида через 40 часов составляет 29% и 10%, соответственно. Через 5 часов реакции в присутствии *трис*-2,4,6-(4-пиридил)триазина конверсия салицилового альдегида всего лишь в 3 раза превысила конверсию 9-антраценкарбальдегида, что может быть связано с большей реакционной способностью салицилового альдегида, в то время как в присутствии ПКП конверсия салицилового альдегида превышает аналогичное значение для 9-антраценкарбальдегида почти в 10 раз. Этот факт может свидетельствовать в пользу «ситового эффекта», который обусловлен лучшей доступностью каталитически активных центров в составе ПКП для молекул меньшего размера (салицилового альдегида по сравнению с 9-антраценкарбальдегидом).

[1] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 7502.

[2] E. Wolińska // *Tetrahedron.* 2013. V. 69. P. 7269.

[3] S. A. Sotnik, R. A. Polunin, M. A. Kiskin, et. al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 5169.

Электрокаталитически активное покрытие на основе композита пористого координационного полимера с углеродными нанотрубками

А. С. Литвиненко¹, М. А. Кискин², А. М. Мишура¹, Р. А. Полунин¹

¹ИФХ НАН Украины, просп. Науки, 31, Киев, Украина, 03028

²ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991

e-mail: m_kiskin@mail.ru

Электрохимическое восстановление алкилгалогенидов является перспективным способом синтеза галогенсодержащих органических соединений и разрушения промышленных галогенсодержащих загрязнителей. Такие реакции протекают с большими перенапряжениями (активационными барьерами), которые могут быть уменьшены с помощью электрокатализаторов. В качестве таких электрокатализаторов рассматриваются вещества разных классов, в частности, пористые координационные полимеры (ПКП). Ранее была показана электрокаталитическая активность ПКП $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\}\{d4pyTzTz\}_{1,5}]_n$ ($d4pyTzTz$ – бис-(4-пиридил)тиазолотиазол, Piv – пивалат) в реакции восстановления галотана (1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтана) до CF_3CH_2Cl и $CF_2=CHCl$ [1]. Однако, ПКП, как правило, являются диэлектриками, и для их использования в качестве электрокатализаторов необходим устойчивый электрический контакт частиц вещества с инертным электродом, что может достигаться за счет собственной адгезии частиц к электроду или с помощью дополнительных связующих компонент. Перспективным представляется использование как токопроводящего связующего многостенных углеродных нанотрубок (М-УНТ).

Цель работы заключалась в разработке метода формирования устойчивого композитного покрытия на основе электрокаталитически активного ПКП и М-УНТ как эффективного электрокатализатора для реакций восстановления алкилгалогенидов (в частности, галотана).

Композитное покрытие готовили путем нанесения на стеклоуглеродную пластину смеси $[\{Fe_2NiO(Piv)_6\}\{d4pyTzTz\}_{1,5}]_n$ с М-УНТ (полученными путем каталитического пиролиза углеводородов), диспергированной в очищенном *n*-гептане, с последующим высушиванием растворителя. Пластика с таким покрытием использовалась в качестве рабочего электрода для препаративного электролиза в неразделенной ячейке с магниевым жертвенным анодом в атмосфере аргона (рабочий раствор – 0,1 моль/л $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонитриле). Электролиз проводили при потенциале катодного пика ПКП, -1848 мВ относительно Fc^+/Fc (Fc – ферроцен).

Результаты исследования покрытий (исходных и после электролиза) методами СЭМ (на электроде) и ПЭМ (осадок из разбавленной суспензии на углеродной пленке) свидетельствуют, что покрытие представляет собой ограненные частицы ПКП размером 1–5 мкм, опутанные М-УНТ (дифракция от частиц ПКП не наблюдается, вероятно, из-за разупорядочения структуры при удалении растворителя в вакууме). После 5 часов электролиза не наблюдается разрушения, отслоения или растворения частиц ПКП, но появляются включения неограниченных частиц MgF_2 . Поскольку начальный ток электролиза раствора галотана (в течение 1 минуты после подачи напряжения) на покрытии ПКП+М-УНТ в 1,7–2 раза выше, чем на аналогичном покрытии из чистых М-УНТ, можно заключить, что восстановление протекает в значительной степени электрокаталитически на частицах ПКП. Конверсия галотана составляла до 90 % за 11,5 часов (по результатам спектроскопии ^{19}F -ЯМР реакционной смеси).

Работа частично поддержана совместным грантом НАН Украины и РФФД (№ 03-03-14, РФФИ 14-03-90423).

[1]. Литвиненко А.С. и др. // Теор. Эксп. Химия. 2015. Т. 51, № 1. С. 49.

Получение и исследование пленок фторзамещенных и незамещенных фталоцианинов металлов

Д. Д. Клямер

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
klyamerdarya@yandex.ru

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем является разработка различных экспресс-методов, благодаря которым возможно определение анализируемого компонента и его количества в режиме реального времени без трудоемких процедур. Для решения этой задачи применяются фталоцианины металлов в качестве активных слоев для сенсорных устройств. В результате можно получить компактные и надежные системы.

Многие полупроводниковые химические сенсоры работают по принципу изменения своих электрофизических характеристик при взаимодействии с молекулами газа. Однако недостатками таких датчиков являются низкая селективность, необратимость процессов. Поэтому в настоящее время активно ведется изучение новых перспективных материалов, способных давать сенсорных отклик.

Преимуществом фталоцианинов является то, что сенсоры на основе данных веществ обладают улучшенными характеристиками. Они дают обратимый сенсорный отклик, достаточно просты в использовании и селективны, чувствительны как к газам-восстановителям, так и к газам-окислителям. Данные вещества термически и химически стабильны, что также является преимуществом. Известно, что можно оптимизировать и улучшать сенсорные свойства фталоцианина путем варьирования центрального металл-комплексобразователя и заместителей.

Таким образом, целью нашей работы является получение пленок фторзамещенных и незамещенных фталоцианинов металлов (MP_c , где $M=Co(II), Cu(II)$) с последующим применением в качестве активных слоев сенсоров на аммиак.

В ходе данной работы были получены пленки фталоцианинов металлов методами термической сублимации в вакууме. Проведен анализ их колебательных спектров, а также исследование и соотнесение ИК и КР спектров для фторзамещенных фталоцианинов до и после ввода паров. Исследование структурных особенностей пленок проводилось методами оптической спектроскопии поглощения, РФА, микроскопии. Исследование сенсорных свойств пленок проводилось методом измерения адсорбционно-резистивного отклика. Был проведен сравнительный анализ сенсорных свойств фторзамещенных и незамещенных фталоцианинов с различными металлами-комплексобразователями.

Научный руководитель – д-р хим. наук, Т. В. Басова

Тримезиат лития: синтез и люминесцентные свойства

Т. К. Колтунова^а, Д. Н. Дыбцев^{а,б}, В. П. Федин^{а,б}

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

koltunova@niic.nsc.ru

Последнее десятилетие ознаменовалось бурным развитием методов синтеза и изучения функциональных свойств металлоорганических координационных полимеров (МОКП). Координационные полимеры на основе самого легкого металла – лития представляют особый интерес как перспективные сорбенты для газов. Введение люминесцирующих органических лигандов расширяет область применения МОКП, делая их интересными для создания сенсоров различных веществ.

Целью данной работы являлся синтез нового координационного полимера состава $[\text{Li}_3(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**), исследование его кристаллического строения, термических и люминесцентных свойств. Кристаллы **1** были синтезированы с использованием тетрагидробората лития (LiBH_4) как источника ионов лития и тримезиновой кислоты (H_3btc) в качестве лиганда. Строение полученного соединения было установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов (см. рис. 1) и подтверждено методами ИК-спектроскопии, элементного и рентгенфазового анализа. По данным термического анализа соединение $[\text{Li}_3(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]$ стабильно до 220 °С. Исследование люминесцентных свойств показало сдвиг максимума флуоресценции в длинноволновую область с увеличением длины волны возбуждения для активированного при 200 °С соединения, в то время как для неактивированного подобной зависимости не наблюдалось.

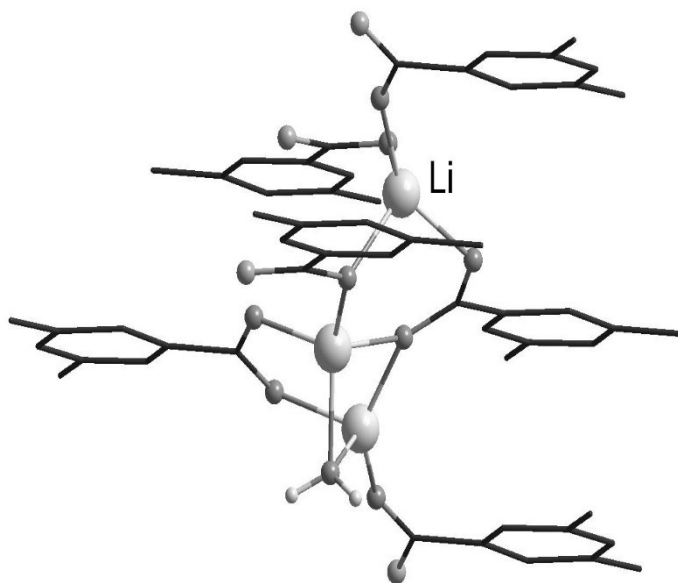


Рис. 1. Фрагмент кристаллического строения **1**

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта правительства РФ (проект № 14.Z50.31.0006, ведущий ученый М. Шродер).

Вольтамперометрическое исследование электрохимического отклика нанодисперсных порошков Ni-Cd

А. А. Кубылинская

ИУХМ СО РАН, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000

Aelita.91@mail.ru

В последнее время большую актуальность приобретают исследования в области получения и анализа наноразмерных материалов на основе индивидуальных металлов и двойных систем.

Электрохимические методы являются одними из перспективных методов анализа твердых веществ, которые дают возможность определить количество той или иной фазы. Однако возникают некоторые ограничения в их использовании при анализе наноструктурированных биметаллических порошковых систем, заключающиеся в сложности закрепления анализируемых частиц на поверхности электрода, а также с проблемами, возникающими при идентификации пиков анодного растворения. Поэтому целью данного исследования является разработка методики анализа фазового состава биметаллических порошковых систем Ni-Cd методом вольтамперометрии.

Система Ni-Cd является интересным объектом исследования, в связи с образованием при сплавлении интерметаллических соединений, считается одной из самых подходящих систем для количественной идентификации биметаллических фаз [1].

Работа проводилась методом вольтамперометрии, с использованием полярографа ПУ-1 в трёхэлектродном режиме. Подложкой для электроосаждения являлся импрегнированный графит.

Для порошковых структур на основе никеля и кадмия предварительно был осуществлен выбор условий для анализа, было исследовано электрохимическое поведение индивидуальных металлов входящих в состав системы, а так же особенности окисления электролитически полученного сплава Ni-Cd.

Установлены области формирования фазовых пиков металлов, а так же пиков соответствующих бинарным фазам в аммиачном фоновом электролите.

Исследование электрохимического поведения наноразмерных структур Ni-Cd проводилось в вышеупомянутых условиях. Разработаны методики исследования нанодисперсных порошков с различными способами фиксации частиц на электроде. Нанесение наноструктурированного порошка непосредственно на поверхность графитового электрода с использованием раствора ЛФ-4СК-И. Второй способ заключался в растворении частиц Ni-Cd в изопропиловом спирте и нанесении суспензии на поверхность графитового электрода, а затем фиксацией ЛФ-4СК-И.

В обоих случаях электрод анодно поляризовался в растворе аммиачного буфера. Полученные вольтамперограммы наноструктурированных систем Cd– Ni определенного состава позволили зафиксировать аналитический сигнал в виде одного широкого пика, в области потенциалов от -400 до -500 мВ. Рентгенограммы, приведенные в работе [2], свидетельствуют о наличии интерметаллического соединения Cd_5Ni . Для данных объектов полученные вольтамперограммы демонстрировали суммарные пики тока потенциалы которых коррелировали с заложенным при синтезе составом.

[1] Jovic V.D., Totic N. // *Electroanalytical Chemistry* 441(1998) 69-76

[2] Вальнюкова А.С., Пугачев В.М., Захаров Ю.А. // *Вестник КГУ* 2014 №3 (59) Т. 3.

Научный руководитель – Захаров Ю.А. чл. - корр. РАН, д.х.н., профессор, зав. каф. химии твердого тела . Научный консультант – к.х.н., доцент Иванова Н. В.

Новые гетерометаллические бипиридилные кластерные комплексы $\{M_3S_4Pd\}$ с Pd-координированным фуллереном C_{60}

Ю. А. Ларичева^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
laricheva@niic.nsc.ru

Трехъядерные халькогенидные кластеры с ядром $\{M_3Q_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$) являются удобными объектами исследования благодаря устойчивости их кластерного ядра и легкости модификации их координационного окружения. Кроме того, они могут выступать в качестве металлолигандов по отношению к другим переходным металлам M' ($M' = Pd, Ni, Co, Fe, Rh, Ir$ и т.д.) в низких степенях окисления и образовывать кубановые $\{M_3M'Q_4\}$ кластеры. Функционализация этих систем с помощью различных электро- и фотохимически активных лигандов является перспективным направлением создания новых каталитических систем для органического и фотоиндуцированного катализа. Низкая степень окисления Pd (0) в кластерах $\{M_3PdQ_4\}$ может быть успешно использована для получения комплексов с координированным к палладию фуллереном C_{60} .

Фуллерены привлекают широкое внимание из-за их функциональных свойств, связанных с электронной структурой. Фуллерен C_{60} может претерпевать до 6 обратимых одноэлектронных процессов восстановления [1], а также способен к быстрому фотоиндуцированному разделению зарядов и относительно медленной их рекомбинации [2]. На примере комплексов Ru с C_{60} было показано сохранение функциональных свойств как фуллерена, так и металлокомплекса, что делает подобные объекты интересными как с электрохимической, так и с фотохимической точек зрения. [3]

Редокс-активные кластерные комплексы $\{M_3Q_4\}$ и $\{M_3M'Q_4\}$ претерпевают центрированное на металле последовательное 3хэлектронное восстановление в области от -0.3 до -2 В. Как было показано нами ранее [4], в комплексах с координированными бипиридилными лигандами происходит перераспределение электронной плотности, лиганды ведут себя как неинноцентные и вместе с металлами участвуют в процессах восстановления кластера. Это приводит к смещению потенциала восстановления в область более положительных потенциалов (практически к нулю).

В данной работе сообщается о синтезе новых функционализированных бипиридилными лигандами кластерных комплексов с ядром $\{M_3PdS_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) с координированным к Pd фуллереном C_{60} , которые представляет собой новую неизученную потенциально фотоиндуцируемую каталитическую систему.

Кластерные соединения состава $[M_3S_4Cl_3L_3(PdC_{60})]PF_6$ и $[\{M_3S_4Cl_3L_3Pd\}_2C_{60}]PF_6$ $L = \mathbf{dnbpy}$ (4,4'-динонил-2,2'-бипиридил) и $\mathbf{dtbubpy}$ (4,4'-ди-*t*-бутил-2,2'-бипиридил), были синтезированы и охарактеризованы методами масс-спектрометрии, электронной спектроскопии поглощения, ИК и ЯМР спектроскопии, а также анализами на элементы C, H, N и S. Электрохимические свойства синтезированных соединений изучались методом ЦВА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-00305 и № 12-03-33028), а также гранта Президента «НШ-516.2014.3».

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Гуцин А.Л.

[1] Alan L. Balch and Marilyn M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2123.

[2] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, **1995**, 270, 1789.

[3] D. Armspach, E.C. Constable, F. Diederich, C.E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **1996**, 2009.

[4] Artem L. Gushchin, Yuliya A. Laricheva et al., *EuroJIC*, **2014**, 25, 4093.

Влияние CuO на структурные и транспортные свойства BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ}

Ю. Г. Лягаева, В. Б. Малков, Д. А. Медведев

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

e-mail: yulia.lyagaeva@ya.ru

Сложнооксидные материалы на основе BaCeO₃-BaZrO₃ применяются в качестве протонных электролитов в твердооксидных топливных элементах, благодаря их термодинамической устойчивости и высокой ионной проводимости в среднетемпературном интервале [1]. Несмотря на отмеченные преимущества, данные материалы имеют серьезный недостаток – высокие температуры спекания, требуемые для получения плотной керамики на основе церато-цирконата бария (1500–1800 °С). Кроме того, температуры спекания (выше 1500 °С) могут приводить к испарению бария, что оказывает значительное влияние на снижение проводимости керамики [2]. Возможным решением этой проблемы может являться введение небольшого количества спекающей добавки (оксида меди, никеля или кобальта) к исходным веществам. Известно, что введение таких оксидов способствует не только улучшению спекания, но и приводит к увлечению нежелательной дырочной проводимости. Таким образом, представляет интерес определить оптимальное содержание оксида меди, позволяющее получать плотную керамику состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCZY0.3) и минимизировать уровень дырочной проводимости.

Керамические образцы состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} + x мас.% CuO (x=0.1, 0.25, 0.5 и 1) получали, применяя цитрат-нитратный метод синтеза. Особенность технологии получения плотной керамики состояла в том, что к прекурсорам добавляли различное количество спекающей добавки. Синтез проводили при 1100 °С (5 ч.), а спекание при – 1450 °С (5ч). После спекания проводили измерение усадки керамики, которая составила 2, 15.8, 16.5, и 17 % для образцов при x=0.1, 0.25, 0.5 и 1, соответственно. Для материалов с низким содержанием оксида меди (0.1 и 0.25) относительная плотность составляла менее 80 %, а для керамики при x = 0.5 и 1 – более 95 %.

Фазовый состав керамических образцов исследовали методом рентгенофазового анализа. Установлено, что керамика состава BCZY0.3 являлась однофазной при введении 0.5 и 1 мас.% CuO, тогда как при меньших концентрациях оксида меди образцы содержали примесные фазы цирконата бария и оксида иттрия. Это свидетельствует о том, что фаза на основе BaZrO₃ обладает низкой активностью к спеканию. Методом растровой электронной микроскопии было определено, что добавление 0.1 и 0.25 мас.% CuO недостаточно для получения плотной керамики. При большом содержании меди происходит формирование высокоплотных образцов с хорошо сформированными зернами. Таким образом, для исследования транспортных свойств были выбраны составы с высоким содержанием оксида меди. Измерения электропроводности были выполнены четырехзондовым методом во влажном воздухе в зависимости от температуры (500–900 °С) и парциального давления кислорода ($10^{-20} \leq p_{O_2} \leq 0,21$). Результаты проводимости при 900 °С показывают, что при увеличении оксида меди от 0.5 до 1 мас.% происходит: 1) уменьшение общей проводимости во влажном воздухе с 68.5 до 45.1 мСм/см, 2) снижение ионной проводимости с 22.2 до 10.2 мСм/см и 3) рост чисел переноса электронных дырок на воздухе с 0.68 до 0.77.

Таким образом, оптимальное содержание оксида меди составляет 0.5 мас.% для выбранной технологии получения керамики BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ}.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00065-а), Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001) и совета по грантам Президента Российской Федерации (№ СП-1885.2015.1).

[1] Medvedev D., Murashkina A. et al. //Prog. Mater. Sci. 2014. V. 60. P. 72.

[2] Bohn H.G., Schober T. //J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 83. P. 768.

Транспортные свойства протонпроводящих материалов BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} системы

Д. А. Медведев, Ю. Г. Лягаева, Г. К. Вдовин

ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137
yulia.lyagaeva@ya.ru

Акцепторно-допированный церато-цирконат бария, обладающий структурой перовскита, активно изучается в качестве потенциальных протонных электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств. Данные материалы обладают высокой ионной проводимостью и достаточной химической стабильностью. На основании большого количества исследований были установлены основные закономерности в изменениях структурных, термодинамических свойств и общей проводимости с ростом содержания циркония в церато-цирконате бария [1]. Однако лишь несколько работ посвящается изучению природы транспортных свойств BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} системы с точки зрения выявления парциальных проводимостей в общую. Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации циркония на величину дырочной и ионной составляющих проводимости BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} материалов при варьировании температуры (500–900 °С) и атмосферы (воздух, азот, влажный водород).

Керамические образцы состава BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} (x=0, 0.1, 0.2, 0.8) получали с применением модифицированного цитрат-нитратного метода синтеза. Синтез осуществляли при 1100 °С, а спекание – при 1450 °С. Более детально технология получения керамики представлена в работе [2]. Аттестацию исследуемых образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование электропроводности выполняли четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 500–900 °С в атмосфере воздуха, азота и влажного водорода.

Результаты РФА показали, что вся спеченная керамика является однофазной. Установлено увеличение симметрии кристаллической решетки перовскита от орторомбической к кубической структуре при увеличении x. РЭМ анализ подтвердил однофазность и низкую пористость исследуемой керамики.

Полученные значения общей проводимости BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} представлены в таблице. Эти данные свидетельствуют о том, что плотные керамические образцы являются перспективными протонпроводящими материалами, которые могут быть использованы в среднетемпературных топливных элементах.

Таблица. Общая проводимость материалов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ}

x	проводимость, мСм·см ⁻¹ при 900 °С			проводимость, мСм·см ⁻¹ при 600 °С		
	воздух	азот	влажный водород	воздух	азот	влажный водород
0	69.9	49.3	40.6	13.8	12.1	14.9
0.2	31.0	17.1	11.5	5.5	4.0	5.7
0.4	27.3	16.2	7.4	3.3	2.6	4.7
0.8	17.9	2.3	0.8	0.8	0.4	0.7

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00065-а), Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001) и совета по грантам Президента Российской Федерации (№ СП-1885.2015.1).

[1] Ricote S., Bonanos N. et al. // J. Power Source. 2009. V. 193. P. 189.

[2] Medvedev D.A., Lyagaeva J.G. et al. // J. Power Source. 2015. V. 273. P. 716.

Газофазная технология и опытно-промышленная установка для получения наноразмерного нитрида алюминия

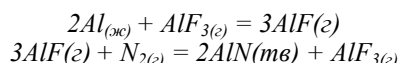
В. Д. Муратов^а, А. А. Елагин^б, Р. А. Шишкин^б

^а ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» г. Екатеринбург,
ул. Мира, 19, 620002

^б ООО "Керамотек" г. Екатеринбург, ул. Цвиллинга, 48-20, 620142
muratov_vd@mail.ru

Нитрид алюминия (AlN) хорошо себя зарекомендовал в таких отраслях, как приборостроение, электроника и электротехника. Он также является перспективным материалом для металлургии и огнеупорного производства вследствие ряда физико-химических свойств AlN: высокая теплопроводность – 180-260 Вт/(м·К), низкое значение коэффициента линейного расширения ($4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 20 – 500 °С), высокий показатель твердости (9 по шкале Мооса), устойчивость при нагреве до 2400 К в инертной среде (окисление на воздухе начинается около 1200 К) и высокая устойчивость к термоударам. Кроме того, AlN проявляет коррозионную стойкость ко многим агрессивным средам, например, к расплавам металлов: Al, Cu, Li, Sn, Ga, сплавам Fe и Ni [1,2]. Таким образом поставлена задача реализации технологического процесса получения высокодисперсного (10-300 нм) нитрида алюминия.

Для получения AlN с указанными параметрами спроектирована опытно-промышленная установка, реализующая концепцию его получения газофазным методом. Выбор технологии обусловлен ее одностадийностью, отсутствием критических побочных эффектов (например, агломерации частиц, возникающей вследствие физического перемешивания порошка), доступностью и дешевизной исходных компонентов с представленной схемой реакции:



Определены оптимальные технологические и кинетические параметры синтеза. В процессе получено 10 экспериментальных образцов, физико-химические параметры которых были исследованы с помощью методов:

- анализа на теплопроводность с помощью лазерной вспышки;
- лазерного дифракционного анализа;
- количественного химического анализа на содержание кислорода и углерода в порошке нитрида алюминия.

Все экспериментально полученные образцы соответствуют следующим параметрам:

- размер частиц находится в интервале от 10 до 300 нм;
- содержание примеси кислорода менее 0,3%;
- содержание примеси углерода менее 0,15%;
- теплопроводность более 200 Вт/(м·К) (для спеченного керамического образца).

Дальнейшие разработки будут направлены на оптимизацию работы установки, связанную с повышением энергоэффективности, увеличением объема производства и обеспечением условий внедрения установки в промышленность.

Исследования выполнены в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по лоту шифр 2014-14-576-0056 по теме «Разработка высокоэффективной одностадийной газофазной технологии получения наноразмерного нитрида алюминия и опытно-промышленной установки для ее осуществления» (номер соглашения 14.575.21.0006 от 17.06.2014, шифр заявки «2014-14-576-0056-070»). Уникальный идентификатор соглашения RFMEF157514X0006.

[1] А.А.Елагин, Р.А.Шишкин, А.Р.Бекетов, М.В.Баранов, Aluminum nitride. Preparation methods (Review), J. Refractories and Industrial Ceramics., Vol. 53, No 6, pp. 395–403, 2013.

[2] А.А.Елагин, Р.А.Шишкин, А.Р.Бекетов, М.В.Баранов, Aluminum nitride. Preparation methods (Review, Part 2), J. Refractories and Industrial Ceramics. Vol. 54, No 1, pp. 44–50, 2013.

Структура и термодинамическая стабильность кластеров меди Cu140–Cu152: моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики

В. С. Мясниченко, Н. Ю. Сдобняков, Д. Н. Соколов, А. П. Андрийчук

Тверской государственный университет, пер. Садовый, 35, Тверь, 170002
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Необходимость производства современных наноматериалов способствует дальнейшему росту интереса к созданию и развитию методов синтеза, изучению их свойств. Исследование наноразмерных частиц экспериментальными методами пока еще сопряжено с определенными трудностями, которые в первую очередь связаны с малым размером частиц. С методологической точки зрения, компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в наночастицах гораздо более значимо, чем компьютерное моделирование тех же процессов в соответствующих объемных фазах, поскольку в последнем случае прямое нахождение температур плавления и кристаллизации не связано с принципиальными затруднениями. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования термодинамических характеристик, является применение классического метода Монте-Карло [1] и метода молекулярной динамики с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе.

В настоящее время, в расчетах свойств металлических кластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [2] и его модификации [3]. Аналитическое выражение для данного потенциала задаётся следующей формулой:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, параметр A – экспериментальное значение энергии когезии, r_0 – параметр кристаллической решётки, p и q – значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T=0$ К. Приведённые выше параметры определяют на основе эксперимента по энергии когезии. Для меди нами были использованы параметры, рекомендованные в работе [2].

В рамках настоящей работы на основе анализа потенциальной части удельной внутренней энергии нами были определены температуры и теплоты плавления для кластеров меди $N=140-152$, с близким к магическому числу 147 числом атомов. Проведен сравнительный анализ кластеров меди в указанном диапазоне размеров для различных типов структур (плотноупакованная, икосаэдрическая и декаэдрическая). Анализ второго дифференциала потенциальной части внутренней энергии позволил установить кандидатов на более стабильные кластеры среди локальных минимумов, по отношению кластерам близкого размера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).

[1] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. // Journal of Chemical Physics. 1953. V. 21. № 16. P. 1087.

[2] Gupta R.P. // Physical Review B. 1981. V. 23. № 12. P. 6265-6270.

[3] Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48, № 1. P. 22–33.

Моделирование роста кластеров меди $\text{Cu}_4\text{-Cu}_{100}$: топологическое описание, стабильность и реализуемость в интерметаллидах

В. С. Мясниченко¹, А. А. Эссер²

¹ Тверской государственный университет, пер. Садовый, 35, Тверь, 170002

² Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ), Самарский государственный университет, ул. Ак. Павлова, 1, Самара, 443011
viplabs@yandex.ru

В работе проведено моделирование структуры кластеров меди в диапазоне размеров 4-100 атомов с использованием программного обеспечения ClusterEvolution, апробированного в работе [1]. Межатомное взаимодействие задавалось с помощью многочастичного потенциала Клери-Розато [2]. Рассчитанные нами структуры глобальных минимумов (GM) для кластеров $\text{Cu}_4\text{-Cu}_{100}$ частично согласуются с предыдущими результатами, которые представлены в Cambridge Cluster Database [3]. На основе расчета внутренней потенциальной энергии всех GM, установлены претенденты на «магические» кластеры, которые отвечают наиболее стабильному состоянию; их поведение выделяется на соответствующих размерных зависимостях: термодинамических и структурных характеристик (температура плавления, теплота плавления, теплоемкость, площадь поверхности). Проведено молекулярно-динамическое моделирование для отдельных кластеров меди ($N = 55, 73, 75, 77, 79$). На полученных калорических кривых, в непосредственной близости от температуры плавления, наблюдаются единичные осцилляции, что может свидетельствовать о наличии области предплавления, предсказанной, в частности, в работе [4].

Топологический анализ кластеров $\text{Cu}_4\text{-Cu}_{100}$ при помощи комплекса программ ToposPro [5] показал, что модельные кластеры могут иметь следующие типы внутренних полиэдрических ядер: 0@4 (тетраэдр), 0@5 (треугольная бипирамида), 0@6 (октаэдр), 0@7 (пятиугольная бипирамида), 1@12 (икосаэдр, кубооктаэдр и 12-вершинник). В рамках механизма последовательного роста нанокластеров с определенным типом внутреннего ядра наблюдается последовательное снижение встречаемости нанокластеров в структурах интерметаллидов с увеличением их размеров.

Некоторые кластеры меди также могут быть представлены в виде «кластеро-кентавров» (кластеры-кентавры – наночастицы металлических ансамблей, образованные путем когерентного срастания нескольких кластеров, с отсутствием четкой границы раздела их фаз); однако анализ результатов расчета внутренней потенциальной энергии показывает, что такие конфигурации являются неустойчивыми.

Работа поддержана грантом Правительства РФ №14.B25.31.0005. Авторы благодарят проф. В. А. Блатова и доцента Н.Ю. Сдобнякова за полезные замечания по результатам исследования.

[1] Myasnichenko V.S., Starostenkov M.D. // Appl. Surf. Sci.. 2012. V. 260. P. 51-53.

[2] Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48, № 1. P. 22–33.

[3] The Cambridge Cluster Database, D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin F. Calvo, J. Hernández-Rojas and T. F. Middleton; URL <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.

[4] Сдобняков Н.Ю., Репчак С.В., Самсонов В.М. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 109-112.

[5] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Crystal Growth and Design. 2014. V. 14. P. 3576-3586; URL <http://topospro.com>.

Формирование нанокompозита SnO_x-N-МУНТ со структурой металлооксидного компонента «ядро-оболочка» при использовании импульсного ионного пучка

С. Н. Несов,^а П. М. Корусенко^а

^аОНЦ СО РАН, пр. Карла Маркса 15, Омск 644024
nesov@obisp.oscsbras.ru

В настоящей работе исследовано изменение структурно-морфологических особенностей и фазового состава композита SnO_x/N-МУНТ вследствие воздействия ионного пучка наносекундной длительности. Образцы композита формировались методом CVD на слоях ориентированных N-МУНТ [1]. Анализ исходного и модифицированного композита проводился методами XANES, XPS, AES, а также методами сканирующей и просвечивающей микроскопии (SEM и TEM). Облучение осуществлялось на импульсном ионном ускорителе ТЕМП-4М (C⁺-85%, H⁺-15%) в ТПУ (г. Томск) при энергии 250 кэВ, длительности импульса 120 нс и плотности энергии 0,5 Дж/см².

Анализ исходного композита SnO_x/N-МУНТ показал, что металлооксидный компонент состоит из глобул кристаллического диоксида олова (до 30 нм), который закреплен на поверхностях отдельных нанотрубок. При этом на межфазных границах композита обнаружено формирование химических Sn-O-C связей. Облучение импульсным ионным пучком приводит к существенному изменению структурно-морфологического строения и фазового состава поверхности. Обнаружено диспергирование частиц оксида олова и его перераспределение на поверхности N-МУНТ. Кроме того, металлооксидный компонент облученного образца обладает структурой «ядро-оболочка» с четкими межфазными границами. В качестве оболочки в такой структуре выступает аморфный диоксид олова, а ядром является металлическое олово.

Сформированный с использованием импульсного ионного пучка композит SnO_x/N-МУНТ со структурой «ядро-оболочка» является перспективным кандидатом на роль анодного материала в литий-ионных аккумуляторных батареях нового поколения [2].

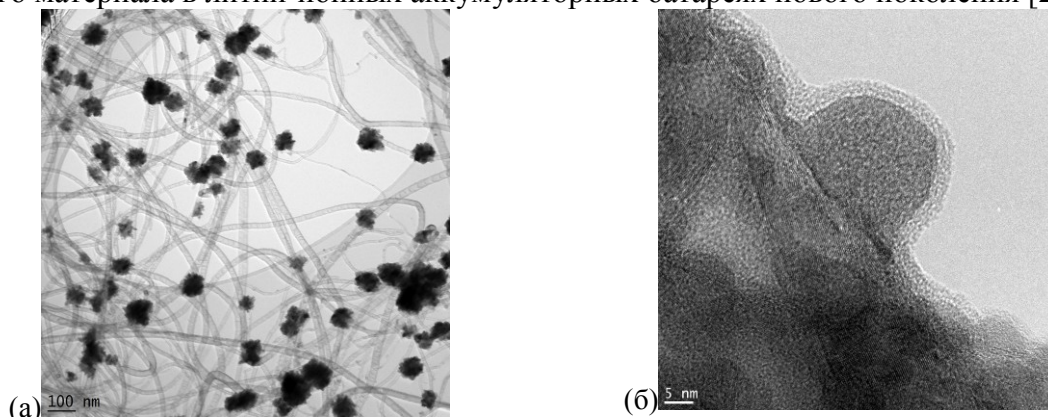


Рис. 1. Композит SnO_x/N-МУНТ (а) исходный, (б) после импульсного ионного облучения

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 14-02-31649 мол_а и 15-42-04308 р_а). Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. В.В. Болотова.

[1] В.В. Болотов, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк, *ФТТ* **2014**, 56, 1834.

[2] M. J. Osiak, E. Armstrong, T. Kennedy, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 8195.

Вольфрамат циркония (ZrW_2O_8) — основа для создания керамических материалов с инварным эффектом

М. Ю. Петрушина^а, Е. С. Дедова^б

^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^бТПУ, пр. Ленина 30, Томск 634050
mapet1003@mail.ru

Изотропный отрицательный коэффициент теплового расширения ($\alpha = -8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) вольфрамата циркония, сохраняющийся в широкой температурной области до 770°C , служит поводом считать данный материал одним из перспективных в области современного материаловедения. Природа уникального теплового поведения объясняется наличием в структуре жестко связанных между собой октаэдров ZrO_6 и тетраэдров WO_4 , которые при повышении температуры поворачиваются относительно друг друга, инициируя сжатие материала.

Исследование аномальных тепловых свойств ZrW_2O_8 является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения. Композиционные материалы с добавлением ZrW_2O_8 обладают не только заданным КТР (инварный эффект), но и сверхпрочными характеристиками и, как следствие, могут находить широкое применение во многих областях науки и техники.

Вольфрамат циркония традиционно получают твердофазной реакцией между оксидами циркония и вольфрама или методами «мягкой» химии, к которым относятся золь – гель метод и метод обратного химического осаждения. В настоящей работе приводятся данные о новом и наиболее эффективном методе синтеза ZrW_2O_8 гидротермальным методом, осуществляемом синтезом прекурсора $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2(H_2O)_2$ в автоклаве с тефлоновым вкладышем, и последующим относительно низкотемпературным разложением прекурсора при 550°C . Данный метод позволяет получать высокодисперсный монофазный порошок ZrW_2O_8 с размером частиц в нанометровом диапазоне.

Керамика на основе ZrO_2 является одним из перспективных материалов конструкционного и инструментального назначения благодаря уникальной комбинации свойств, в том числе способность выдерживать продолжительные высокотемпературные нагрузки, хорошие механические свойства. Однако при циклических температурных воздействиях керамике присуще изменение размеров, приводящее к уменьшению срока эксплуатации керамических изделий, что отрицательно сказывается на их долговечности и, следовательно, снижает энергоэффективность производства.

В работе приводятся данные о синтезе ZrW_2O_8 , об изменении свойств изучаемой керамики на основе ZrO_2 при введении в ее состав ZrW_2O_8 в качестве компенсатора теплового расширения. Ожидаемое тепловое расширение достигается за счет изменения концентрации компенсатора теплового расширения. В этом случае, инвариантность достигается за счет компенсации расширения ZrO_2 сжатием ZrW_2O_8 . Также были получены данные о температуре спекания и изотермической выдержке композиционных материалов $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ и изучены тепло – механические свойства $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ с использованием дилатометрии и механических испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № мол_нр 15-33-50433).

Расчёт из первых принципов энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе

Я. М. Ридный, А. А. Мирзоев

^aЮУрГУ, пр. Ленина 76, Челябинск 454084
yaroslav@physics.susu.ac.ru

Углеродистая сталь - это наиболее распространённый материал, используемый в настоящее время. Для построения надежных моделей, верно описывающих термодинамику сплавов Fe-C, необходимы точные значения энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе.

В данной работе расчёты проводились из первых принципов полнопотенциальным методом LAPW [1], в программном пакете WIEN2k [2]. Параметры моделирования составили: суперячейка из 54 атомов железа, $N_k=3*3*3$ точки; $K_{max}=5$ а.е.⁻¹; $R_{mt}(Fe)=2,0$ а.е.; $R_{mt}(C)=1,2$ а.е. [3-5].

Попытке вычисления энергий взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе были предприняты большим числом авторов, однако они использовали противоречивые феноменологические теории [6-11], либо расчёты из первых принципов, но псевдопотенциальными методами [12]. Данные по энергиям взаимодействия представлены в таблице:

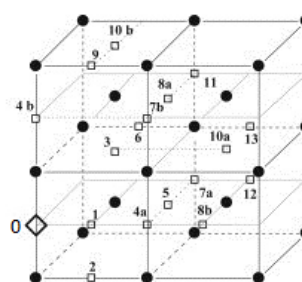


Рис.1. Возможные расположения атомов углерода в ОЦК-железе.

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе, эВ

Номер коор. сферы	Терм. [6-8]	Хачатурян Терм. [9]	Удянский Терм.[10]	Терм. (модель блокировки) [11]	Псевдопот. метод [12]	Данная работа
1	0-11,2	-2,7	0	∞	-	1,74
2	>0	-0,5	0	0	0,94	0,59
3	-0,11	-0,6	-0,45	0	0,42	0,06
4a	>0	-0.4	-0,05	0	0,17	-0,19
4b	>0	3	3,81	0	2,28	>1,74
5	-0,07	0,05	0,1	0	0,14	-0,2
6	-	0	0	0	-	-0,17
7a	-	0	0	0	-	-0,13
7b	-	0	0	0	0,20	-0,05
8a	-	-0,1	0	0	-	-0,03
11	-	0	0	0	0,09	-

Как видно из таблицы наши результаты для энергии взаимодействия углерод – углерод несколько отличаются от значений, полученных в работах других авторов. Результаты компьютерного моделирования методом псевдопотенциала качественно согласуются с полученными нашими данными, для всех позиций кроме 4a и 7b. Нами получено, что атомы углерода отталкиваются в первых трёх координационных сферах и предпочтительно располагаются в 4a и 5 координационных сферах. В сферах выше пятой они имеют притягивающий характер взаимодействия, который ослабевает по мере

удаления атомов углерода друг от друга. Энергия в 4b сфере не была вычислена, потому что атом углерода самопроизвольно переходил в пятую координационную сферу. Это свидетельствует о том, что отталкивание в этой позиции существенно больше чем 1,74 эВ, поскольку в позиции 1 такого самопроизвольного перехода не наблюдалось. Однако, самым интересным результатом данной работы оказалось то, что используемые для термодинамического моделирования значения парных энергий взаимодействия, оказались весьма далекими от истинных.

- [1] S. Cottenier, *Instituut voor Kern- en Stralingsfysica*, **2004**, 77.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.*, **2002**, 147, 71.
- [3] Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев, *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*, **2013**, Т. 5, № 2, 108.
- [4] А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев, *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*, **2010**, Вып. 2, № 9(185), 97.
- [5] М.С. Ракитин, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев, *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*, **2010**, Вып. 14, № 13(189), 67.
- [6] J.C. Fisher, *Acta Met.*, **1958**, V.6, Iss.1, 13.
- [7] Y. Mou, H.I. Aaronson, *Acta Met.*, **1989**, V.37, Iss.3, 757.
- [8] A.H. Cottrell, *Institute of Materials, London*, **1995**, 97.
- [9] Г.А. Шаталов, А.Г. Хачатурян, *Физ. мет. и металловед.*, **1971**, Т.32, №.1, 5.
- [10] A. Udyansky et. al. *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 224112.
- [11] L.S. Kaufman, S.V. Radcliffe, M. Cohen, *Interscience, New York*, **1963**, 313.
- [12] C. Domain, C.S. Vecquart, J. Foct, *Physical Review B*, **2004**, 69, 144112.

Синтез и исследование фотокаталитической активности наночастиц Bi(III) включенных в мезопористый терефталат хрома(III)

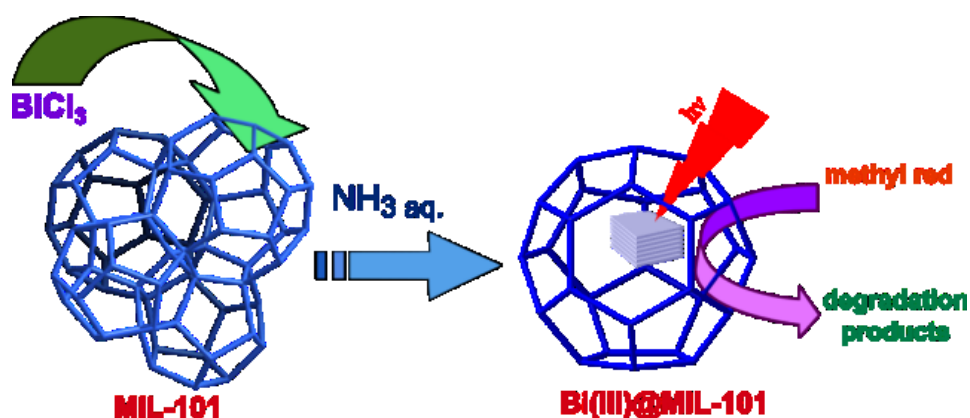
Н. В. Рубан¹, К. А. Коваленко^{1,2}, С. А. Адонин^{1,2}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Ак. Лаврентьева 3,
Новосибирск 630090, Россия
natavruban@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач современной химии является разработка новых высокоэффективных фотокатализаторов, которые позволят решить проблему очистки промышленных стоков от органических загрязнителей. Среди множества фотокаталитических систем можно выделить класс гибридных материалов, основанных на оксогалогенидах висмута(III) BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ и I), которые отличаются высокой активностью в процессах фотодеградации на широком спектре органических субстратов. Наиболее значимыми факторами, влияющими на активность катализатора, являются его морфология, площадь поверхности и размер частиц. Одним из способов контроля морфологии и размера частиц является нанесение на различные субстраты. При этом можно добиться стабилизации очень мелких частиц, препятствовать их агрегации и тем самым повысить каталитическую активность. Такими идеальными субстратами могут выступать металл-органические координационные полимеры, строение которых позволяет закреплять в полостях наночастицы металлов, оксидов, полиоксометаллаты и другие типы известных каталитических систем.

В настоящей работе данный подход реализован для получения Bi -содержащих частиц, нанесённых на мезопористый терефталат хрома(III) MIL-101. Подход основан на двухстадийной схеме: 1) включение хлоридного комплекса Bi в полости MIL-101; 2) закрепление Bi -содержащих частиц путём обработки раствором аммиака. Полученный гибридный материал Bi(III)@MIL-101 демонстрирует высокую каталитическую активность в модельной реакции фотодеградации метилового красного, превышающую активность полученного в аналогичных условиях BiOCl в 10 раз.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант №14-23-00013).

Новые металл-органические координационные полимеры на основе Zn(II), Cd(II) и гетероароматических дикарбоновых кислот

Э. С. Сапарбаев,^{а,б} С. А. Сапченко,^{а,б} Д. Г. Самсоненко,^{а,б} Д. Н. Дыбцев,^{а,б}
В. П. Федин^{а,б}

^а ИНХ СО РАН пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^б НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

eriksaparbayev@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры сконструированы из ионов металлов или кластеров, координированных мостиковыми органическими лигандами с образованием одно-, дву- или трехмерных периодических структур. Интерес к подобного рода объектам связан как с широкими возможностями дизайна таких соединений, так и с наличием у них целого ряда ценных функциональных свойств, таких как сорбция и селективное разделение газовых смесей, каталитические, люминесцентные свойства и др.

2,5-Тиофендикарбоновая (H_2tdc) и 2,5-фурандикарбоновая кислота (H_2fdc) являются одними из широко используемых лигандов в синтезе координационных полимеров. Пятичленная гетероароматическая система обеспечивает стерическую жесткость, а угловое расположение карбоксилатных групп позволяет получать структуры с необычным пространственным строением.

Метод синтеза использованный нами заключается в нагревании солей переходных металлов с лигандами в различных растворителях. Так, нагреванием нитрата цинка с 2,5-тиофендикарбоновой кислотой в присутствии уротропина (ur) в N-метилпирролидоне (Nmp) нами был получен координационный полимер $[Zn_2(Nmp)_2(tdc)_2] \cdot 2Nmp \cdot 0.5H_2O$ (**1**).

Изменив растворитель на ДМФА, нам удалось получить координационный полимер $[Zn_6(H_2O)_3(dmf)_6(ur)_2(tdc)_6] \cdot 4H_2O$ (**2**) и его изоструктурный кадмиевый аналог. В структуре каркаса имеются изолированные поры, содержащие включенные молекулы воды. Оба координационных полимера демонстрируют высокую термическую стабильность и, благодаря изоляции молекул H_2O в полостях, способны удерживать воду при температурах, значительно превышающих $100^\circ C$.

Проведение реакции в аналогичных условиях, но при использовании 2,5-фурандикарбоновой кислоты вместо H_2tdc привело к образованию слоистого координационного полимера с формулой $[Cd_2(dmf)_2(fdc)_2]$ (**3**).

При использовании N-метилпирролидона в системе, состоящей из гексагидрата нитрата цинка, 2,5-фурандикарбоновой кислоты и уротропина, образовался не слоистый полимер, а трехмерный каркас с формулой $[H_4Zn_4(H_2O)_2(ur)(fdc)_6]$ (**4**). Структура этого соединения содержит строительный блок, в котором к атомам цинка координированы три карбоксильные группы трех 2,5-фурандикарбоновых кислот и один атом азота, принадлежащий уротропину. Эти строительные блоки формируют трехмерный каркас. Также нами были изучены термические и люминесцентные свойства полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Российской Федерации (GN 14.Z50.31.0006, ведущий ученый М. Шредер).

Синтез и исследование термических свойств координационных соединений меди(II) с 1,1,2,2-тетраakis(пиразол-1-ил)этаном

Е. Ю. Семитут,^{a,б} А. С. Потапов,^a В. Ю. Комаров^б

^a ФГАОУ ВО НИ ТПУ, пр. Ленина 30, Томск 634050

^б ИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
semitut@niic.nsc.ru

Координационные соединения переходных металлов содержащие в своем составе бис(пиразол-1-ил)алканы изучаются достаточно давно. В обзоре [1] приведены основные области применения данных соединений, которые включают в себя исследование каталитических, магнитных, люминесцентных свойств и др. В настоящее время возрастает интерес к исследованию соединений с «битопными» (имеющих два хелатирующих фрагмента) лигандами. Одним из простейших примеров битопных лигандов является 1,1,2,2-тетраakis(пиразол-1-ил)этан (*L*). Он представляет собой два соединенных между собой ковалентной связью фрагмента бис(пиразол-1-ил)метана. В связи с наличием двух координационных центров, при использовании таких лигандов могут быть получены как простые (неполимерные) комплексы, так и различные супрамолекулярные соединения, например, металлоорганические координационные полимеры (МОКП). Варьируя соотношение металл – лиганд и подбирая условия синтеза, можно получать комплексы различного состава и строения.

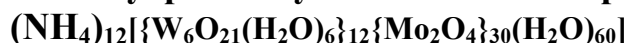
Недавно в нашей работе [2] было показано, что при эквимольном соотношении $\text{Cu}^{2+} : L$ удастся получить МОКП, а при соотношении $\text{Cu}^{2+} : L = 2:1$ основным продуктом уже является неполимерный двухъядерный комплекс. В настоящей работе показано, что при варьировании условий синтеза можно выделить как минимум три основных продукта состава $\{\text{Cu}_x(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z\}_n \cdot \text{solv}$ (для которых были получены кристаллографические данные). Синтез соединений проводили в водно-спиртовых растворах (этиловый или *n*-амиловый спирт). Мольное соотношение исходных реагентов ($\text{Cu}^{2+} : L$) составляло 1:1 - 2:1. Неполимерный комплекс (соотн. 2:1) $[\text{Cu}_2L(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии ($a = 20,71$; $b = 9,13$; $c = 14,22$ Å; $\beta = 113,7^\circ$); а комплексы $\{\text{Cu}_x(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z\}_n \cdot \text{solv}$ (соотн. 1:1) в триклинной ($a = 6,88$; $b = 9,31$; $c = 11,83$ Å; $\alpha = 112,4$; $\beta = 95,2$; $\gamma = 102,1^\circ$) и ромбической ($a = 9,23$; $b = 19,91$; $c = 26,65$ Å). Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами, изучены процессы термолитиза синтезированных соединений в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. Термолитиз в окислительной атмосфере для всех соединений протекает с сильным экзотермическим эффектом при температурах 215-225 °С (для $[\text{Cu}_2L(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ со взрывом), что связано с окислительно-восстановительными реакциями с участием входящих в состав соединений нитрат ионов. В восстановительной (7% H_2/He) и инертной атмосферах термолитиз протекает абсолютно идентично, что позволяет говорить, о том, что водород в ходе термолитиза не выступает в качестве восстановителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда научных исследований (проект 15-13-10023).

[1] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Reviews*, **2005**, 249, 663–691

[2] A.S. Potapov, E.A. Nudnova, A.I. Khlebnikov, V.D. Ogorodnikov, T.V. Petrenko, *Inorg. Chem. Comm.* **2015**, 53, 72–75

Химия внутри капсулы: синтез кеплерата



М. К. Соболева,^a В. С. Коренев^{a,b}

^aНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^bИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
sooob@live.com

Кеплераты – шарообразные полиоксометаллаты, чей металлический каркас состоит из двенадцати пятиугольных блоков $\{(M)M_5\}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$), которые расположены по вершинам икосаэдра и связаны между собой тридцатью биядерными фрагментами $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$. Каждый такой фрагмент дополнительно координирует бидентатный лиганд, направленный внутрь сферического остова. Для описанного в 1998 году кеплерата $(\text{NH}_4)_{42}[\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30}]\cdot 300\text{H}_2\text{O}$ [1] показано, что внутренние ацетат-ионы могут быть замещены на другие бидентатные лиганды, такие как оксалат или сульфат; всего описано 12 различных вариантов.

Кеплерат-анион $[\{\text{W}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{COO})_{0.5}\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30}]^{48-}$, полученный в 2009 году [2], изучен в меньшей степени. В наших предыдущих исследованиях было показано, что для него также возможно проводить замещение ацетатных лигандов; были получены соединения, содержащие сульфатные, гипофосфитные и селенатные лиганды (рис. 1). При реакции с SeO_4^{2-} было установлено, что, в зависимости от условий, селенат-ион может замещать только двадцать ацетатов, а остальные координационные места внутри полости заняты молекулами воды [3]. Полученный таким образом анион $[\{\text{W}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}_{30}(\text{SeO}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{52-}$ подтолкнул нас к идее создания кеплерата, в котором в качестве лигандов будут только координированные молекулы воды.

Анион $[\{\text{W}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_{30}]^{12-}$ был получен и охарактеризован в виде соли аммония. Строение и состав были дополнительно подтверждены различными физико-химическими методами.

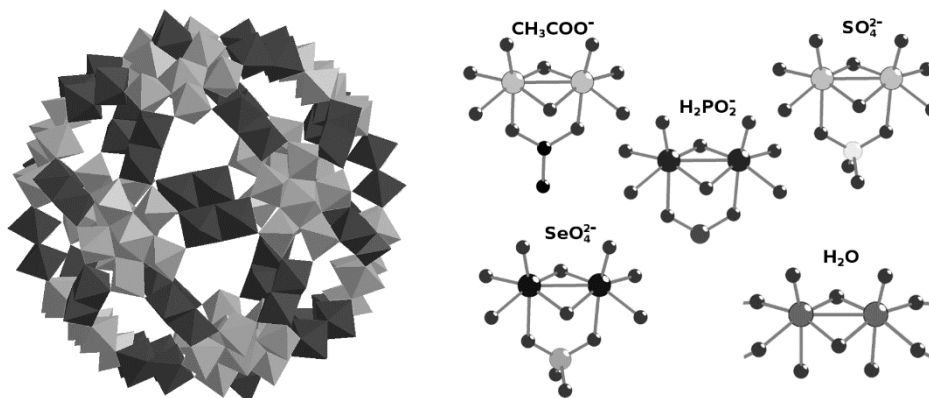


Рис. 1. Кеплерат с ядром $\{\text{W}_{72}\text{Mo}_{60}\}$ и возможные координированные лиганды

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-33-20651).

[1] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3359.

[2] C. Schäffer, A. Merca, H. Bögge, A.-M. Todea, M. L. Kistler, T. Liu, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 149.

[3] V. S. Korenev, P. A. Abramov, C. Vicent, A. A. Zhdanov, A. R. Tsygankova, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8839.

Исследование свойств полианилина, допированного железосинеродистой кислотой, и композитов на его основе методами гамма-резонансной, позитронной и импедансной спектроскопии

В. К. Степанович¹, Н. П. Шапкин¹, М. В. Тутов¹, В. В. Короченцев¹, В. Б. Колычева

¹ШЕН ДВФУ, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950
stepanovich.valentin@gmail.com

Методом окислительной полимеризации соли анилина и железосинеродистой кислоты был получен электропроводящий полианилин, допированный железосинеродистой кислотой. Соль анилина с кислотой и полученный полимер были исследованы с помощью Мессбауэровской спектроскопии, временной позитронной спектроскопии (ПАС) и импеданса. Показано, что величина квадрупольного расщепления изменяется при переходе от соли к полианилину с кислотой от 0.187 к 0.220 и сдвигу вправо, что связано с внешнесферным взаимодействиям атомов азота бензоидной и хиноидной группировок с железосинеродистой кислотой. Проведено исследование соли анилина и таблетированного полианилина с железосинеродистой кислотой методом ПАС и импеданса. При исследовании электропроводности методом импеданса полимера, допированного кислотой, было показано, что при увеличении давления до 3000 кг/см² электропроводность и величина удельного объема полимера возрастает. При дальнейшем повышении давления величина электропроводности падает. Наблюдается большое число центров аннигиляции и высокая скорость аннигиляции (Ne^+ , K2) на матрице полимера, допированного кислотой, в то время как для соли анилина с кислотой они ниже в несколько раз.

Расчитанные данные позитронной спектроскопии:

Образец	$Nps \cdot 10^{20}$, 1/см ³	$Ne^+ \cdot 10^{20}$, 1/см ³	Rps ловушки, Å	Re+ ловушки, Å
ПАНИ · [Fe(CN) ₆]	10.49	136.00	4.42	4.36
ПАНИ	7.00	14.50	4.58	4.46
(C ₆ H ₅ NH ₃) ₄ [Fe(CN) ₆]	8.39	30.16	4.46	4.42
Образец	$Ups \cdot 10^{20}$ 1/сек ³	$Ue^+ \cdot 10^8$, 1/сек ³	Vps ловушки, rel vol.	Ve+ ловушки, rel vol.
ПАНИ · [Fe(CN) ₆]	1.3979	17.8878	0.379	4.723
ПАНИ	0.9667	1.9519	0.282	0.540
(C ₆ H ₅ NH ₃) ₄ [Fe(CN) ₆]	0.1129	0.4025	0.312	1.094

Методом молекулярного наслаивания были получены композиты на основе кислотномодифицированного природного вермикулита, фенилендиамина и допированного железосинеродистой кислотой полианилина.

Полученные композиты были изучены физико-химическими методами (ИК-, рентгеноэлектронной и позитронно-аннигиляционной спектроскопии). Показано, что увеличение слоев не влияет на электропроводящие свойства композита.

Выполнено при финансовой поддержке Гранта НФ ДВФУ, соглашение № 14-08-03-29 и.

Особенности химической связи на границах раздела никелида титана с тонкими пленками

К. Ю. Тарасов¹, А. В. Бакулин^{1,2}, С. Е. Кулькова^{1,2}

¹НИ ТГУ, просп. Ленина, 36, Томск, 634050

²ИФПМ СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, 634055
konjtar@mail.ru

Никелид титана – интерметаллический сплав, обладающий уникальными механическими свойствами, в числе которых эффект памяти формы и сверхэластичность. Сплавы на основе никелида титана в последние десятилетия применяются в медицине в качестве имплантатов, кардиологических стентов и фиксаторов тканей. Известно, что никель является токсичным для живых тканей, поэтому поверхностные свойства TiNi интенсивно изучаются как экспериментальными, так и теоретическими методами. Для того, чтобы обеспечить безопасность сплавов необходимо предотвратить сегрегацию никеля на поверхность. Считается, что образование оксидных пленок TiO и TiO₂ на поверхности сплава обеспечивает его биосовместимость [1, 2]. Поскольку только поверхность сплава соприкасается с кровью или живыми тканями, то для повышения биофункциональности TiNi необходимо модифицировать несколько поверхностных слоев. Для этих целей применяются различные методы, например, ионная имплантация или нанесение тонких покрытий биоинертных материалов. Такие покрытия могут также способствовать повышению контрастности имплантатов на рентгеновских снимках. В настоящее время имеются единичные работы, в которых исследуются адгезионные свойства таких покрытий [3]. В данной работе было проведено теоретическое изучение атомной и электронной структуры, а также адгезионных свойств границ раздела между сплавом TiNi и Ta, Mo, Si в зависимости от их ориентации и конфигурации контактов с использованием первопринципных методов в рамках теории функционала электронной плотности. Показано, что наибольшая энергия адгезии (6.13 Дж/м²) может быть достигнута на границе раздела Mo/TiNi(001)_{Ti} с интерфейсным титановым слоем. Анализ электронной структуры интерфейсных слоев показал, что большие значения энергии адгезии в случае титанового окончания поверхности TiNi(001)_{Ti} обусловлены более сильной гибридизацией орбиталей атомов интерфейсных слоев (Ti с Mo или Ta). Поскольку *d*-зона никеля практически полностью заполнена, то его состояниям труднее образовать связи с интерфейсными атомами. Значения работы отрыва пленок рассмотренных металлов (Ta и Mo) от никелевого окончания поверхности ниже на 0.34-1.87 Дж/м², чем от титанового окончания поверхности. Для пленок кремния на поверхности TiNi(001) разница в энергиях отрыва для обоих окончаний составляет лишь ~0.10 Дж/м². На границе раздела с кремнием получены меньшие значения энергии адгезии, что обусловлено более слабой гибридизацией *s,p*-состояний кремния с *s,d*-состояниями титана или никеля. В случае границ раздела с ориентацией (110) значения энергии адгезии для металлов составляют 4.04-4.31 Дж/м², а для кремния – 2.04-2.32 Дж/м² в зависимости от конфигурации пленки. Расчеты показали, что формирование промежуточных оксидных слоев на границе раздела приводит к ухудшению адгезионных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-91150).

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. С.Е. Кулькова.

[1] Tian H., Schryvers D., Liu D., Jiang Q., et al. // Acta Biomaterialia. 2011. V. 7. P. 892.

[2] Kulkova S. E., Bakulin A. V., Hu Q. M., Yang R. // Physica B. 2013. V. 426. P. 118.

[3] Psakhie S. G., Meisner S. N., Lotkov A. I. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2014. V. 23. P. 2620.

Создание 2-D фотонных кристаллов методом электронной литографии

Д. Е. Уткин, Д. А. Насимов, А. А. Шкляев

ИФП СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 13, Новосибирск 630090
utkin_dima@mail.ru

Формирование и изучение искусственных сред с изменяющейся в пространственных направлениях диэлектрической проницаемостью (показателем преломления), в частности, резонаторов, основанных на идеологии фотонных кристаллов, представляется перспективным для развития современной оптики (фотоники), в том числе, для создания приборов и устройств на их основе таких как: низкопороговые лазеры, фотонно-кристаллическое оптоволокно, новые типы дисплеев и др.

В результате проведенных экспериментальных исследований, связанных с взаимодействием острогофокусированного пучка электронов с резистом, а также изучения последующих технологических процессов литографии (проявления, травления и др.), обеспечивающих получение структур в материале подложки, была создана методика, позволяющая формировать массивы из плотноупакованных элементов в субмикронном диапазоне.

Разработанная методика позволила получить в Si[100] подложке 2-D фотонные кристаллы, оптимизированные под возбуждение лазерным излучением с параметрами, соответствующими заданным (с погрешностью не хуже, чем $\pm 2\%$ с учетом точности измерения). На рис. 1А показано SEM изображение участка фотонного кристалла здесь, расстояние между элементами (центрами отверстий) 553 ± 10 нм, диаметр 346 ± 7 нм. Оптимизация процессов экспонирования позволила создать массив из таких фотонных кристаллов, как показано на рис. 1Б. Массив состоит из 144 фотонных кристаллов каждый из которых содержит 321 элемент, расстояние между отдельными кристаллами составляет 7 мкм. На рис. 1В приведено изображение фотонного кристалла, в котором отсутствует часть элементов. Как ожидается, при фотолюминесценции, введение таких «дефектов» позволит улучшить генерацию фотонов в области нескольких микрометров [1].

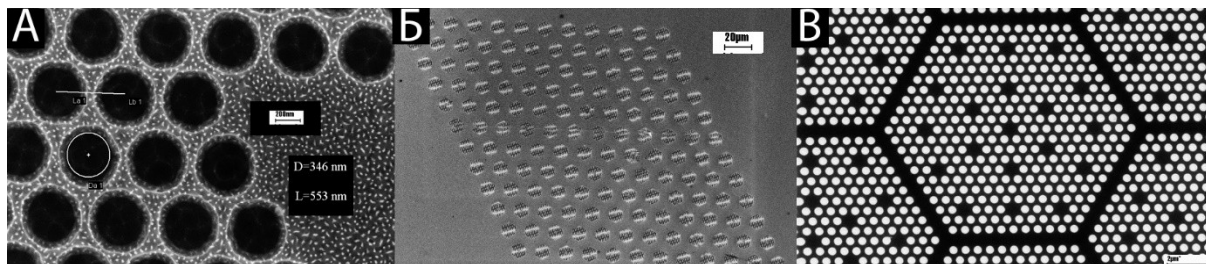


Рис. 1. СЭМ изображения структур фотонных кристаллов

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России на оборудовании ЦКП «Наноструктуры».

[1] Tsarev, A. A., Shklyayev, A. A., Highly Directive and Broadband Radiation From Photonic Crystals With Partially Disordered Cavities Arrays, Journal of Lightwave Technology, 2014, v.32, 4277

Влияние органических и неорганических добавок на процесс кристаллизации октакальций фосфата

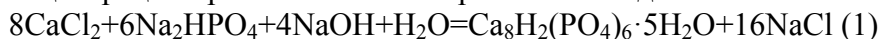
А. А. Цыганова, Е. С. Чиканова

ФГБОУ ВПО « Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского », проспект
Мира 55-а, Омск, 644077
a.a.tsyganova1993@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных остеопластических материалов для заполнения костных дефектов является октакальций фосфат (ОКФ), однако его свойства и влияние различных факторов на формирование его структуры недостаточно изучены.

Целью данной работы является изучение характера влияния органических и неорганических добавок на процесс кристаллизации ОКФ.

Для установления влияния добавок на процесс кристаллизации ОКФ, был осуществлен синтез, путем осаждения из водного раствора [1]. В основе данного способа лежит реакция (1), осаждение проводилось при $T=40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6,5$, $\tau=48$ ч и при варьировании концентрации органических и неорганических добавок.



РФА, ИК-спектроскопией и химическими методами установлено, что ионы Mg^{2+} и Sr^{2+} оказывают слабое ингибирующее действие на процесс кристаллизации, при этом при высоких концентрациях вводимых ионов продуктом синтеза является преимущественно ОКФ. Сильное активирующее действие оказывают ионы F^- , которые стимулируют переход ОКФ в ГА. При введении альбумина наблюдается резкое снижение концентрации свободных ионов кальция в надосадочной жидкости, что связано с тем, что альбумин связывает ионы кальция в растворимые комплексы, тем самым ингибируя процесс кристаллизации, глицин в свою очередь адсорбируется на поверхности образующегося осадка, увеличивая его массу. При этом с увеличением концентрации добавки ингибирующее и активирующее действие добавок усиливается.

При изучении динамического растворения образцов в различных средах установлено, что скорость растворения увеличивается с увеличением концентрации добавок стронция, магния и БСА, что связано с преобладанием фазы ОКФ и брушита, которые являются более растворимыми, чем гидроксипатит, для образцов с добавками фторид-ионов и глицина наблюдаются обратные зависимости.

Из результатов термического анализа полученных образцов (рис.1,2) следует, что большая потеря массы характерна для образцов ОКФ, полученных в присутствии неорганических ионов Mg^{2+} , Sr^{2+} и F^- . Образцы, полученные в присутствии добавок глицина и альбумина, характеризуются наибольшей термической стабильностью, при этом при $T=200-400^{\circ}\text{C}$ сгорают органические вещества, адсорбированные на поверхности образцов. Необходимо отметить, что при небольших концентрациях добавок наблюдается наибольшая потеря массы это связано с тем, что не происходит стабилизация структуры ОКФ вводимыми ионами.

Научный руководитель – д.г.-м.н, профессор, О.А. Голованова.

[1] Tung M.S., Tomazic B., Brown W.E. The effects of magnesium and fluoride on the hydrolysis of octacalcium phosphate. Arch. Oral Biol. 1992. P.585–591.

Устойчивость аморфного состояния оксида алюминия в нанокompозите $ZrO_2-Al_2O_3$

А. И. Чеботарева, С. И. Севостьянов, О. В. Альмяшева

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. Ульянова (Ленина)
a.tchebotareva@yandex.ru

Нанокompозит на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2$ получали путем осаждения гидроксида алюминия на поверхность наночастиц оксида циркония и методом глицин-нитратного горения (ГНГ).

Осаждение гидроксида алюминия проводили 25% раствором NH_4OH при постоянном перемешивании ($pH=9$) из раствора $AlCl_3$ в суспензии предварительно полученных в гидротермальных условиях частиц диоксида циркония. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального уровня pH и отрицательной реакции на ионы хлора. Исходные образцы являются рентгеноаморфными.

Для получения наночастиц в системе $Al_2O_3-ZrO_2$ с помощью глицин-нитратного горения были использованы водные растворы нитрата алюминия, нитрата циркония и глицина NH_2-CH_2-COOH . Количество глицина брали в 1.5 раза больше стехиометрического. Водный раствор нитратов и глицина нагревали до полного испарения воды после чего происходило самовоспламенение. В результате был получен пористый материал. В образцах, полученных методом ГНГ, кристаллизация оксида циркония в кубической (тетрагональной) модификации происходит при получении исходных образцов, причем степень аморфности исходных образцов возрастает с увеличением количества оксида алюминия в системе.

В обоих случаях соотношение компонентов $Al_2O_3:ZrO_2$ варьировалось в широком диапазоне концентраций (от 5 до 95 мол.% Al_2O_3). Результаты рентгеноспектрального микроанализа показывают соответствие состава полученных образцов заданному при синтезе.

Полученные в результате двух методов синтеза нанокompозиты на основе $Al_2O_3-ZrO_2$ были подвергнуты термической обработке в режиме «отжиг-закалка» при температуре 500-1200°C в течение 60 минут. По результатам термической обработки были установлены концентрационные и температурные границы кристаллизации алюминий содержащей фазы.

Было показано, что независимо от способа получения нанокompозитов и соотношения компонентов изучаемой системы, до 900°C не наблюдается изменения среднего размера кристаллитов t -, m - ZrO_2 , а также происходит стабилизация аморфного состояния оксида алюминия. Причем, средний размер кристаллитов образцов, полученных методом глицин-нитратного горения вдвое меньше по сравнению с образцами, полученными методом осаждения на поверхность. Кристаллизация термодинамически устойчивого $\alpha-Al_2O_3$ происходит при 1200°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 13-08-01207)

Особенности кристаллизации одноводного оксалата кальция в присутствии компонентов биологической среды

В. В. Корольков, И. И. Черноусова, О. А. Голованова

ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55-А, Омск 644077
korolkov-92@mail.ru

Изучение кристаллизации в биологических средах является одним из актуальных направлений исследований в области кристаллизации из растворов. Оксалат кальция (преимущественно в виде моногидрата) – распространенный компонент многих патогенных минералообразований и основной для камней мочевой системы. Так как образование патогенных минералов происходит в многокомпонентной смеси, важным является изучение влияния органических и добавок на кристаллизацию моногидрата оксалата кальция.

Целью данной работы является изучение влияния аминокислот на состав твердой фазы одноводного оксалата кальция.

На основании имеющихся данных о термодинамических значениях произведений растворимости при 310 К были определены функциональные зависимости вида: $pCa^{2+} = f(pC_2O_4^{2-}, pH)$, и построены трехмерные диаграммы («поля устойчивости») для моногидрата оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (рис. 1).

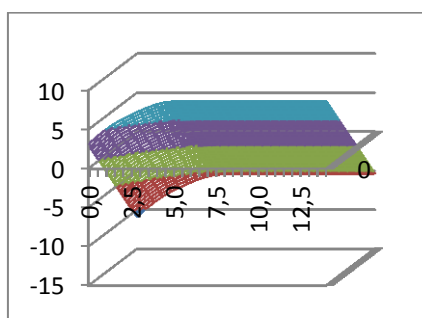
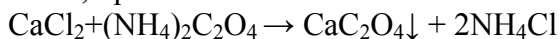


Рис. 1. Поле устойчивости при образовании малорастворимого соединения в системе $Ca^{2+} - C_2O_4^{2-} - H_2O$

Показано, что возможность фазообразования в системе $Ca^{2+} - C_2O_4^{2-} - H_2O$ – аминокислота, природа кристаллизующихся соединений, их термодинамическая устойчивость, а также глубина протекания реакции осаждения определяется главным образом величиной кислотности среды. Установлено, что роль аминокислот в качестве лиганда в процессах комплексообразования в системе оказывает незначительное влияние на образование минеральной твердой фазы ввиду низких значений констант устойчивости комплексов с ионами кальция.

Синтез фазы из раствора проводили из хорошо растворимых в воде солей хлорида кальция и моногидрата оксалата аммония при пересыщении по оксалату кальция в условиях, приближенных к биологическим средам: $pH=6,0$; $I=0,3$



При этом достигается резкое пересыщение раствора и появление мелкокристаллического осадка. В реальных условиях образование оксалата кальция происходит в сложной системе, была проведена серия экспериментов по осаждению оксалата кальция в присутствии органических добавок (глицина и глутаминовой кислоты). Концентрации добавок были выбраны согласно содержанию компонентов в физиогенном растворе. Результаты РФА полученных твердых фаз CaC_2O_4 с добавками свидетельствуют об образовании одноводного оксалата кальция.

Научный руководитель д. г.-м.н., профессор О.А. Голованова.

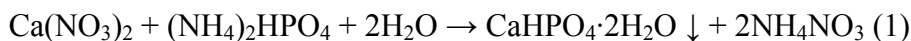
Изучение адсорбционного взаимодействия аминокислот с брусшитом

Е. С. Чиканова^а, А. А. Осенняя^а

^а ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», пр. Мира 55-А, Омск 644077
rock_queen@bk.ru

Образование патогенных минералов в организме человека является результатом сложных и разнообразных метаболических процессов. Существуют мнения, согласно которым в основе процессов минерализации в организме человека лежит адсорбционное взаимодействие связанных в белковые молекулы и свободных аминокислот с неорганическими компонентами биожидкостей и формирующимися фазами [1, 2]. Это делает актуальным исследования, направленные на выяснение закономерностей адсорбции аминокислот, основных строительных блоков белков, на неорганической составляющей большинства физиогенных и патогенных новообразований – ортофосфатах кальция.

Для проведения эксперимента были синтезированы образцы порошкообразного брусшита в соответствии с уравнением (1): концентрации исходных реагентов – 100 ммоль/л, pH=5.50 ± 0.05.



В ходе работы изучен процесс адсорбции ряда аминокислот (Ser, Glu, Gly, Asp, Ala, Arg, Tyr), входящих в состав ротовой жидкости, на двуводном гидрофосфате кальция ($\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Установлено (рис. 1), что во всех случаях взаимодействие описывается в рамках мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра ($r^2=0,97-0,99$). Получен ряд по уменьшению поверхностно-активных свойств аминокислот: Gly > Tyr > Glu > Arg > Asp > Ala > Ser.

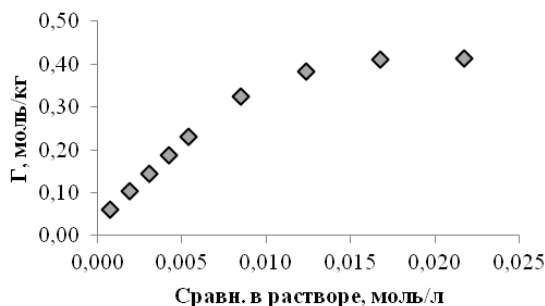


Рис. 1. Изотерма адсорбции глицина на брусшите при T=298K, pH = 6,50±0,05

Результаты, полученные в данной работе, указывают на актуальность и перспективность исследований, направленных на изучение процесса кристаллизации основных минералообразующих компонентов биоминералов, в частности гидроксилатапата и брусшита, на модельных системах с целью выявления механизмов, контролирующих генезис данных агрегатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ проект мол_нр 15-33-50072 и стипендии президента СП-4176.2015.4. Авторы благодарят научного руководителя д. г.-м.н. О.А. Голованову.

[1] Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates. Journal of Material Science. 2007. Vol. 42. P. 1061 - 1095.

[2] Голованова О. А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.

Изучение капель пересыщенных водно-солевых растворов $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с использованием основ фрактальной геометрии

Е. С. Чиканова ^а

^а ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», пр. Мира 55-А, Омск 644077
rock_queen@bk.ru

Высыхание капель – неравновесный и сложный физико-химический процесс. Анализ литературы [1, 2] показывает, что актуальной задачей является развитие количественных методов исследования характера самоорганизации структуры высыхающих капель. Одно из возможных решений данной проблемы может быть использование основ фрактальной геометрии. Фрактальная геометрия – математический аппарат, позволяющий описывать различные структуры неправильной формы. Микроскопический анализ продуктов, возникающих в результате протекания неравновесных физико-химических процессов (высыхание капли), показывает, что для целого ряда систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер – объект дробной размерности [3, 4]. Фрактальный кластер образуется в результате быстрой конденсации конденсированных фаз из раствора. Когда этот процесс протекает при условиях далеких от равновесных, в системе возникает пространственная неоднородность концентрации, температуры и свойств раствора, которая отражается на морфологии образуемого кластера или структуры.

В работе для изучения применимости концепции фрактальной геометрии к описанию структур высыхающих капель БЖ были приготовлены бинарные водно-солевые растворы с различным пересыщением (S) по двухводному гидрофосфату кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($S=5-20$). Анализируемый раствор готовился при смешении растворов нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а.), $\text{pH}=5.50 \pm 0.05$. Исследуемый раствор наносили на предварительно подготовленную (промытую и обезжиренную) смачиваемую поверхность (предметное стекло) пенициллиновым шприцом ($V=10-20$ мкл). После чего оставляли высыхать на ровной поверхности при атмосферных условиях в течение 0.5-1 ч. Делали микрофотографии морфологии высохших капель с помощью USB-видеоокуляра Tourcam ismos 3.1 MP. Все изображения заносили в базу данных. Алгоритм анализа фрактальной размерности полученных цифровых изображений был реализован на основе системы компьютерной алгебры MathCad [5].

Для всех вариантов пересыщения и увеличения значение фрактальной размерности D снижается с увеличением порога яркости I_w . Это характерно для не очень контрастных изображений с объектами разной яркости. Рассчитанная зависимость позволяет предположить, что фрактальные свойства анализируемой структуры наиболее отчетливо проявляются в интервале $D = 1.955-1.96$ (в области $I_w = 100-140$). В этом интервале погрешность вычисления D в области $I_w = 100-140$ мала ($\sim 0.05\%$) и не сильно выделяет эту область от других. В этом случае наиболее информативна зависимость $D(I_w)$.

Полученные результаты показывают перспективу применения фрактальной размерности для количественной характеристики самоорганизации структуры в процессе высыхания капель модельных водно-солевых растворов

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ проект мол_нр 15-33-50072.
Автор благодарит научных руководителей В.Б. Федосеева и О.А. Голованову.*

- [1] Шабалин В.Н., Шатохина С.Н. Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризостом, 2001. 304 с.
- [2] Яхно Т.А. et al. Метод изучения фазовых переходов в испаряющейся капле и его применение для оценки физико-химических свойств воды и водных растворов // Биофизика. 2012. Vol. 57, № 6. P. 933–938.
- [3] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 156 с.
- [4] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
- [5] Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. Взаимодействие хитозана и бензойной кислоты в растворе и пленках // ВМС серия А. 2011. Vol. 53, № 11. P. 1900–1907.

Изучение функциональных свойств феррита, допированного молибденом, в качестве перспективного анодного материала для твердооксидных топливных элементов

Т. Б. Шойнхорова^{а,б}, А. П. Немудрый^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

^бНовосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

shoynkhorova@gmail.com

В настоящее время для развития ТОТЭ требуются перспективные материалы: катоды, аноды и электролиты, которые будут обладать высокой электропроводностью и стабильностью при высоких рабочих температурах. Как известно феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ обладает высокой смешанной ион-электронной проводимостью, следовательно, может быть перспективным материалом для использования в электрохимических устройствах, однако его недостатком является то, что при повышении температуры (выше 800°C) и при падении парциального давления кислорода происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием структуры браунмиллерита [2]. Этот фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» сопровождается с одной стороны существенным изменением объема, что может являться причиной разрушения материала, с другой стороны приводит к резкому падению кислородной и электронной проводимости в результате локализации кислородных вакансий и смены характера проводимости с металлической на полупроводниковую [1].

Целью работы является разработка перспективного анодного материала для ТОТЭ на основе феррита стронция, допированного молибденом. Введение высоковалентного катиона Mo^{6+} должно повысить стабильность материала и величину ион-электронной проводимости.

Были синтезированы вещества состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=2, 5, 10, 25\%$). Полученные образцы были исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующего электронного микроскопа, элементного анализа. В работе получена фазовая диаграмма $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$, проведены расчеты термодинамических и кинетических параметров. Измерена зависимость электропроводности материала от температуры и парциального давления кислорода. Получены коэффициенты термического расширения, так как эти данные являются важными для потенциальных анодных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

Научный руководитель – Немудрый А.П. (заместитель директора по научной работе ИХТТМ СО РАН)

[1]. И.А.Старков, С.Ф.Бычков, А.П.Немудрый; Неорганические материалы, (2013) 899-903.

[2]. О.А.Савинская, А.П.Немудрый. Journal of Membrane, (2014) 45-51.

Оксиматный и оксимато-гидроксиламинный клатрохелаты железа(II) — синтез и некоторые свойства

А. В. Шокуров¹, М. А. Вершинин², П. Е. Плюснин², И. В. Ельцов³, А. Б. Бурдуков²

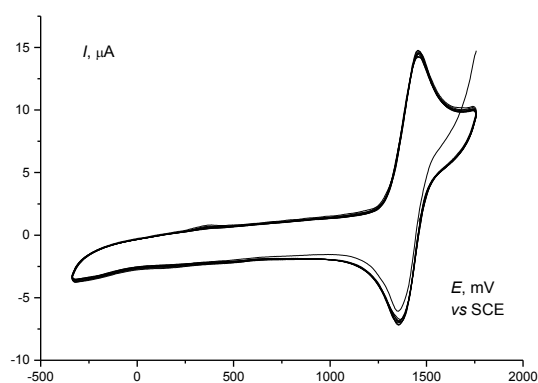
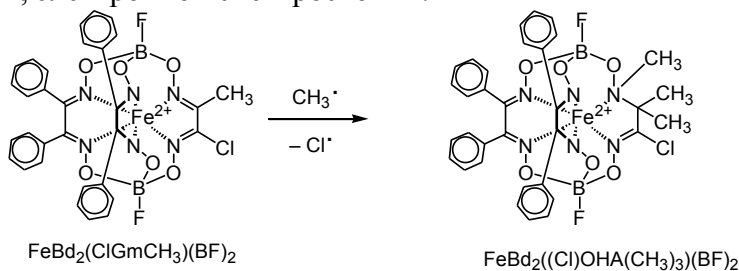
¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН, Новосибирск

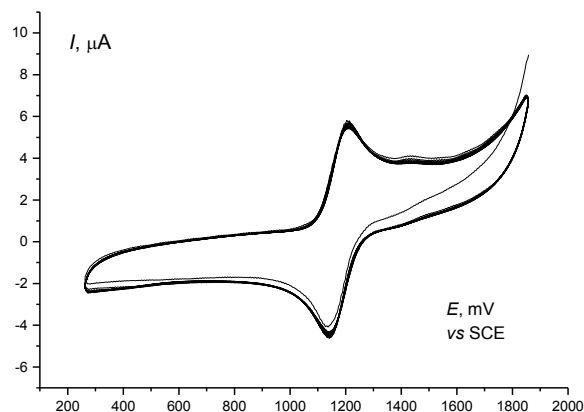
³Новосибирский государственный университет, Новосибирск
cotique@gmail.com

Бор-сшитые трис-диоксиматные клеточные комплексы металлов (клатрохелаты) являются специфическим типом координационных соединений, одной из особенностей которых является существенная стабилизация конкретной степени окисления центрального атома комплекса. В частности, для пары Fe(II)/Fe(III) типичная величина стандартного потенциала составляет 1300-1500 мВ. Недавно нами была обнаружена реакция восстановительного алкилирования оксимной группы в составе клатрохелата, приводящая к превращению каркаса в оксимно-гидроксиламинный.

Можно ожидать, что сопутствующее уменьшение силы поля лигандов и увеличение гибкости клеточного каркаса должны приводить к изменениям в электрохимических и оптических свойствах комплексов. Будут представлены синтез клатрохелата, содержащего хлорметилглиоксальный фрагмент и его превращение в соответствующий оксимно-гидроксиламинный аналог, а также их сравнительная характеристика с использованием методов ЯМР, ЦВА, электронной спектроскопии.



ЦВА $\text{FeBd}_2(\text{ClGmCH}_3)(\text{BF}_2)_2$



ЦВА $\text{FeBd}_2((\text{Cl})\text{OHA}(\text{CH}_3)_3)(\text{BF}_2)_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-00403, 12-03-00702, 15-33-51081).

Фазообразование, строение и свойства тройных молибдатов в системе Cs₂MoO₄–Na₂MoO₄–CoMoO₄

В. Н. Юдин¹, Е. С. Золотова¹, З. А. Солодовникова¹,
С. Ф. Солодовников^{1,2}, А. С. Толкачева^{3,4}

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090

³ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

⁴Уральский федеральный университет, ул. Мира, 32, Екатеринбург, 620002

yuvasilij@yandex.ru

Молибдаты различного состава широко используются в качестве функциональных материалов. Новые свойства можно ожидать у тройных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов, которые пока исследованы недостаточно. В данной работе изучена система Cs₂MoO₄–Na₂MoO₄–CoMoO₄. Образцы получали твердофазным синтезом и раствор-расплавной кристаллизацией и исследовали методами РФА и РСА. В результате обнаружены тройные молибдаты CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ и Cs₄Na₁₀Co₅(MoO₄)₁₂, проведена

субсолидусная триангуляция системы при 480°C (рис. 1). Сине-фиолетовые кристаллы CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ и темно-синие Cs₄Na₁₀Co₅(MoO₄)₁₂ получены кристаллизацией из раствора в расплаве Cs₂Mo₂O₇. По монокристалльным данным расшифрованы их структуры, результаты приведены в таблице. Структура CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ близка по строению к Na_{4–2x}Co_{1+x}(MoO₄)₃ типа аллюодита (Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)₃(PO₄)₃. Показано, что вдоль имеющихся в структуре каналов может осуществляться транспорт ионов натрия. Согласно спектру импеданса (рис. 2), полученному на воздухе с использованием никелевых электродов в виде пластинок и никелевого порошка, образец тройного молибдата CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ обладает ионной проводимостью, предположительные носители заряда – катионы натрия. На кривых температурной зависимости электропроводности наблюдается излом около 280°C, что согласуется с данными термического анализа.

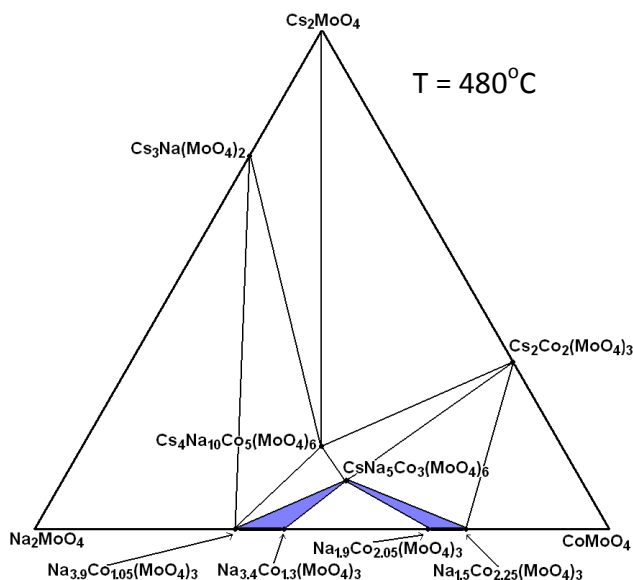


Рис. 1. Триангуляция изученной системы.

кристаллизацией из раствора в расплаве Cs₂Mo₂O₇. По монокристалльным данным расшифрованы их структуры, результаты приведены в таблице. Структура CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ близка по строению к Na_{4–2x}Co_{1+x}(MoO₄)₃ типа аллюодита (Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)₃(PO₄)₃. Показано, что вдоль имеющихся в структуре каналов может осуществляться транспорт ионов натрия. Согласно спектру импеданса (рис. 2), полученному на воздухе с использованием никелевых электродов в виде пластинок и никелевого порошка, образец тройного молибдата CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ обладает ионной проводимостью, предположительные носители заряда – катионы натрия. На кривых температурной зависимости электропроводности наблюдается излом около 280°C, что согласуется с данными термического анализа.

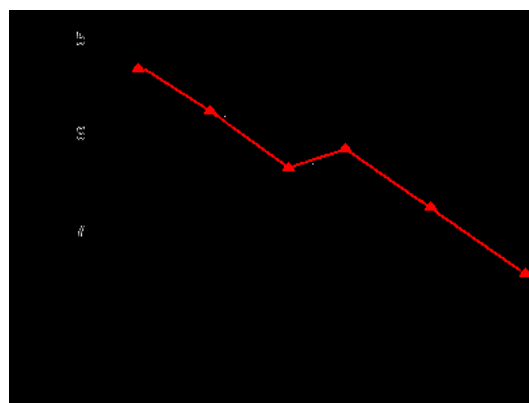


Рис. 2. Электропроводность CsNa₅Co₃(MoO₄)₆.

Таблица. Кристаллографические данные CsNa₅Co₃(MoO₄)₆ и Cs₄Na₁₀Co₅(MoO₄)₁₂

Соединение	Пр. гр., Z	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	R
CsNa ₅ Co ₃ (MoO ₄) ₆	C2/c, 2	13.0917(8)	13.5443(8)	7.1217(4)	112.331(2)	0.0433
Cs ₄ Na ₁₀ Co ₅ (MoO ₄) ₁₂	Pbca, 4	13.6572(3)	12.5063(3)	27.9898(5)		0.0295

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00298).

Взаимодействие комплексов V^V с сероорганическим восстановителем

А. В. Рогачев,^a П. А. Абрамов,^{a,b} М. Н. Соколов^{a,b}

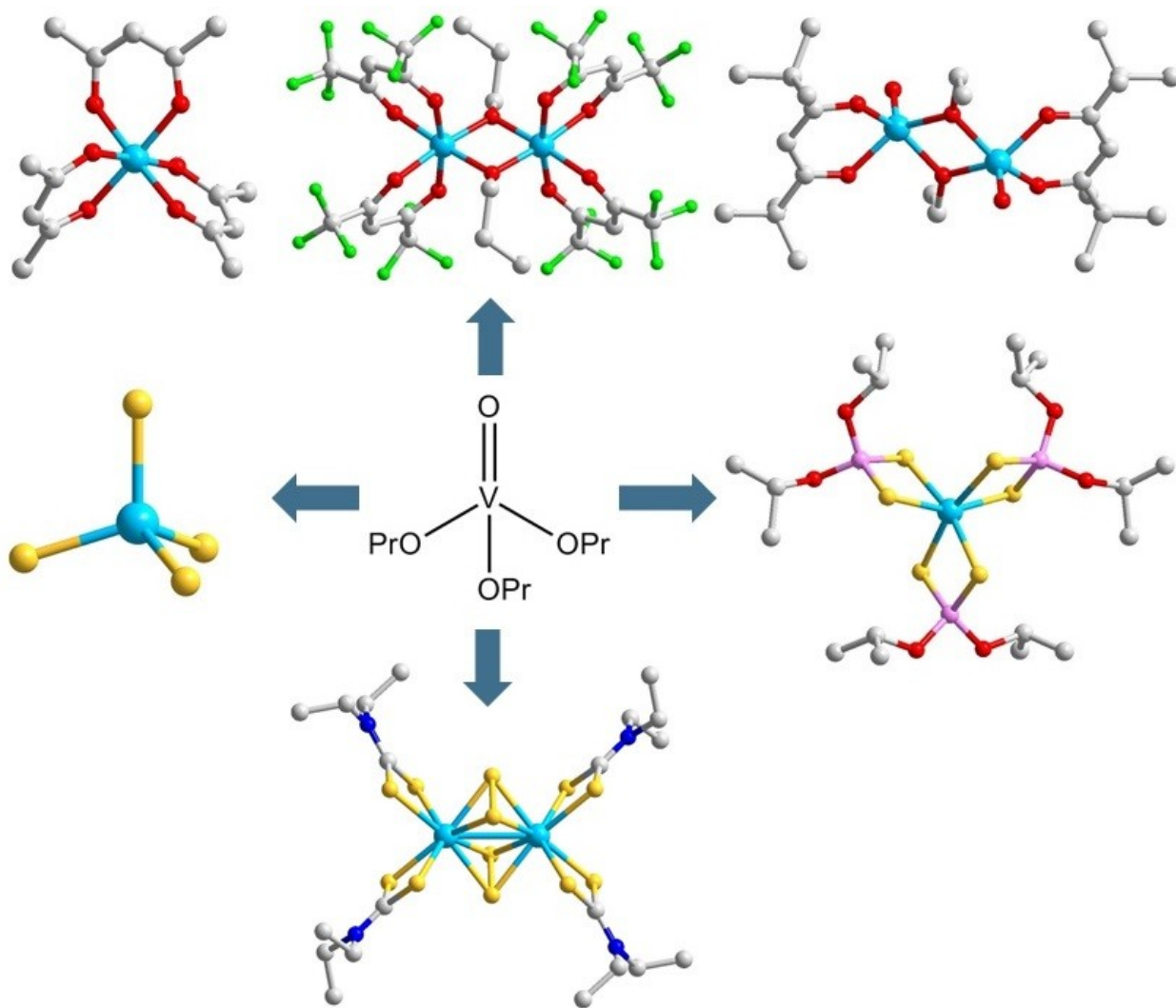
^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

avr@niic.nsc.ru

Химия комплексов ванадия отличается многообразием стабильных степеней окисления и относительно легким переходом металла из одной степени окисления в другую в зависимости от стабилизирующего лиганда. В работе мы рассмотрели взаимодействие получаемых *in situ* комплексов ванадия (V) с бидентатными лигандами и сероорганического восстановителя гексаметилдисилтиана (Me₆Si₂S).

Соединения [V₂S₄(S₂CNEt₂)₄] (1), Na₃VS₄ (2), [V(acac)₃] (3), [V(dtp)₃] (4), [V(hfac)₂(OPr)]₂ (5), [VO(dpm)(OEt)]₂ (6) (dtp – диалкилдитиофосфат, hfac – гексафторацетилацетонат, dpm – дипивалоилметанат) были получены реакцией VO(OPr)₃ с соответствующими лигандами и Me₆Si₂S в инертной атмосфере.



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ali M.....	18	Ежикова Е. В.....	83
Cadot E.....	18	Елагин А. А.....	92, 118
Floquet S.....	18	Елисеев А. П.....	50
Naouas M.....	19	Ельцов И. В.....	138
Schröder M.....	17	Еременко И. Л.....	43, 49, 53, 71
Абрамов П. А.....	41, 42, 108, 109, 140	Ерёменко И. Л.....	56
Адонин С. А.....	125	Ермакова Е. Н.....	54
Александров Г. Г.....	43, 49, 53, 56, 71	Ермакова Л. Э.....	61
Альмяшева О. В.....	133	Ефимов Н. Н.....	53
Андриенко И. В.....	108	Жаркова Г. И.....	52
Андрийчук А. П.....	119	Завахина М. С.....	55
Аносова Г. А.....	67	Захаров Ю. А.....	48
Антипов Е. В.....	20	Земерова Т. П.....	109
Анюшин А. В.....	42, 97	Золотова Е. С.....	139
Артемов А. В.....	21	Зорина-Тихонова Е. Н.....	56
Артимонова Е. В.....	98	Иванов В. К.....	27
Бабылева А. Д.....	94	Исаенко Л. И.....	50
Багрянская Е. Г.....	22	Карпова Т. Р.....	93
Бажина Е. С.....	43	Касаткин Д. Д.....	57
Базарова Ж. Г.....	65	Кираев С. Р.....	71
Бакланова О. Н.....	82	Кискин М. А.....	28, 43, 49, 53, 56, 71, 110, 111
Бакулин А. В.....	63, 99, 130	Клямер Д. Д.....	112
Балашова Т. В.....	25	Коваленко К. А.....	35, 58, 102, 125
Барсукова М. О.....	100	Колоколов Д. И.....	29, 76
Басович О. М.....	81	Колтунова Т. К.....	113
Бельская О. Б.....	70, 82	Колычева В. Б.....	129
Блатов В. А.....	23	Комаров В. Ю.....	127
Богданова Е. Г.....	73, 101	Коренев В. С.....	59, 128
Богомяков А. С.....	24, 45, 72	Корольков В. В.....	134
Болотов В. А.....	44	Корольков И. В.....	105
Бочкарев М. Н.....	25	Короченцев В. В.....	129
Брылева Ю. А.....	45	Корусенко П. М.....	60, 121
Бурдуков А. Б.....	138	Косинова М. Л.....	54
Бурлак П. В.....	102	Кошечая Е. Д.....	61
Бушуев М. Б.....	46, 105	Кривопалов В. П.....	46, 105
Варнаков В. Н.....	26	Кубылинская А. А.....	114
Василевич А. В.....	82	Кузьмин И. А.....	62
Васильковский А. О.....	78, 103	Кулькова С. Е.....	63, 99, 130
Васюкова Е. С.....	104	Купряков А. С.....	45
Вашурин А. С.....	62	Лавренев А. В.....	70, 93
Вдовин Г. К.....	117	Ларичева Ю. А.....	115
Верховых А. В.....	104	Латышев А. М.....	63
Вершинин М. А.....	138	Литвиненко А. С.....	111
Виноградова К. А.....	46, 105	Литвинова Ю. М.....	64
Волкова А. В.....	61	Лихолобов В. А.....	70, 82
Волчек В. В.....	106	Логвинова А. В.....	65
Воронина Е. Ю.....	107	Лундовская О. В.....	89
Воропай А. Н.....	48	Лягаева Ю. Г.....	116, 117
Гайфулин Я. М.....	64	Ляпунова Е. А.....	66
Гатилов Ю. В.....	105	Лященко С. А.....	26
Гоголева Н. В.....	49, 56	Маевская О. В.....	70
Голикова Е. В.....	61	Макаров А. Ю.....	30
Голованова О. А.....	134	Малеев А. А.....	25
Голошумова А. А.....	50	Малков В. Б.....	116
Гусарова Н. К.....	21	Манаков А. Ю.....	73, 101
Гущин А. Л.....	42, 51	Маркус Д. В.....	62
Давлетгильдеева А. Т.....	108	Матвеевская В. В.....	67
Дедова Е. С.....	122	Медведев Д. А.....	116, 117
Дёмина М. А.....	107	Меренков И. С.....	68
Доброхотова Ж. В.....	49	Минин В. В.....	53
Додонов В. Г.....	48	Мирзаев Д. А.....	104
Доровских С. И.....	52	Мирзаева И. В.....	69
Дребушак В. А.....	73	Мирзоев А. А.....	104, 123
Дроздов В. А.....	93	Мироненко Р. М.....	70
Дыбцев Д. Н.....	35, 55, 79, 113, 126	Миронов Ю. В.....	64
Евстифеев И. С.....	43, 53	Мишура А. М.....	111
Еделева М. В.....	22	Морозов И. А.....	66

Морозова Н. Б.	52	Спиридонова Т. И.	99
Муратов В. Д.	118	Спиридонова Т. С.	81
Мягков В. Г.	83	Степанов А. Г.	76
Мясниченко В. С.	119, 120	Степанова Л. Н.	70, 82
Наймарк О. Б.	66	Степанович В. К.	129
Насимов Д. А.	131	Сухих Т. С.	74
Наумов Д. Ю.	46, 50	Тамбасов И. А.	83
Немудрый А. П.	98, 137	Тарасов А. С.	83
Несов С. Н.	60, 121	Тарасов И. А.	26
Николаевский С. А.	71	Тарасов К. Ю.	130
Николаенкова Е. Б.	46, 105	Тарасова А. Ю.	50
Нуждин А. Л.	31	Терентьева Е. В.	84
Обшарова И. В.	72	Тихонова О. Г.	91
Овчаренко В. И.	72	Токарь Э. А.	85
Овчинников С. Г.	26	Толкачева А. С.	139
Огиенко А. Г.	73, 101	Толстиков С. Е.	72
Огиенко Д. С.	74	Третьяков Е. В.	72
Окишев К. Ю.	104	Трофимов Б. А.	21
Осенняя А. А.	135	Туник С. П.	33
Осокина А. Н.	81	Тутов М. В.	129
Пасынский А. А.	91	Тушинова Ю. Л.	65
Пашков В. М.	50	Уваров Н. Ф.	34, 35
Первухина Н. В.	46	Улихин А. С.	35
Петрушина М. Ю.	122	Уткин Д. Е.	131
Пищур Д. П.	105	Фагин А. А.	25
Плеханов А. Г.	75	Федин В. П.	35, 55, 79, 113, 126
Плюснин П. Е.	138	Федин М. В.	36, 76
Полунин Р. А.	110, 111	Фокин С. В.	72
Порываев А. С.	76	Фоменко Я. С.	42
Потапов А. С.	67, 127	Хайкина Е. Г.	81
Пугачев В. М.	48	Хамаганова Т. Н.	86
Пушкарев Р. В.	77	Холдеева О. А.	37
Разумов М. И.	62	Хумаева Т. Г.	86
Рауцкий М. В.	83	Цыганкова А. Р.	89
Рахманова М. И.	45, 46	Цыганова А. А.	132
Ридный Я. М.	123	Чеботарева А. И.	133
Рогачев А. В.	140	Черноусова И. И.	134
Романенко Г. В.	72	Чиканова Е. С.	132, 135, 136
Рубан Н. В.	125	Чурсин С. С.	57
Румянцев Ю. М.	54	Шаверина А. В.	90
Русаков А. И.	78, 103	Шалаев А. А.	78, 103
Савинская О. А.	98	Шапкин Н. П.	85, 129
Самаров А. В.	48	Шапвалов С. С.	91
Самсоненко Д. Г.	55, 79, 126	Шарьпин В. В.	61
Сапарбаев Э. С.	126	Шевелева А. М.	76
Сапченко С. А.	79, 126	Шишкин Р. А.	92, 118
Сапьяник А. А.	80	Шкляев А. А.	131
Сафронова Н. А.	104	Шмелев М. А.	49
Сдобняков Н. Ю.	119	Шойнхорова Т. Б.	137
Севостьянов С. И.	133	Шокуров А. В.	138
Семитут Е. Ю.	127	Шубин Ю. В.	50
Сидоров А. А.	32, 43, 49, 56, 71	Эссер А. А.	120
Скабицкий И. В.	91	Юдин В. Н.	139
Соболева М. К.	128	Южаков Ю. А.	94
Соколов Д. Н.	119	Юрпалов В. Л.	93
Соколов М. Н.	42, 140	Юсин С. И.	94
Солодовников С. Ф.	81, 139	Яковлев И. А.	26
Солодовникова З. А.	81, 139	Яхваров Д. Г.	38
Сотник С. А.	110		

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Научная программа	5
Пленарные доклады	15
M. Schröder.....	17
E. Cadot, S. Floquet, M. Ali.....	18
M. Naouas.....	19
Е. В. Антипов.....	20
А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов.....	21
Е. Г. Багрянская, М. В. Еделева.....	22
В. А. Блатов.....	23
А. С. Богомяков.....	24
М. Н. Бочкарев, А. А. Фагин, А. А. Малеев, Т. В. Балашова.....	25
В. Н. Варнаков, С. Г. Овчинников, И. А. Тарасов, С. А. Лященко, И. А. Яковлев.....	26
В. К. Иванов.....	27
М. А. Кискин.....	28
Д. И. Колоколов.....	29
А. Ю. Макаров.....	30
А. Л. Нуждин.....	31
А. А. Сидоров.....	32
С. П. Туник.....	33
Н. Ф. Уваров.....	34
А. С. Улихин, Н. Ф. Уваров, К. А. Коваленко, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин.....	35
М. В. Федин.....	36
О. А. Холдеева.....	37
Д. Г. Яхваров.....	38
Устные доклады	39
П. А. Абрамов.....	41
Я. С. Фоменко, А. Л. Гушин, П. А. Абрамов, М. Н. Соколов, А. В. Анюшин.....	42
Е. С. Бажина, И. С. Евстифеев, Г. Г. Александров, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко.....	43
В. А. Болотов.....	44
Ю. А. Брылева, М. И. Рахманова, А. С. Купряков, А. С. Богомяков.....	45
К. А. Виноградова, М. И. Рахманова, В. П. Кривоपालов, Е. Б. Николаенкова, Н. В. Первухина, Д. Ю. Наумов, М. Б. Бушуев.....	46
А. Н. Воропай, В. М. Пугачев, В. Г. Додонов, А. В. Самаров, Ю. А. Захаров.....	48
Н. В. Гоголева, М. А. Шмелев, М. А. Кискин, Ж. В. Доброхотова, Г. Г. Александров, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко.....	49
А. А. Голошумова, Л. И. Исаенко, А. Ю. Тарасова, А. П. Елисеев, Ю. В. Шубин, Д. Ю. Наумов, В. М. Пашков.....	50
А. Л. Гушин.....	51
С. И. Доровских, Г. И. Жаркова, Н. Б. Морозова.....	52
И. С. Евстифеев, М. А. Кискин, Г. Г. Александров, Н. Н. Ефимов, В. В. Минин, И. Л. Еременко.....	53
Е. Н. Ермакова, Ю. М. Румянцев, М. Л. Косинова.....	54
М. С. Завахина, Д. Г. Самсоненко, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин.....	55
Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, М. А. Кискин, Г. Г. Александров, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко.....	56
Д. Д. Касаткин, С. С. Чурсин.....	57
К. А. Коваленко.....	58
В. С. Коренев.....	59
П. М. Корусенко, С. Н. Несов.....	60
Е. Д. Кошевая, Е. В. Голикова, Л. Э. Ермакова, В. В. Шарьпин, А. В. Волкова.....	61
И. А. Кузьмин, Д. В. Маркус, М. И. Разумов, А. С. Вашурин.....	62
А. М. Латышев, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова.....	63
Ю. М. Литвинова, Я. М. Гайфулин, Ю. В. Миронов.....	64
А. В. Логвинова, Ж. Г. Базарова, Ю. Л. Тушинова.....	65
Е. А. Ляпунова, И. А. Морозов, О. Б. Наймарк.....	66
В. В. Матвеевская, Г. А. Аносова, А. С. Потапов.....	67
И. С. Меренков.....	68
И. В. Мирзаева.....	69
Р. М. Мироненко, О. Б. Бельская, Л. Н. Степанова, О. В. Маевская, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов.....	70
С. А. Николаевский, М. А. Кискин, С. Р. Кираев, Г. Г. Александров, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко.....	71
И. В. Обшарова, С. Е. Толстикова, Е. В. Третьяков, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков, С. В. Фокин, В. И. Овчаренко.....	72
А. Г. Огиенко, Е. Г. Богданова, В. А. Дребушак, А. Ю. Манаков.....	73
Д. С. Огиенко, Т. С. Сухих.....	74
А. Г. Плеханов.....	75
А. С. Порываев, А. М. Шевелева, Д. И. Колоколов, А. Г. Степанов, М. В. Федин.....	76
Р. В. Пушкарев.....	77
А. И. Русаков, А. О. Васильковский, А. А. Шалаев.....	78
С. А. Сапченко, Д. Г. Самсоненко, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин.....	79
А. А. Сапьяник.....	80
О. М. Басович, А. Н. Осокина, Е. Г. Хайкина, С. Ф. Солодовников, Т. С. Спиридонова, З. А. Солодовникова.....	81
Л. Н. Степанова, О. Б. Бельская, А. В. Василевич, О. Н. Бакланова, В. А. Лихолобов.....	82

И. А. Тамбасов, А. С. Тарасов, М. В. Рауцкий, В. Г. Мягков, Е. В. Ежикова	83
Е. В. Терентьева	84
Э. А. Токарь, Н. П. Шапкин	85
Т. Н. Хамаганова, Т. Г. Хумаева	86
А. Р. Цыганкова, О. В. Лундовская	89
А. В. Шаверина	90
С. С. Шаповалов, О. Г. Тихонова, И. В. Скабицкий, А. А. Пасынский	91
Р. А. Шишкин, А. А. Елагин	92
В. Л. Юрпалов, В. А. Дроздов, Т. Р. Карпова, А. В. Лавренев	93
С. И. Юсин, Ю. А. Южаков, А. Д. Бабылева	94
Постерные доклады	95
А. В. Аношин	97
Е. В. Артимонова, О. А. Савинская, А. П. Немудрый	98
А. В. Бакулин, Т. И. Спиридонова, С. Е. Кулькова	99
М. О. Барсукова	100
Е. Г. Богданова, А. Г. Огиенко, А. Ю. Манаков	101
П. В. Бурлак, К. А. Коваленко	102
А. О. Васильковский, А. И. Русаков и А. А. Шалаев	103
А. В. Верховых, А. А. Мирзоев, Д. А. Мирзаев, К. Ю. Окишев, Н. А. Сафронова, Е. С. Васюкова	104
К. А. Виноградова, Д. П. Пищур, И. В. Корольков, Ю. В. Гатилов, Е. Б. Николаенкова, В. П. Кривопапов, М. Б. Бушуев	105
В. В. Волчек	106
Е. Ю. Воронина, М. А. Дёмина	107
А. Т. Давлетгильдеева, И. В. Андриенко, П. А. Абрамов	108
Т. П. Земерова, П. А. Абрамов	109
С. А. Сотник, М. А. Кискин, Р. А. Полунин	110
А. С. Литвиненко, М. А. Кискин, А. М. Мишура, Р. А. Полунин	111
Д. Д. Клямер	112
Т. К. Колтунова, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин	113
А. А. Кубылинская	114
Ю. А. Ларичева	115
Ю. Г. Лягаева, В. Б. Малков, Д. А. Медведев	116
Д. А. Медведев, Ю. Г. Лягаева, Г. К. Вдовин	117
В. Д. Муратов, А. А. Елагин, Р. А. Шишкин	118
В. С. Мясниченко, Н. Ю. Сдобняков, Д. Н. Соколов, А. П. Андрийчук	119
В. С. Мясниченко, А. А. Эссер	120
С. Н. Несов, П. М. Корусенко	121
М. Ю. Петрушина, Е. С. Дедова	122
Я. М. Ридный, А. А. Мирзоев	123
Н. В. Рубан, К. А. Коваленко, С. А. Адонин	125
Э. С. Сапарбаев, С. А. Сапченко, Д. Г. Самсоненко, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин	126
Е. Ю. Семитут, А. С. Потапов, В. Ю. Комаров	127
М. К. Соболева, В. С. Коренев	128
В. К. Степанович, Н. П. Шапкин, М. В. Тутов, В. В. Короченцев, В. Б. Колычева	129
К. Ю. Тарасов, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова	130
Д. Е. Уткин, Д. А. Насимов, А. А. Шкляев	131
А. А. Цыганова, Е. С. Чиканова	132
А. И. Чеботарева, С. И. Севостьянов, О. В. Альмяшева	133
В. В. Корольков, И. И. Черноусова, О. А. Голованова	134
Е. С. Чиканова, А. А. Осенняя	135
Е. С. Чиканова	136
Т. Б. Шойнхорова, А. П. Немудрый	137
А. В. Шокуров, М. А. Вершинин, П. Е. Плюснин, И. В. Ельцов, А. Б. Бурдуков	138
В. Н. Юдин, Е. С. Золотова, З. А. Солодовникова, С. Ф. Солодовников, А. С. Толкачева	139
А. В. Рогачев, П. А. Абрамов, М. Н. Соколов	140
Авторский указатель	141
Оглавление	143

Научное издание

**Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы (ICFM-2015)»**

Программа и тезисы докладов

Ответственный за выпуск
Николай Анатольевич ПУШКАРЕВСКИЙ

Техническое редактирование и верстка
Г. Н. Миронова