

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



IV КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*15 – 18 апреля 2014 года
г. Москва*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2014 г.

Цели конференции

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

Направления конференции

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

Организаторы

Организационный комитет:

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

Программный комитет:

к.х.н. С.С. Шаповалов
(*председатель*)
к.х.н. Ю.А. Караванова
(*секретарь*)
к.х.н. А. Е. Баранчиков
д.х.н. М.А. Кискин
к.х.н. Ю.А. Заходяева
к.х.н. И.В. Козерожец

к.х.н. М.А. Рюмин
(*зам. председателя*)
к.х.н. Ю.В. Иони
к.х.н. В.С. Попов
к.х.н. А.Э. Дзиева
к.х.н. О.В. Бойцова
асп. А.Ю. Тихонов
асп. А.П. Жданов

Порядок работы: Конференция проводится с 15 по 18 апреля 2014 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 15 апреля с 10:00 до 10:45. Открытие конференции будет проходить в конференц-зале ИОНХ РАН (1 этаж). Заседания будут проходить в конференц-зале ИОНХ РАН и в малой учебной аудитории (этаж А) в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 15 и 17 апреля в холле 1 этажа ИОНХ РАН.

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

Конференция проводится при финансовой поддержке РФФИ (грант **14-03-06817 мол_г_1**)

ОКСИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ НИОБИЯ - СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ И ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ

Абрамов П.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
abramov@niic.nsc.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. Зародившись во второй четверти XIX века и оформившись в начале века двадцатого, химия ПОМ продолжала свое стабильное развитие вплоть до 1980-х годов, которые можно считать началом ее современного этапа. Среди такого многообразия ПОМ существует, однако, 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, в особенности - ниобия и тантала. Химия этих соединений по сути началась в 2002 году с описания $K_{12}[Ti_2O_2][SiNb_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ и $Na_{14}[H_2Si_4Nb_{16}O_{56}] \cdot 45.5H_2O$ [1], которые были первыми доказательствами возможности существования ниобия в водном растворе в виде крупных ПОМ – аналогов хорошо изученных силиковольфраматов. За это время была накоплена определенная информация о синтезе гомо- и гетерополиоксониобатов, относящихся к нескольким структурным типам. Политанталаты изучены в еще меньшей степени [2]. Гетерополисоединений тантала вообще не известно.

Данное исследование посвящено систематическому изучению химии полиоксокомплексов ниобия и тантала. Нами была показана возможность синтеза гибридных оксидно-металлорганических производных – $Na_{10}[{(C_6H_6)RuTa_6O_{18}}_2(\mu-O)] \cdot 39.4H_2O$ (соотношение 1:1) и $Na_4(trans-[{(C_6H_6)Ru}_2Ta_6O_{19}]) \cdot 20H_2O$ (соотношение 2:1). В обоих случаях фрагменты $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ координированы как дополнительные вершины к треугольным граням $\{Ta_3(\mu_2-O)_3\}$. Оба комплекса охарактеризованы РСА, ЯМР, ИК, ЭА и КЭ. В случае $[Cr^*RhCl_2]_2$ были выделены и структурно охарактеризованы $K_4[(Cr^*Rh)_2Nb_6O_{19}] \cdot 20H_2O$ и $Cs_4[(Cr^*Rh)_2Ta_6O_{19}] \cdot 18H_2O$, в водных растворах которых наблюдается перераспределение металлорганических фрагментов с образованием продуктов

состава 3:1, 2:1 и 1:1. В случае $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ происходит окисление иридия до Ir(IV) с образованием $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, который в настоящее время находится в процессе характеризации. В реакции ниобата калия с $\text{K}[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ был выделен и структурно охарактеризован полианион нового типа $[\{\text{Pt}(\text{OH})_3\}_9(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_3]^{15-}$, который наряду с $[(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2\text{Pt}]^{12-}$ являются первыми примерами комплексов платины(IV) с полиоксониобатами.

[1] M. Nyman *et al.* // Science. 2002. V. 297. P. 996.

[2] M. Matsumoto, Y. Ozawa, A. Yagasaki, Y. Zhe // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 7825–7827.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ И ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТОВ С МЕТАЛЛАМИ Р-БЛОКА

Адонин С.А.

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

adonin@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой класс полиядерных оксокомплексов переходных металлов. Данная область привлекает особое внимание исследователей на протяжении последних десятилетий благодаря ряду уникальных особенностей, в частности, богатейшему разнообразию структурных типов ПОМ, которое порождает множество химических и физических свойств (каталитическая активность, магнетизм, люминесценция и др.). Одним из общих свойств ПОМ является способность выступать в роли полидентатных «неорганических лигандов», координируя более различных 70 p-, d-, f-элементов, а также кластерные фрагменты. Следует отметить, что химия комплексов ПОМ с непереходными металлами изучена в значительно меньшей степени, чем с d- и f-элементами, причем комплексы с элементами 6 периода (Pb, Bi) исследованы крайне слабо. Данная работа посвящена новым подходам к синтезу комплексов ПОМ с Bi(III) и Pb(II), их характеристике и изучению свойств.

Взаимодействием $\text{TBA}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (ТБА = n-тетрабутиламмоний) с BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в CH_3CN была получена серия комплексов $\text{TBA}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{BiX}_3)_2]$:

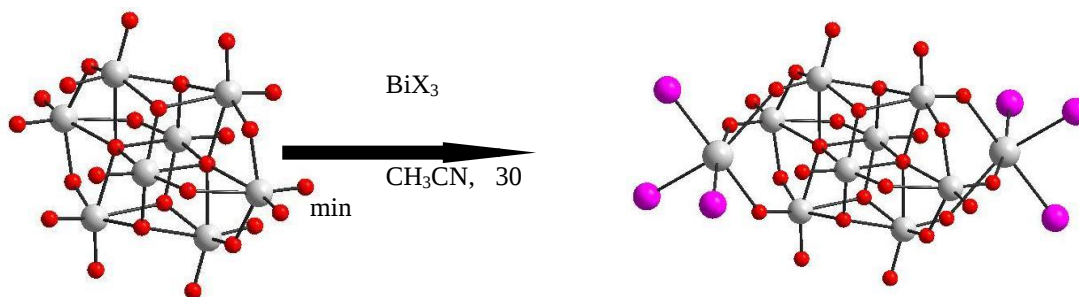


Рис.1. Схема получения комплексов $\text{TBA}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{BiX}_3)_2]$

Во всех случаях комплексы $\text{TBA}_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{BiX}_3)_2]$ образуют сольвато- и полиморфы, структуры которых были определены методом РСА [1].

Катионные комплексы $[\text{Pb}(\text{solv})_n]^{2+}$ и $[\text{Bi}(\text{solv})]^{3+}$ ($\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$) могут быть генерированы в растворе взаимодействием галогенидов свинца (II) и висмута (III) со стехиометрическим количеством AgNO_3 . Нами было установлено, что полиоксометаллаты со структурой типа Кеггина $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ реагируют с $[\text{Bi}(\text{DMF})_n]^{3+}$ по-разному: в то время как фосфовольфрамовая кислота образует двойную комплексную соль $[\text{Bi}(\text{DMF})_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, взаимодействие с кремнийвольфрамовой кислотой приводит к координации $\text{Bi}(\text{III})$ одним из атомов кислорода с образованием нейтрального комплекса $[\{\text{Bi}(\text{DMF})_7\}\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}]$:

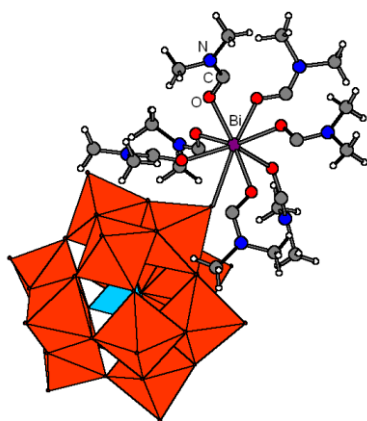


Рис.2. Структура комплекса $[\{\text{Bi}(\text{DMF})_7\}\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}]$

При взаимодействии $[\text{Pb}(\text{DMF})_n]^{2+}$ с $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ образуется полимерный комплекс $[\{\text{DMF}_3\text{Pb}(\mu_2\text{-DMF})\}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.

[1] S.A. Adonin et al. (Рукопись отправлена в Inorganic Chemistry)

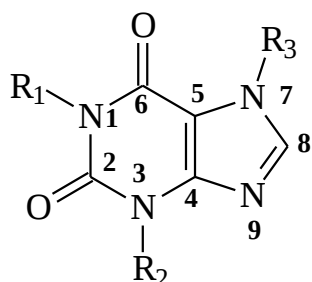
АЛКАЛОИДЫ ПУРИНОВОГО РЯДА: ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

Андрюхина Е.Ю.

Лаборатория проблем аналитической химии ИОНХ РАН

shpigun@igic.ras.ru

В широком смысле алкалоиды – это гетероциклические азотсодержащие вещества преимущественно растительного происхождения, проявляющие значительную фармакологическую активность. К настоящему времени выделено свыше 10 000 алкалоидов разнообразных структурных типов. Среди них широкое распространение получили пуриновые алкалоиды – N-метилпроизводные ксантина (2,6-дигидроксипурина), к числу которых относятся кофеин, теофиллин и теобромин [1]:



Эти природные вещества играют большую роль в химии лекарственных средств. Они проявляют различные фармакологические эффекты и входят в состав многих фармацевтических препаратов [2]. С другой стороны, пуриновые алкалоиды обладают выраженной токсичностью и при превышении терапевтических доз могут являться причиной острых отравлений. Для обнаружения и количественного определения ксантина и его N-метилпроизводных применяют различные методы, в том числе основанные на их способности к окислению [3 – 5].

Основная цель нашей работы состояла в разработке автоматизированных методов определения N-метилксантинов на основе химических и электрохимических реакций их окисления в системах проточно-инжекционного анализа (ПИА).

Методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала поляризации выполнено исследование анодного поведения группы N-метилпроизводных ксантина на углеситалловом электроде (УСЭ) в водных растворах разбавленных кислот. Рассмотрены условия и обсужден механизм необратимого электроокисления этих веществ в кислой среде. Показаны возможности регистрации четких пиков окисления изученных алкалоидов на фоне сопутствующих веществ – ацетилсалициловой кислоты и парацетамола. Предложена схема ПИА для прямого вольтамперометрического детектирования этих веществ в фармацевтических препаратах.

Разработан проточно-инжекционный метод определения N-метилпроизводных ксантина на основе спектрофотометрического детектирования продуктов их совместного периодатного окисления с 3-метил-2-бензотиазолинон гидразоном в слабокислой среде. Производительность анализа – 40 проб/ч при объеме пробы 200 мкл.

- [1] Робинс Р.К. Пурины и родственные соединения. – Гетероциклические соединения. Т.8. – М.: Мир, 1969.
- [2] Глущенко Н.Н., Плетнева Т.В., Попков В.А. Фармацевтическая химия. – М.: ИЦ «Академия», 2004.
- [3] Cămpean A., Tertis M., Săndulescu R. Voltamperometric determination of some alkaloids and other compounds in pharmaceuticals and urine using an electrochemically activated glassy carbon electrode. // Centr. J. Chem. 2011. V. 9. № 4. P. 688 – 700.
- [4] Singh D.K., Sahu A. Spectrophotometric determination of caffeine and theophylline in pure alkaloids and its application in pharmaceutical formulations. // Analyt. Biochem. 2006. V. 349. P. 176 – 180.
- [5] Švorc L. Determination of caffeine: a comprehensive review on electrochemical methods. // Int. Electrochem. Sci. 2013. V.8. P. 5755 – 5773.

ПЕРЕРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ В ВОДОРОД-СОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ НА МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Антонов Д.¹, Федотов А.¹, Цодиков М.¹, Уваров В.², Эллерт О.³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Изучены закономерности протекания процесса углекислотного риформинга метана (УРМ) (1) при температурах 450-800 °С на пористых керамических Ni-Co мембранах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из высокодисперсных порошков Ni и Co₃O₄ (+5% Al в виде примеси и пироматериала).



Обнаружен неаддитивный эффект возрастания каталитической активности на Ni-Co мембране состава 50-50%_{масс.}. Удельная производительность по синтез-газу H₂/CO=1 этого образца достигает 90 000 л/ч·дм³, что в ~4 раза выше по сравнению со 100%-ыми Ni и Co мембранами и в ~20 раз больше по сравнению с Ni-Co₃O₄ (50-50%_{масс.}), нанесённым на пористую Al₂O₃ мембрану. Установлено, что активность по синтез-газу (приблизительно в 5 раз) и селективность по водороду (приблизительно на 20%) выше на мембране, чем на гранулированном катализаторе того же состава, что указывает на большую эффективность процесса в мембранном режиме, чем в традиционном. Установлено, что модификация пористых керамических мембран Ce- катализатором увеличивает их активность в ~1,5 раза. Последовательность протекания реакций в процессе УРМ на Ni-Co катализаторе установлена методом термогравиметрии (TG). Структура материалов мембран охарактеризована методами BET, XRD, SEM, TEM, EDX, XAFS. Обнаружена поверхностная сегрегация наноразмерных (10-50 нм) частиц сплава Ni-Co, покрытых оксидной плёнкой (1 нм), со структурой типа «ядро-оболочка» на поверхности Al. Содержание кокса в отработанных образцах незначительное, определено методом элементного анализа CHNS. Устойчивая работа катализатора в УРМ проверена в 50-и часовом эксперименте.

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ В УСЛОВИЯХ СВЧ – СТИМУЛИРОВАНИЯ

Арапова О.В.¹, Константинов Г.И.², Чистяков А.В.², Передерий М.А.², Цодиков М.В.²

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

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

olya-arapova@bk.ru

Получение водорода относится к числу приоритетных задач современной энергетической отрасли и индустрии основного органического синтеза. Особое внимание уделяется разработке эффективных процессов переработки природного газа, по добыче которого Россия занимает первое место в Мире, при этом на переработку поступает лишь малая часть. Также для производства водорода представляются перспективными источниками попутный газ и отходящие промышленные газы, которые главным образом поступают на факел, а также биогаз, на производство которого в настоящее время направлен мощный научно-производственный фокус. Основным способом промышленного производства водорода является паровая конверсия углеводородного сырья. Главной проблемой данного процесса является необходимость глубокой сероочистки сырья, кроме того эффективность значительно снижается в связи с необходимостью разделения водорода и оксидов углерода, а также высокой энергоемкостью процесса.

В рамках настоящей работы изучался процесс конверсии метана в водород под воздействием СВЧ – излучения и в присутствии углеродных поглотителей электромагнитных волн. Облучение проводилось при частоте генерации 2,45 ГГц и времени экспозиции 10 минут. Эксперименты были проведены при различных концентрациях метана в смеси с аргоном: 10%, 50%, 90%, 100%. В качестве поглотителей СВЧ - излучения применялись углеродные сорбенты на основе древесного (ДДА) и газового (СГЖР) углей.

Известно, что уровень поглощения материалом СВЧ - излучения характеризуется так называемыми диэлектрическими потерями, которые оцениваются тангенсом угла диэлектрических потерь:

$$\text{Lost tangent, } \operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon', \quad (1)$$

где ϵ^I – относительная диэлектрическая проницаемость – действительная величина, характеризующая способность к проникновению СВЧ в материал; ϵ^II – мнимая величина, характеризующая фактор потерь (рассеяние СВЧ в материале).

В ходе предварительных экспериментов были апробированы ряд сорбентов и выделены наиболее перспективные, обладающие наиболее высоким коэффициентом поглощения СВЧ - энергии. Значение тангенса угла диэлектрических потерь которых на несколько порядков превышает этот показатель при облучении многих других органических субстратов и углеродных сорбентов, что обеспечивает стимулирование образования нестационарных пробоев в порах сорбентов, выступающих в роли псевдоконденсаторов, приводящих к образованию плазмы.

В ходе работы было установлено, что увеличение содержания аргона в исходной смеси приводит к увеличению степени конверсии метана. Данное явление можно объяснить тем, что аргон обладает меньшей энергией ионизации, по сравнению с метаном, а, следовательно, молекулы аргона быстрее ионизируются и в ходе соударений активируют молекулы метана.

Изучено влияние объемной скорости подачи газовой смеси в реакционную зону. Показано, что при уменьшении объемной скорости с 300 до 60 мл/мин конверсия метана возрастает на 20 %.

Особого внимания заслуживает тот факт, что нам удалось превысить равновесную степень конверсии метана при температуре 700 °С и объемной скорости подачи смеси 10 об.% CH_4 и 90 об.% Ar , что связано с наличием горячих точек (локальных перегревов) в порах сорбента.

Интересно также отметить, что ацетилен в ходе конверсии метана под воздействием СВЧ - излучения не образуется, потому что, как было показано в других работах, сильно поляризуется С-Н связь.

Стоит отметить, что аппаратное оформление предлагаемого процесса значительно проще, по сравнению с иными процессами плазменной переработки органических субстратов. Особое внимание стоит уделить тому факту, что при воздействии на углеродный сорбент СВЧ - излучения он полностью прогревается во всем объеме реактора и, следовательно, нет локальных холодных зон, которые уменьшают КПД процесса.

Применение изучаемого способа получения водорода под воздействием СВЧ - излучения позволит использовать широкий спектр углеводородного сырья, не требующего дополнительных дорогостоящих стадий сероочистки, и позволит получать водород без примесей оксидов углерода.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МАГНИТНОЙ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИАРСЕНИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ С ГЕРМАНИЕМ

Аронов А.Н.¹

¹ Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН

Aronov AN@mail.ru

Комплексом методов физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в системе Zn-Cd-Ge-As по разрезу $\text{ZnGeAs}_2\text{-CdGeAs}_2$. Данный разрез может рассматриваться как квазибинарный и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$ при температурах выше 895 К. При более низких температурах наблюдается распад твердых растворов. Растворимость при комнатных температурах со стороны ZnGeAs_2 не превышает 12 мол. % CdGeAs_2 , а со стороны CdGeAs_2 не более 16 мол. % ZnGeAs_2 [1]. Исследования тройных соединений ZnGeAs_2 и CdGeAs_2 , допированных Mn показали, что они обладают эффектом гигантского магнетосопротивления. При этом изменение сопротивления от магнитного поля для ZnGeAs_2 имеет отрицательный характер, а для CdGeAs_2 - положительный [2,3]. Для изучения дальнейшей природы магнетизма представляло интерес синтезировать образцы твердых растворов соответственно $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{GeAs}_2$ и $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{GeAs}_2$ с различным содержанием арсенида марганца. Образцы были синтезированы непосредственным сплавлением твердых растворов с марганцем и мышьяком взятых в соотношениях согласно разрезам $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{GeAs}_2\text{-MnAs}$ и $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{GeAs}_2\text{-MnAs}$. Синтез проводили при температурах на 10 К выше температуры плавления ZnGeAs_2 . Время гомогенизации расплава составляло не менее 48 часов. Скорость охлаждения образцов составляла порядка 150 К/с. Образцы представляли собой плавленные слитки. Согласно данным РФА и СЭМ для образцов $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{GeAs}_2\text{-MnAs}$ (5 мол. %; 10 мол. %) характерно наличие фаз $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{GeAs}_2$ и MnAs. Для образца с содержанием MnAs 15 мол. % кроме указанных фаз в небольшом количестве наблюдался ZnAs_2 . Согласно результатам ДТА на образцах наблюдается эффект при 1030 К, по-видимому связанный с образованием эвтектики. При более высоких температурах наблюдаются эффекты, температура которых падает с ростом содержания MnAs. Эти эффекты относятся к

ликвидусу. Образцы с содержанием MnAs были ферромагнитны с температурой Кюри выше комнатной.

- [1] I.V. Fedorchenko, A.N. Aronov, L. Kilanski, V. Domuchowski, A. Reszka, B.J. Kowalski, E. Lähderanta, W. Dobrowolski, A.D. Izotov, S.F. Marenkin, Phase equilibriums in the ZnGeAs_2 - CdGeAs_2 system //Journal of Alloys and Compounds. 2014 (Принято в печать).
- [2] L. Kilanski, M. Gorska, W. Dobrowolski and et. Magnetism and magnetotransport of disordered $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ semiconductor: The role of nanoscale magnetic clusters, J. App. Physics 108, 073925 (2010).
- [3] L. Kilanski, W. Dobrowolski, E. Dynowska and et. Collosal linear magnetoresistance in a CdGeAs_2 :MnAs micro-composite ferromagnet// Solid state communications, 151 (2011) 870-873.

ПОЛИМЕРНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ V^{IV} -Li И V^{IV} -Na НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бажина Е.С.¹, Ефимов Н.Н.², Кискин М.А.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

evgenia-VO@mail.ru

В данной работе изучено формирование новых соединений, содержащих катионы VO^{2+} , Na^+ или Li^+ , связанные анионами замещённой малоновой кислоты. Строение полученных соединений установлено методом РСА. Исследованы магнитные свойства полученных соединений. Твёрдые образцы и растворы новых соединений охарактеризованы данными спектроскопии ЭПР.

Взаимодействием водных растворов сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, замещённых аналогов малоновой кислоты, диметилмалоновой ($H_2Me_2mal = C_3H_6(CO_2H)_2$), бутилмалоновой ($H_2Bumal = C_4H_{10}(CO_2H)_2$), циклобутан-1,1-дикарбоновой ($H_2Cbdc = C_4H_6(CO_2H)_2$), и Na_2CO_3 (или Li_2CO_3) при $pH \sim 4$ получены кристаллы соединений $[Na_4(VO)_2(Me_2mal)_4(H_2O)]_n$ (1), $\{[Na_6(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{15}] \cdot 3H_2O\}_n$ (2), $[Na_2(VO)(Cbdc)_2(H_2Cbdc)(H_2O)_3]_n$ (3) и $[Li_4(VO)_2(Cbdc)_4(H_2O)_7]_n$ (4). В кристаллах наблюдается образование 3D (для 1) (рис. 1) и 2D (для 2-4) полимерных сеток, которые образованы моноядерными бисхелатными дианионными фрагментами $[VOL_2]^{2-}$ (где L – дианион соответствующей дикарбоновой кислоты), связанными между собой атомами Na или Li.

Взаимодействие этанольного раствора $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ с H_2Bumal и Li_2CO_3 в соотношении 1:2:2 неожиданно привело к образованию молекулярного соединения $[Li_4(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_8] \cdot H_2O$ (5). Кристаллы 5 в отличие от вышеописанных соединений 1-4 состоят из centrosymmetrical гексаядерных молекул с металлоостовом $Li_4(VO)_2$. Два дианиона $[VO(Bumal)_2(H_2O)]^{2-}$ в 5 связаны между собой четырьмя атомами лития за счет внутримолекулярных ионных связей Li–O в «псевдомолекулы» (рис. 2). Эти молекулы формируют молекулярную кристаллическую решетку соединения 5.

Проведение синтеза соединения 5 в водной среде позволило выделить соединение $[Li_3(VO)_2(Bumal)_4(H_3O)(H_2O)_9] \cdot EtOH$ (6), также имеющее молекулярную кристаллическую

решетку, но отличное от **5** строение. Молекулы **5** образованы двумя дианионами $[\text{VO}(\text{Bumal})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, координирующими три атома лития, один из которых связывает бисхелатные ванадийсодержащие металлофрагменты между собой, формируя линейные пентаядерные молекулы с остовом $\text{Li}_3(\text{VO})_2$.

Исследование магнитных характеристик полимерных соединений **1** и **3** показало изолированность парамагнитных центров в кристаллической решетке, однако, при гелиевых температурах в исследуемых образцах комплексов **1** и **3** детектируется появление обменных взаимодействий антиферромагнитного типа. Спектры ЭПР соединений **1–3** и **5** при комнатной температуре в растворах этанола и метанола характерны для моноядерных комплексов ванадила, что свидетельствует о наличии бисхелатных дианионов $[\text{VOL}_2]^{2-}$ в растворе, возможно слабосвязанных между собой или ионами натрия и не проявляющие обменных взаимодействий.

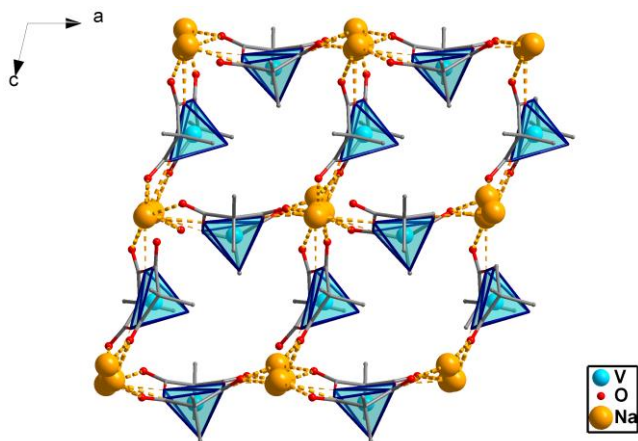


Рис. 1. Фрагмент каркасной структуры соединения **1**.

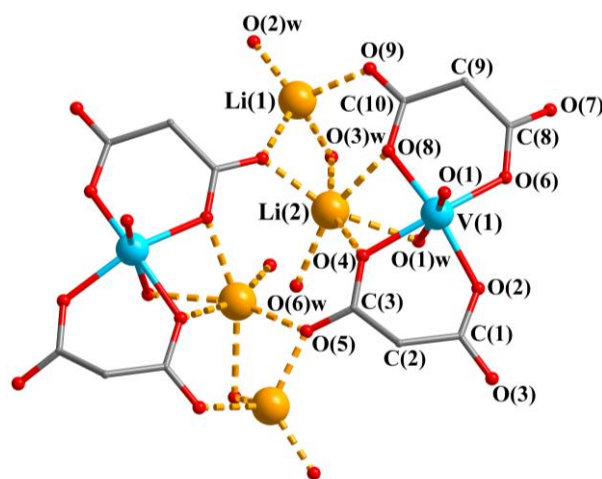


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 13-03-00703, 13-03-12430, 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).

КОМПОЗИТНЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

*Бесprozванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Кучаева С.К., Мезенцева Л.П.,
Осинов А.В.*

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

besprozvannikh@front.ru

По литературным данным некоторые материалы на основе оксида висмута, к числу которых относятся ромбоэдрические фазы ($R\bar{3}m$) общей формулы $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), обладают высокой ионной проводимостью [1-3]. Авторами настоящей работы показано, что изучение фазовых равновесий в тройной системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ позволило выявить новые твердые электролиты композитного типа с повышенными электрофизическими характеристиками [4].

Целью данного исследования являлся синтез и изучение электрофизических свойств материалов с высокой ионной проводимостью, кристаллизующихся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В рамках данного исследования изучались составы, лежащие на диагоналях $(\text{MeO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), указанных тройных систем.

Композиции $(\text{MeO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с оксидом железа выбирали в пределах концентраций от 0 до 25 мол.% Fe_2O_3 . В качестве исходных реагентов служили оксиды Bi, Fe, пероксид Ba, нитрат Sr и карбонат Ca. Образцы синтезировали твёрдофазным методом с последовательным обжигом при 500 °C, 600 °C и 700 °C, выдержкой до 7 ч при каждой температуре и с промежуточными перетираньями.

Состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Электрические свойства исследовали в интервале температур 20–650 °C двухконтактным методом с помощью RLC-метра (FLUKE PM-6306) на частоте 40 кГц. Металлические электроды на керамические образцы наносили путем вжигания пасты, содержащей золото при температуре 650 °C.

В результате синтеза были получены композитные твёрдые электролиты (ТЭ), состоящие из ромбоэдрической фазы переменного состава $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), фазы со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и BiFeO_3 . Концентрационная зависимость электропроводности синтезированных материалов в указанных системах приведена на рисунке.

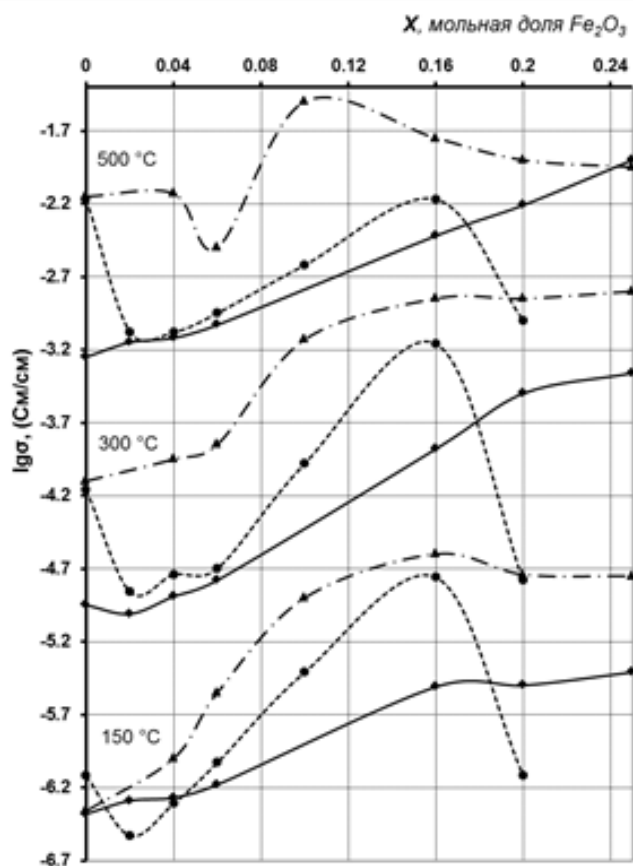


Рис. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в частных разрезах:
 $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (сплошная)
 $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (штриховая),
 $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (штрихпунктирная линия)

Литература

- [1] Levin E. M., Roth R. S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi_2O_3 // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A, N 2. P. 197–206.
- [2] Каргин Ю. Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства // Москва. 2004. 314 с.
- [3] Takahashi T., Esaka T., Iwahara H. Electrical conduction in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ // J. Solid State Chem. 1976. V. 16, N 3/4. P. 317–323.
- [4] Мезенцева Л.П., Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Осипов А.В., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Альмяшев В.И., Химич Н.Н. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$. // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 5. С. 665–675.

Наилучшая проводимость наблюдалась в композитном материале, полученном в системе $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, с содержанием 16 моль% Fe_2O_3 , она составила $\sigma \approx 0.3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 350°. Синтезированные твердые электролиты имеют более высокие значения проводимости в области средних температур (менее 500°C) по сравнению с известными ТЭ на основе ZrO_2 и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Таким образом, полученные ТЭ являются перспективными для использования в качестве газовых сенсоров и электрохимических элементов с проводимостью по кислороду.

Исследование выполнено при поддержке программы ОХНМ-07 (координатор акад. С.М. Алдошин) и гранта РФФИ мол_а № 14-03-31294.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ: УСПЕШНЫЕ РЕШЕНИЯ И ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРОБЛЕМЫ

Блохин А.И.¹, Смагин В.Б.²

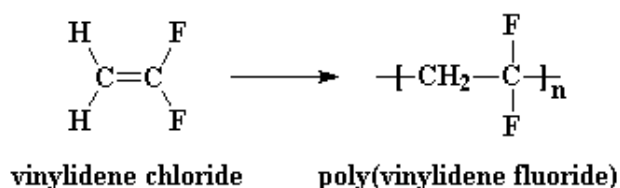
¹ ООО "Прайм Топ Индастри" (г. Москва)

² ООО "ЛКМ групп" (г. Липецк)

blokhin@prime-top.ru

Несколько десятилетий назад в мире лакокрасочных материалов было не так много направлений применения ЛКМ, конкуренции практически не было. Сегодня лакокрасочные материалы - это сложный продукт, в который входят десятки компонентов, задача которых повысить качество материала, его технологичность, а также снизить себестоимость продукции в условиях высокой конкуренции, также к готовой продукции предъявляются высокие требования по соблюдению современных экологических норм.

Разработано множество направлений применения лакокрасочных материалов, для каждого направления требуются свои уникальные разработки, например: ЛКМ для общественных помещений (больницы, школы) должны быть антимикробными, в состав таких ЛКМ входят ионы серебра, или ЛКМ для высокоскоростного окрашивания стального металлопроката и получение продукции с высокой климатической стойкостью, что является особенно актуальным в условиях промышленных районов крайнего Севера, в состав таких ЛКМ входит поливинилиденфторидный полимер (ПВДФ)¹, и т.д.



Спрос на уникальные лакокрасочные материалы рождает в потребность в уникальных сырьевых продуктах, задача которых повысить качество ЛКМ, упростить технологию производства, а также снизить себестоимость конечной продукции.

Всё это является актуальными задачами для научных исследований и внедрения в технологические схемы производств.

[1] Перевозчиков С.Г. Перспективы российского производства ЛКМ для рулонной окраски металла// Журн. ЛКМ и их применение 2012. № 1. С. 44.

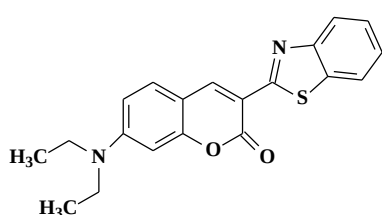
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦ ДОПИРОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ, ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Бобров А.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

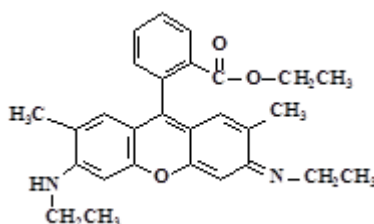
Научно-исследовательская лаборатория «Химия олигопирролов и материалов на их основе»
ИГХТУ, Иваново, Россия

marfin@isuct.ru

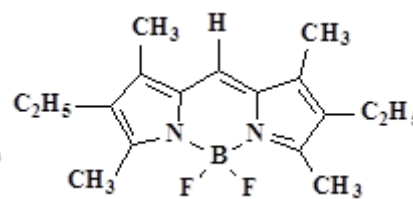
Значительный интерес в настоящее время представляют гибридные материалы на основе полимерных матриц неорганических оксидов и их органо-модифицированных аналогов, содержащие в своем составе функциональные органические красители. Одним из самых простых и эффективных способов синтеза таких матриц является золь-гель технология. Подобные материалы представляют собой окрашенные тонкие пленки или блоки. Золь-гель метод позволяет за счет изменения условий синтеза и формирования пленки в достаточно широких пределах изменять структурные и функционально значимые характеристики получаемых гибридных материалов. Для получения материалов с функцией оптического преобразователя важны однородность матрицы, гомогенность распределения хромофора в ее объеме, а также сохранение его практически полезных спектральных и люминесцентных характеристик.



Кумарин 6



Родамин 6G



Bodipy

В рамках представляемой работы получены тонкие пленки на основе SiO_2 и его органо-модифицированных аналогов, представляющие собой гибридные материалы, содержащие органические люминофоры – bodipy, кумарин 6, родамин 6G. Исходным соединением при синтезе полимерной матрицы служил тетраэтоксисилан (ТЭОС), а также его производные 3-меркаптопропил триметоксисилан, триэтоксиоктилсилан, триэтокси винилсилан,

3-аминопропил триметоксисилан и 3-хлоропропил триэтоксисилант, гидролиз которых осуществляли в кислой среде. Проведен анализ влияния условий синтеза и введения различных добавок и условий получения пленок на структурно-морфологические и спектральные характеристики материалов.

Показано, что оптимальных характеристик материала удастся добиться при использовании следующего состава реакционной смеси: ТЭОС : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: HCl = 1 : 4 : 2 : 0.001, при комнатной температуре. Пленки, полученные методом налива менее однородны, чем плёнки полученные методом центрифугирования. Растрескивание материала значительно уменьшается при нанесении материала на подложку методом центрифугирования. При получении пленок методом налива оптимальным объемом нанесения реакционной смеси является 0.006 мл на 1 см^2 подложки.

Для синтезированных образцов гибридных материалов определены спектральные характеристики в сравнении с растворами в органических растворителях. Установлено, что кислотный характер реакционной смеси приводит к изменению спектральных характеристик иммобилизованных люминофоров. В материалах, имеющих в своём составе радомин 6G ассоциация красителя происходит при более высоких концентрациях, по сравнению с растворами хромофора. При получении плёнок с Bodipy краситель переходит в протонированную форму под действием кислоты. Стабилизировать люминофор можно за счет добавок высококипящего растворителя – диметилформамида в количестве не менее 5 объемных %. В случае пленок с кумарином 6 также обнаружено образование протонированной формы красителя, данное превращение носит обратимый характер. Показано, что обработка полученных гибридных материалов раствором щелочи приводит к обратному переходу кумарина 6 в интенсивно люминесцирующую форму.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2013-2015 г.) № СП-1742.2013.1 и гранта РФФИ № 14-03-31888.

АНОДНЫЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ ВОДЫ

Бойцова О.В.^{1,2}, Клименко А.А.¹

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

²ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

boytsova@gmail.com

Количество водяного пара в воздухе существенно влияет не только на многие производственные процессы, но и на человеческий комфорт. Порой вода вносит необратимый вклад в различные физические, химические и биологические процессы, определяющие здоровье и безопасность работающего персонала, а также стоимость продукции, если речь идет о производстве. Именно поэтому такое большое внимание уделяется измерению содержания влаги в окружающей среде, именно поэтому зондирование влажности очень важно, особенно в системах управления производственных процессов и создании бытовых условий. В данной работе описан оригинальный тип сенсоров на основе кантилеверов из пленок пористого оксида алюминия. Измерение резонансной частоты кантилевера - прямой способ определения массы адсорбированных паров, если константа жесткости материала кантилевера остается неизменной. В качестве материала выбран анодный оксид алюминия (современный гибрид Al_2O_3 , наиболее распространенного материала для датчиков влажности), имеющий высокие физико-механические свойства в широком температурном интервале и устойчивый в химически агрессивных средах. Благодаря высокоразвитой пористой структуре, при использовании анодных пленок для получения кантилеверов возможно достижение большей чувствительности по сравнению с кремневыми и полимерными аналогами.

Целью данной работы является изучение резонансных характеристик кантилеверов на основе пористого оксида алюминия в различных средах, и выявление эффективности применения таких объектов в качестве датчиков влажности. Для структурирования оксидного слоя в работе применяли метод химической фотолитографии. В работе показано как можно использовать изменение резонансной частоты кантилевера из пористого оксида алюминия, чтобы определить изменение массы и оценить модуль упругости материала

Экспериментально установлено, что общий вид амплитудно-частотной характеристики кантилеверов не зависит от области детектирования, а интенсивность анализируемого сигнала уменьшается при перемещении лазерного луча от конца к основанию балки. При механическом возбуждении кантилеверов возникают колебания, как перпендикулярные поверхности балки, так и торсионные.

Сравнение экспериментальных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) с расчетными показало, что пики, соответствующие первому резонансу изгибных колебаний, задемпфированы креплением. Теоретически рассчитанные резонансные частоты, соответствующие нормальным колебаниям 2-го, 3-го, 4-го, 5-го и 6-го порядков, согласуются с полученными в диапазоне до 400 кГц экспериментально АЧХ. Предложен метод определения коэффициента жесткости кантилевера. С его помощью был выяснен E для пористого оксида алюминия, полученного при 40 В в 0,3 М щавелевой кислоте (пористость 10%), равный 140 ГПа, что полностью соответствует эксперименту.

Добротность нормальных колебаний возрастает при помещении кантилевера из атмосферного воздуха в вакуум (10-5 мбар). Выявлено, что при этом сдвиг пиков, соответствующих нормальным колебаниям, происходит в сторону более высоких частот. Из изменения резонансных частот колебаний кантилевера при варьировании влажности окружающей среды было рассчитано, что на поверхности кантилевера адсорбировано 3-4% воды (в пренебрежении влияния на модуль упругости). Данные дальнейших исследований (термогравиметрический анализ) показали, что масса адсорбированной воды анодного оксида алюминия составляет не более 1% от общей массы. На основе этих результатов был сделан вывод о том, что даже малое количество воды оказывает сильное влияние на модуль упругости данного материала.

Резонансная частота колебаний кантилевера однозначно задается влажностью окружающей среды, при этом данная зависимость в интервале от 10 до 20% является линейной (при $t=20$ °C), и малое изменение влажности вызывает значительный сдвиг пиков резонанса. Это позволяет использовать микрокантилеверы из анодного оксида алюминия в качестве чувствительных датчиков на влажность.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ С АМИНАМИ: НОВЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С ФОСФИНОВЫМИ И ДИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Быков М.В.¹, Суслов Д.С.¹, Пахомова М.В.¹, Абрамов П.А.², Ткач В.С.¹

¹ФГБОУ ВПО Иркутский государственный Университет, Иркутск

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Академгородок.
bykov@chem.isu.ru

Теломеризация представляет собой каталитическую реакцию линейной димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила. Эта реакция очень перспективна в «зелёной химии» ввиду того, что является до 100% атомэкономным процессом. С момента своего открытия (45 лет назад), теломеризация вызывает значительный интерес у ученых из-за своей надежности и универсальности в производстве широкого спектра ценных продуктов, которые нашли применение в качестве интермедиатов при синтезе ряда природных соединений, пластификаторов, промышленных мономеров, растворителей, ингибиторов коррозии и нелетучих гербицидов.

Известно, что комплексы палладия с фосфиновыми, дифосфиновыми и NHC- (NHC = N-гетероциклический карбен) лигандами используются в теломеризации диенов с аминами, спиртами и водой. Сравнительно недавно *Beller* с сотрудниками разработали наиболее селективные, активные и продуктивные катализаторы на основе комплекса (NHC)Pd⁰. В частности, были получены лучшие из известных палладиевых катализаторов для теломеризации бутадиена с диэтиламином (TON=17800 моль_{БД}/моль_{Рd} и TOF=890 ч⁻¹)[1,2].

В данной работе представлены результаты по синтезу новых комплексов палладия состава [(acac)Pd(P^P)]BF₄, а также результаты испытания в теломеризации бутадиена и изопрена с

диэтиламином катализаторов состава $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$ или $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{BF}_4$ (где $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dppm}$ (1), dppp (2), dppb (3), dppf (4); $\text{R} = \text{Ph}$ (5), $p\text{-Tol}$ (6), $i\text{-Pr}$ (7); $\text{асас} = 2,4\text{-пентандионат}$). Комплексы были синтезированы с высоким выходом методом лигандного обмена из «матричного» комплекса $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ (Рис. 1). Структуры соединений **1-4** подтверждены базовыми методами анализа (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B ЯМР-, ИК- спектроскопией и элементным анализом). Для комплекса **2** выполнен рентгеноструктурный анализ. Методом DFT-расчетов (ZORA-BP86) получены модели структур и колебательные спектры для катионов комплексов **1-4**. Синтезированные комплексы были протестированы в качестве катализаторов в реакции теломеризации изопрена и бутадиена с диэтиламином. В случае теломеризации бутадиена с диэтиламином наиболее перспективны комплексы **2, 3, 5-7**, а наивысшая активность, сравнивая с лучшими аналогами, наблюдается для комплекса **5** ($\text{TOF}_{\text{cp}} = 1940 \text{ ч}^{-1}$ и TON свыше 17480).

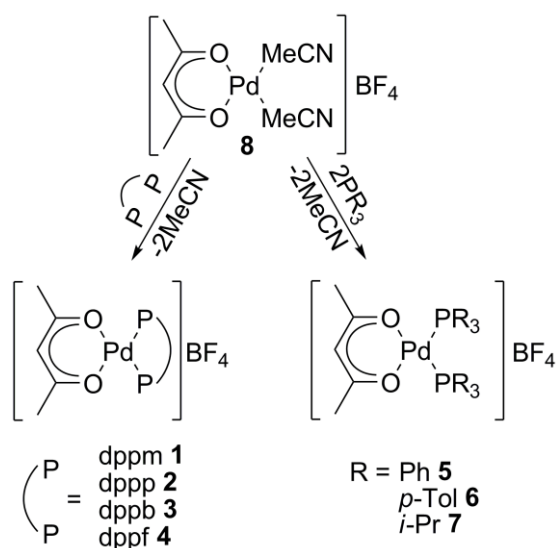


Рис. 1. Синтез комплексов **1-7**

- [1] A. Grotevendt, M. Bartolome, D.J. Nielsen, A. Spannenberg, R. Jackstell, K.J. Cavell, et al., Efficient catalysts for telomerization of butadiene with amines, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 9203–9207.
- [2] R. Jackstell, A. Grotevendt, D. Michalik, L. El Firdoussi, M. Beller, Telomerization and dimerization of isoprene by in situ generated palladium–carbene catalysts, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 4737–4744.

СИНТЕЗ КОАГУЛЯНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ

Валеев Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

dmvaleev@yandex.ru

Предлагается создание нового материала - высокоэффективного смешанного коагулянта на основе соединений сульфата алюминия и железа для очистки питьевых и сточных вод. В качестве сырья будут использоваться высококремнистые бемит-каолинитовые бокситы, что позволит существенно снизить стоимость коагулянта по сравнению с существующими аналогами, которые производят из гидроксида алюминия.

Разрабатываемая технология получения коагулянтов основана на кислотном разложении бемит-каолинитовых бокситов в автоклавных условиях, что даёт возможность отказаться от предварительного обжига боксита (сложного по технологии и аппаратурному оформлению), сохранив высокое извлечение оксида алюминия в раствор с получением высокоэффективных коагулянтов.

Исследование по переработке низкокачественных бокситов выполнены на пробе бокситов, состава, %: Al_2O_3 – 52,0; SiO_2 – 14,0; Cr_2O_3 – 0,63; Fe_2O_3 – 13,0; TiO_2 – 2,9; S – 0,2.

В качестве вскрывающего реагента для переработки боксита использовали растворы серной и соляной кислоты. В ходе лабораторных исследований варьировали продолжительность, температуру процесса автоклавного вскрытия, концентрацию реагента, тонину помола.

Были определены оптимальные параметры процесса вскрытия боксита. Предложены принципиальные технологические схемы производства коагулянта.

Из проведённых испытаний в ОАО "НИИ ВОДГЕО" следует, что коагулянты КГ-1 (сульфат алюминия) и КГ-2 (гидроксохлорид алюминия), полученные из Североонежских бокситов, соответствуют основным требованиям, предъявляемым при очистке воды: по цветности, мутности, остаточному содержанию железа и алюминия.

Получен сертификат соответствия в институте ФБУН "Федерального научного центра гигиены им. Ф.Ф.ЭРИСМАНА" Роспотребнадзора. Анализ и обобщение полученных результатов исследований позволяет рекомендовать применение алюможелезистого оксихлорида для очистки природной воды в опытно-промышленных испытаниях

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. Лайнеру Ю.А. и всему коллективу лаборатории №21 "Физикохимии и технологии алюминия".

ФИКСАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА

Васильева Н.А.¹, Соловьева А.Ю.², Буслаева Е.Ю.², Губин С.П.²

¹ МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

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

Dagosta@mail.ru

В современном мире происходит активное изучение такого нового материала как графен (Г) и его производных. Исследование координационных возможностей графена как лиганда к наночастицам (НЧ) – актуальная задача. Взаимное влияние друг на друга графена и металлосодержащих наночастиц может привести к созданию новых материалов, обладающих уникальными свойствами.

Целью данной работы было получение наночастиц никеля на поверхности графена.

Синтез проводили в несколько стадий. На первой стадии оксид графена (ГО) диспергировали в изопропанол. Затем, на поверхность ГО осаждали НЧ Ni. Полученную систему ГО/Ni восстанавливали до Г/Ni в сверхкритическом изопропанол.

Для характеристики образцов использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и рентгенофазовый анализ (РФА).

Из полученных микрофотографий нанокмозитов ГО/Ni и Г/Ni видно, что НЧ Ni покрывают ГО и Г; средний размер НЧ Ni в образце ГО/Ni составил ≈ 7 нм, после восстановления наночастицы укрупнились до 40 нм. (Рис.1)

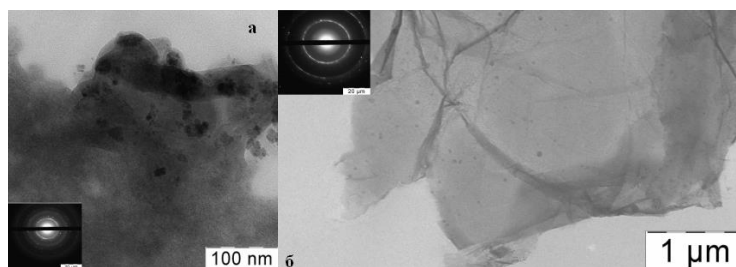


Рис.1. ПЭМ изображения а - ГО/Ni и б - Г/Ni

Исследование фазового состава нанокмозитов показало наличие двух фаз: никеля с кубической структурой кристаллической решетки (JCPDS 04-0850) и ГО в первом случае, и никеля и Г – во втором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 13-03-12249 офи_м).

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$

Васильцов К.С.

Кафедра технологии материалов электроники, НИТУ МИСиС

atheros32@mail.ru

Для развития спиновой электроники нужны новые композитные материалы, на основе которых изготавливают устройства спинтроники для записи и хранения информации. Эти устройства основаны на сверхрешетках, обладающих эффектами гигантского и туннельного магнитосопротивления (ГМС и ТМС), и состоят из структур с чередованием магнитных и немагнитных нанослоев [1]. В настоящее время широко исследуются наногранулированные структуры, также обладающие эффектами ГМС и ТМС [2]. В настоящей работе исследовалась возможность создания наногранулированной структуры в системе полупроводник Cd_3As_2 , ферромагнетик MnAs .

С этой целью синтезирован новый ферромагнитный материал на основе композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ с температурой Кюри 320 К. Установлено, что магнитные и электрические свойства композита определяют нанокластеры арсенида марганца. Для композита характерен металлический тип проводимости. С ростом магнитного поля сопротивление уменьшается как при низкой, так и при комнатной температуре, что свидетельствует о спин зависимом механизме рассеяния и обменном взаимодействии магнитных нанокластеров в композите [3].

Объемные образцы композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ использовали в качестве мишеней для получения тонких пленок методом вакуум термического испарения. Данные СЭМ и РФА свидетельствовали об однородном распределении гранул MnAs , со средним размером 40-50 нм в аморфной матрице арсенида кадмия.

[1]. С. Chappert, A. Fert, F. Van Dau, *Nature Materials*, v. 6, p. 813 (2007)

[2] *Огнев А.В., Самардак А.С. // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 4. С. 70.*

[3] *Маренкин С.Ф., Федорченко И. В. и др. Магнитные и электрические свойства композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ // Ж. неорг. химии, 2014, Т. 59, № 4*

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Воробей А.М.^{1,2}, Устинович К.Б.², Савилов С.В.¹, Паренаго О.О.², Лунин В.В.^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

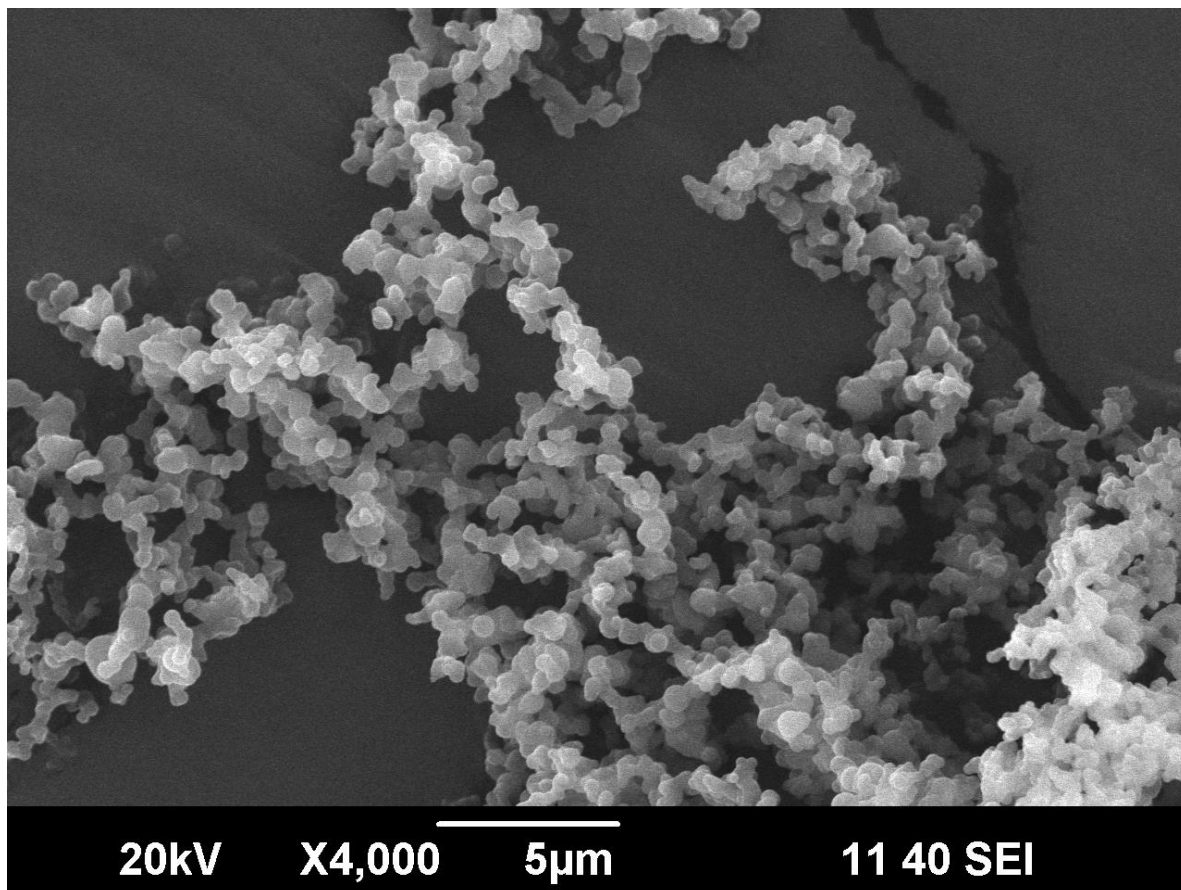
² Лаборатория магнитных материалов, сектор химических процессов в сверхкритических средах, ИОНХ РАН, Москва

Композиты полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ) вызывают большой интерес в последние десятилетия. Это связано с тем, что введение УНТ в матрицу полимера позволяет существенно улучшить механические свойства материала, а также придать ему ряд новых свойств, например электрическую проводимость. Уникальные свойства данных композитных материалов открывают широкие возможности для использования их в большом количестве различных сфер. Композиты полимеров с УНТ могут быть использованы в аэрокосмической промышленности, в качестве датчиков деформации, газовых детекторов, в лазерном оборудовании, суперконденсаторах.

Основной проблемой при получении данных композитных материалов является агломерация нанотрубок. Из-за большого времени перевода из жидкой фазы в твёрдую традиционные методы - обработка в растворе, смешивание в расплаве, полимеризация *in situ* не позволяют избежать агломерации. Получаемые такими способами композиты имеют неоднородное распределение УНТ в полимерной матрице, что приводит к существенному ухудшению механических и электрических свойств. Для уменьшения агломерации УНТ необходимо свести к минимуму время проведения процесса. В данной работе это было сделано путём применения сверхкритических флюидных технологий, которые позволяют добиться высоких скоростей массопереноса, в том числе и в процессах получения твёрдых субстанций из растворов.

Целью работы являлась разработка метода создания композитного материала на основе полимеров и многостенных углеродных нанотрубок с равномерным распределением методом сверхкритического антирастворителя.

В докладе будут рассмотрены особенности получения композитов типа полимер-УНТ методом сверхкритического антирастворителя, приведены их физико-химические характеристики. Также будет проведено сравнение их свойств с аналогичными материалами, полученными с применением традиционных методов.



СЭМ-фотография порошка композита полиметилметакрилата и конических УНТ.

Работа поддержана президиумом РАН, грант 24П2.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СО(II) ФТАЛОЦИАНИНОВ С КРЕАТИНИНОМ

Воронина А.А., Кузьмин И.А., Вашурин А.С., Пуховская С.Г.

Кафедра неорганической химии

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

voroninaaa@inbox.ru

Комплексы кобальта с водорастворимыми металлофталочиаанинами находят широкое применение в катализе, медицинской химии в качестве фотосенсибилизаторов и инактиваторов бактерий и вирусов. В основе механизма практического действия соединений данного класса лежит их способность к дополнительной координации различных по природе молекулярных лигадов, в частности фрагментов биологически активных соединений. Изучение процессов координации малых молекул и выявление основных факторов, влияющих на данные процессы, позволит лучше понять механизмы каталитической и биологической активности водорастворимых фталочиаанинов.

В настоящей работе рассмотрен вопрос координации креатинина комплексами кобальта с сульфопроизводными фталочиаанина.

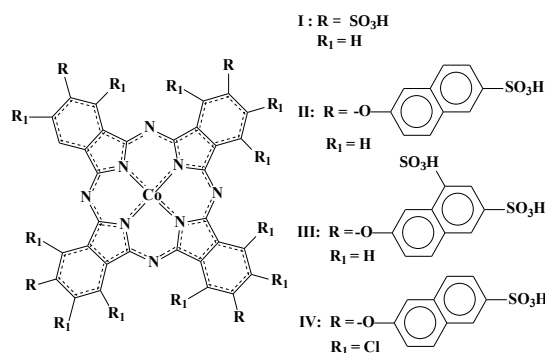
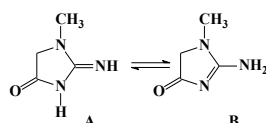


Рис. 1. Структурная схема металлофталочиаанинов

Креатинин имеет несколько возможных координационных центров, содержащих различные атомные группы. Креатинин существует в виде равновесной смеси таутомеров:



с примерно равным содержанием изомеров **A** и **B**. Расчет квантово-химическим методом РМЗ показал, что изомер **A** на иминном атоме азота имеет заряд -0,153, на аминном

0,025, а на кислороде -0,327. Таутомер **В** на азоте аминного типа имеет положительный заряд 0,121, на азамостике -0,278, а на атоме кислорода -0,285. Эти данные позволяют предполагать, что в качестве донорного атома у креатинина выступает не азот, а кислород, причем более вероятно, что в составе таутомера **А**.

Для исследования процессов экстраординации (образования молекулярных комплексов и контроля количества, присоединившихся лигандов) использовалась электронная абсорбционная спектроскопия. Показано, что в водных средах данные макроциклы ассоциированы и могут образовывать молекулярные комплексы. При титровании фталоцианина **I** креатином наблюдаются спектральные изменения отражающие протекание двух процессов – диссоциации димеров и образования монолигандного молекулярного комплекса.

При добавлении креатинина в раствор фталоцианина **II** наблюдается смещение ассоциативного равновесия в сторону мономерных форм за счет образования монолигандных комплексов. Наличие изобестической точки позволяет сделать вывод о равновесии двух форм в исследуемом растворе, вероятно, это π - π димер и димер **D'**. Исходя из строения молекул металлофталоцианина **II** и креатинина наиболее вероятно образование димеров сэндвичевого типа. При этом не следует исключать возможности образования ассоциатов более высокого порядка. Введение во 2,3,5 положение атомов хлора будет оказывать значительное влияние на распределение электронной плотности в молекуле металлофталоцианина, и, следовательно, на состояние координационного центра и процессы координации дополнительных лигандов. В случае фталоцианина **IV** образование димеров **D'** более выражено. При титровании креатином наблюдается широкая полоса поглощения в видимой области спектра. При накоплении в растворе креатинина происходит взаимодействие между монолигандным комплексом и свободной молекулой фталоцианина, что приводит к формированию сэндвичевого димера, стабилизированного водородными связями.

Увеличение количества сульфогрупп на периферии макроцикла приводит к уменьшению стабильности π - π -димеров. Исследование процессов молекулярного комплексообразования макроцикла **III** с креатином показало, что добавление к раствору фталоцианина **III** креатинина приводит к образованию мономолекулярного комплекса и диссоциации димеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00615 и №13-03-01343)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ

Гавриков А.В.¹, Быков М.А.², Фомина И.Г.¹, Илюхин А.Б.¹, Доброхотова Ж.В.¹

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

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

penguin1990@yandex.ru

Интерес к исследованиям карбоксилатных комплексов 4f-металлов связан с проявляемыми ими необычными свойствами, например, люминесцентными [1]. При этом обладание высоким квантовым выходом фотолюминесценции является основным, но не единственным требованием, предъявляемым к потенциальным материалам для электролюминесцентных устройств. Для практического использования комплексов необходимо также знание их термического поведения в интервале -60 – +60°C, принятым за температурный интервал эксплуатации изделий. Настоящая работа посвящена синтезу, установлению молекулярной и кристаллической структур, а также изучению поведения разнолигандных пивалатов РЗЭ при нагревании и определению температурных зависимостей теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в широком температурном интервале (в том числе, в интервале -60 – +60°C).

В настоящей работе представлены результаты исследования методом ДСК новых структурно охарактеризованных комплексов РЗЭ – “чистых” пивалатов $\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6 \cdot \text{Hpiv}$ и $\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{и Er}$) в температурном интервале -140 – +50 °C, а также различных модификаций $\text{Tb}_2(\text{piv})_6\text{Bath}_2$ (Bath – 4,7-дифенил-1,10-фенантролин) в интервале -100 – +295 °C.

На зависимостях $C_p^0(T)$ (рис. 1а) для всех “чистых” пивалатов РЗЭ в интервале -5 – +10°C обнаружены аномалии, связанные с фазовым переходом второго рода типа “порядок – беспорядок”. Для возможности сравнения всей совокупности данных в ряду пивалатов РЗЭ – как полученных ранее [2], так и новых соединений – была проведена оценка $C_p(\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6) = C_p^{\text{exp}}(\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6 \cdot \text{Hpiv}) - C_p^{\text{lit}}(\text{Hpiv})$. На рис. 1б представлена зависимость $C_p^0(298)$ от радиуса иона Ln^{3+} при КЧ=8. Полученная зависимость может быть

рекомендована для оценки теплоемкости неисследованных экспериментально пивалатных комплексов РЗЭ с использованием методов сравнительного расчета.

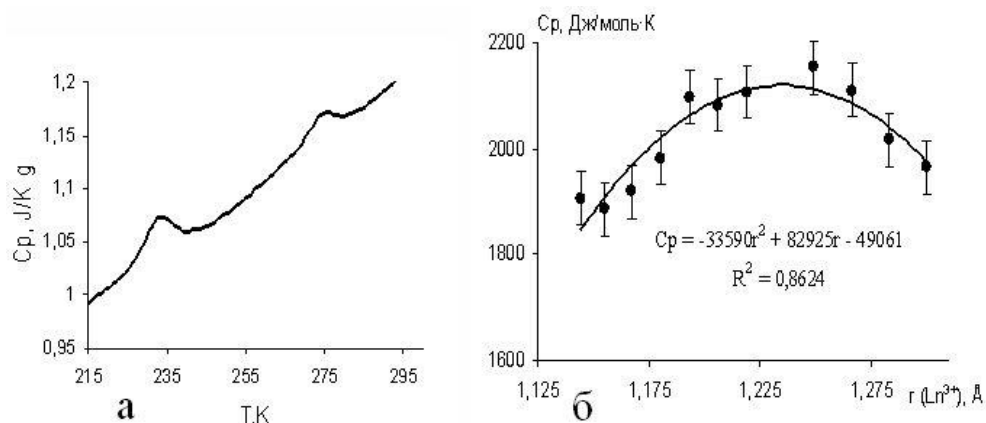


Рисунок 1. Зависимости: а – $c_p(T)$ для $\text{Sm}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_7$, б – $c_p(298)(r(\text{Ln}^{3+}))$.

Также были синтезированы и исследованы три полиморфные модификации комплекса $\text{Tb}_2(\text{piv})_6\text{Bath}_2$, кристаллографические параметры которых представлены в таблице 1. Установлено, что отличительная особенность комплексов $\text{Ln}_2(\text{piv})_6\text{Bath}_2$ – плавление без разложения при достаточно высоких температурах [3] – сохраняется и у комплексов тербия. Исследование выполнено методом ДСК в режиме термоциклирования. Для α -модификации показано, что термоциклирование не приводит к изменению характеристик плавления. Для β - и γ - модификаций показано, что после плавления формируется α -модификация (подтверждено РФА).

Таблица 1. Характеристики превращений до термического разложения в твердой фазе пивалатных комплексов Tb с 1,7-дифенил-1,10-фенантролином.

Фаза	Сингония, пр.	$t_{\text{пл.}}$, °C	$\Delta_{\text{пл}}H^0$, кДж /моль
α -	Триклинная, P -	262.	98.2 ± 6.0
β	- Моноклинная,	272.	104.4 ± 5.7
γ	- Моноклинная,	274.	101.5 ± 6.2

- [1] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 1048.
- [2] Zh.V. Dobrokhotova, A.V. Tyurin, I.G. Fomina et al. Thermodynamic properties of mixed-ligand rare earth pivalates // Thermochemica Acta. 2013. V. 556. P. 68.
- [3] I.G. Fomina, Zh.V.Dobrokhotova, A.B.Ilyukhin et al. Binuclear samarium(III) pivalates with chelating N-donors: Synthesis, structure, thermal behavior, magnetic and luminescent properties // Polyhedron, 2013. V.65. P. 152.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$

Гайтко О.М.¹, Егорышева А.В.¹, Эллерт О.Г.², Ефимов Н.Н.²

¹Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

²Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

olenka-gajtko@yandex.ru

В последнее время интенсивно изучаются сложные оксиды висмута со структурой пирохлора [1-4]. Они проявляют диэлектрические, пьезоэлектрические, фотокаталитические свойства, могут быть использованы в качестве LTCC материалов и модельных объектов для изучения необычных низкотемпературных магнитных свойств. Целью настоящей работы являлось исследование фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$, уточнение области существования твердого раствора со структурой пирохлора и изучение свойств новых сложных оксидов висмута.

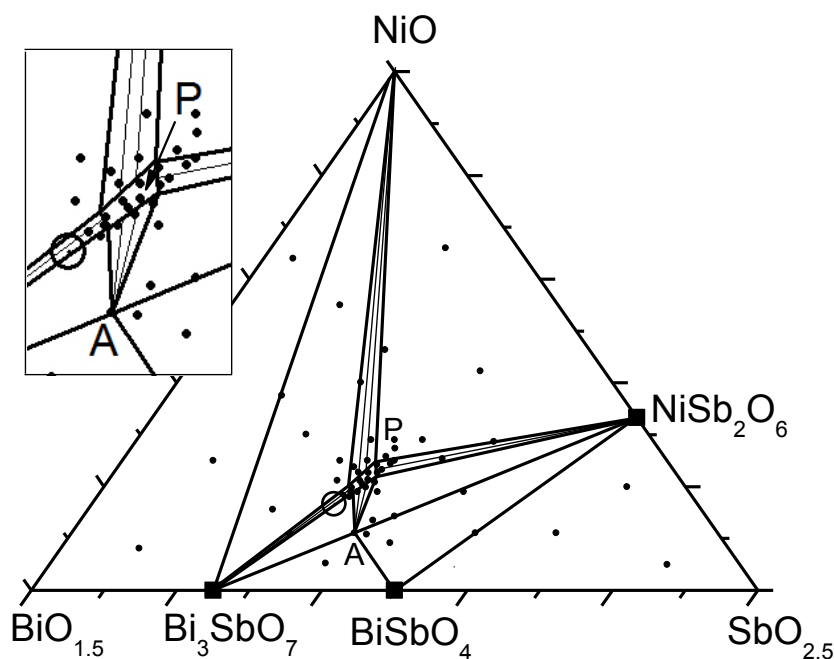


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области.

С помощью метода РФА исследованы фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ и впервые установлено существование двух соединений - P (со структурой пирохлора) и $\text{Bi}_9\text{Ni}_{12}\text{Sb}_7\text{O}_{33}$ (A). Изотермическое сечение системы (700°) может

быть представлено 8 треугольниками сосуществующих фаз (рис.1): $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Bi}_3\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7\text{-NiO-P}$, $\text{P-NiO-NiSb}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7\text{-P-A}$, $\text{A-P-NiSb}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7\text{-A-BiSbO}_4$, $\text{BiSbO}_4\text{-A-NiSb}_2\text{O}_6$ и $\text{BiSbO}_4\text{-NiSb}_2\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{O}_4$. Необходимо отметить, что во всех двойных и тройных соединениях, представленных на диаграмме сурьма присутствует в степени окисления $5+$. Исключением является область обогащенная оксидом сурьмы, т.к. в ней фазы BiSbO_4 и NiSb_2O_6 находятся в термодинамическом равновесии со смешанным оксидом Sb_2O_4 . Установлено, что соединение со структурой пирохлора существует в широкой области растворов, причем, состав, соответствующий «идеальной» формуле $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$, не принадлежит этой области. Без учета возможных вакансий в анионной и катионной подрешетках формулу твердого раствора можно записать в следующем виде $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $x = 0.1\div 0.35$, $y = 0\div 0.1$. Методом Ритвельда решена структура для состава $\text{Bi}_{1.9}\text{Ni}_{0.73}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ (пр. гр. $\text{Fd } \bar{3}\text{m}$, $a = 10.4713(2) \text{ \AA}$). Впервые, обнаружено соединение $\text{Bi}_9\text{Ni}_2\text{Sb}_7\text{O}_{33}$. Расчет структуры по методу Ритвельда показал, что оно относится к структурному типу KSbO_3 (кубическая сингония, пр. гр. $\text{Pn } \bar{3}$) и имеет параметр решетки $a = 9.5538(1) \text{ \AA}$. Изучение оптических спектров подтвердило, что никель в обоих соединениях находится в степени окисления $2+$.

На примере $\text{Bi}_{1.9}\text{Ni}_{0.73}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ изучены магнитные свойства соединения со структурой пирохлора. Показано, что $\text{Bi}_{1.9}\text{Ni}_{0.73}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ проявляет парамагнитные свойства в изученном температурном диапазоне 2 - 350 К. Магнитный момент ($\mu_{\text{eff}} = 3.22\mu_{\text{B}}$) оказался примерно на 10% выше, чем у иона Ni^{2+} в высокоспиновом состоянии ($3d^8$, $S = 1$, $2.83\mu_{\text{B}}$), что характерно для октаэдрически координированного иона Ni^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ (грант № 14-03-00262 а).

- [1] S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, et al. Anomalous broad dielectric relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P.054106.
- [2] J.L. Ropero-Vega^a, K.L. Rosas-Barrera^b, J.A. Pedraza-Avellaa, et al. Photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MNbO_7 (M= Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V.174. P. 196.
- [3] M. Valant, G.S. Babu, M. Vrcan, et al. Pyrochlore range from $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_3$ system for LTCC and photocatalysis and the crystal structure of new $\text{Bi}_3(\text{Fe}_{0.56}\text{Te}_{0.44})_3\text{O}_{11}$ // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 644.
- [4] A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Yu.V. Maksimov, et al. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_x$ system. // J. Alloys Comp.. 2013. V. 579. P. 311.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДИОКСИДА ТИТАНА

Галкина О.Л.^{1,2}, Иванов В.К.³, Сейсенбаева Г.А.², Кесслер В.Г.², Агафонов А.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Шведский университет сельскохозяйственных наук, Упсала, Швеция

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

olga.galkina@slu.se

За последнее десятилетие, в области разработки новых типов композиционных материалов сформировалось направление, связанное с получением полимер-неорганических нанокомпозиов, синергетически сочетающие в себе свойства отдельных компонентов. Нанокомпозиитные гидрогели на основе целлюлозы представляют собой материалы нового поколения, имеющие большую перспективу практического применения в фармакологии и медицине, в тканевой инженерии, в качестве биосенсеров, для микрокапсулирования и доставки лекарственных препаратов. Наноразмерный TiO_2 ввиду своих уникальных физико-химических свойств также является перспективным материалом для создания материалов биомедицинского направления. Совмещение физико-химических свойств целлюлозы со специфическими свойствами наноразмерного диоксида титана открывает безграничные возможности для создания новых высокоэффективных нанокомпозиов, обладающих одновременно целым спектром функциональных свойств, и определяющих широкую сферу практического применения.

В связи с этим, настоящая работа посвящена разработке новых гибридных нанокомпозиов на основе нанокристаллической целлюлозы и привитых к ней наночастиц TiO_2 посредством использования 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в качестве сшивающего агента. Для получения нанокристаллической целлюлозы, нами был предложен новый подход, основанный на использовании медноаммиачного комплекса для перевода исходного хлопкового волокна в раствор молекулярной формы с последующей регенерацией методом кислотного гидролиза.

Полученные бионанокомпозииты были исследованы различными методами физико-химического анализа: сканирующей электронной микроскопией, ИК-спектроскопией,

термогравиметрическим анализом, рентгенофазовым анализом, низкотемпературной адсорбции/десорбцией азота. Было установлено, что после модификации целлюлозных нановолокон наноразмерным TiO_2 с применением сшивающего агента 1,2,3,4 – бутантетракарбоновой кислотой в области $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ появляются пики, связанные с присутствием в образцах карбоксильных групп, что свидетельствует об образовании прочной ковалентной связи Ti-O-C . Данные РФА показывают, что все синтезированные образцы относятся к структуре целлюлозы II и обладают высокой степенью кристалличности по сравнению с исходным хлопком.

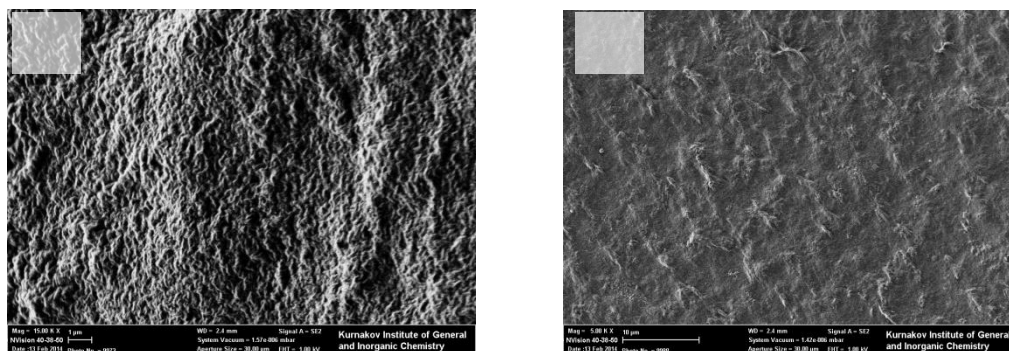


Рис.1. Снимки СЭМ нанокристаллической целлюлозы (а) и TiO_2 -нанокompозита (б)

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ d¹⁰-ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

[judiz@rambler.ru](mailto:judz@rambler.ru)

Карбоксилаты d¹⁰-элементов являются перспективным объектом исследования вследствие лабильности карбоксилатных лигандов, с одной стороны, и возможности формировать устойчивые структурные блоки, с другой. Однако среди d¹⁰-металлов наиболее исследованной остается химия цинка, тогда как в случае комплексов кадмия, полученных с весьма ограниченным кругом лигандов, остаются неясными вопросы закономерностей их формирования и возможности проведения аналогий с соединениями Zn.

Нами были исследованы реакции получения гомо- и гетерометаллических пивалатов кадмия и цинка с N-донорными лигандами. Обнаружено, что попытка получения гетерометаллических комплексов Cd-Mg и Cd-Eu при взаимодействии Cd(piv)₂ с пивалатом соответствующего гетерометалла в присутствии хелатирующего лиганда – 2,2'-дипиридила – приводит к кристаллизации исключительно гомометаллических комплексов [Cd(piv)₂(bpy)]₂ (**1**) и [Eu₂(bpy)₂(piv)₆] (**2**). Попытка замены N-донорного лиганда на нехелатирующий 2,4-лутидин позволила выделить линейный трехъядерный комплекс кадмия-магния [Cd₂Mg(Lut)₂(piv)₆] (**3**). Однако в случае европия кристаллизовался гетерометаллический пивалатный полимер, не содержащий молекул 2,4-лутидина [EuCd₂(piv)₇(H₂O)₂]·CH₃CN (**4**) (рис. 1).

В аналогичной реакции при использовании лития в качестве гетерометалла островной гетерометаллический тетраядерный комплекс [CdLi(bpy)(piv)₃]₂·4CH₃CN (**5**) выделяется уже в присутствии хелатирующего 2,2'-дипиридила.

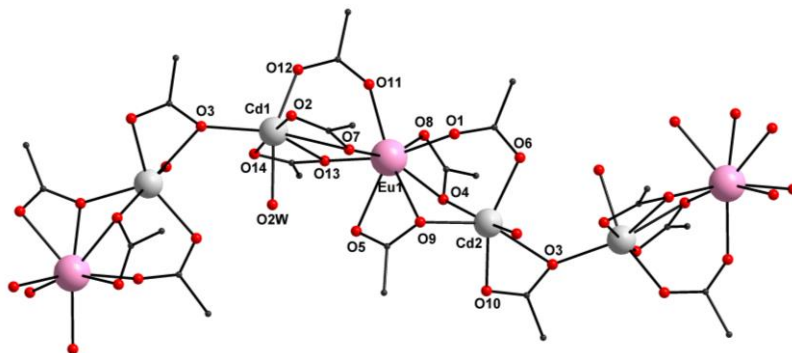


Рис. 1. Строение комплекса [EuCd₂(piv)₇(H₂O)₂]·CH₃CN (**4**).

Показано, что при взаимодействии 3,5-дитретбутилбензоатов цинка и магния с 2,4-лутидином удастся закристаллизовать, в зависимости от количества N-донорного лиганда, $[\text{MgZn}_2(\text{piv})_6(\text{EtOH})_2]$ (**6**) и $[\text{MgZn}_2(\text{piv})_6(\text{Lut})_2]$ (**7**).

Выделенные соединения охарактеризованы по данным рентгеноструктурного анализа, CHN, ИК-спектроскопии. Для ряда соединений выполнено исследование фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 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 (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3) и Президиума Российской академии наук.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Головешкин А.С.^{1,2}, Корлюков А.А.¹, Голубь А.С.¹, Бушмаринов И.С.¹

¹Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН

golov-1@mail.ru

Дисульфид молибдена является слоистым материалом, который существует в природе и выпускается промышленно. Метод монослоевого диспергирования позволяет проводить расслоение кристаллического MoS_2 с последующей сборкой интеркаляционного соединения с внедрением молекул «гостя» в межслоевое пространство. Разработка методик уточнения подобных систем методом порошковой рентгеновской дифракции позволит впервые исследовать особенности структуры как органического, так и неорганического слоев (частичная информация о строении последнего ранее была доступна из данных EXAFS), что представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Нами проведен синтез серии образцов интеркаляционных соединений на основе дисульфида молибдена, было выявлено, что во всех соединениях наблюдается увеличение межслоевого расстояния из-за присутствия молекул «гостя».

Первичный анализ дифрактограмм интеркалятов выявил их отдаленное сходство с таковыми для турбостратно разупорядоченных глин [1]. Исходя из этого, было сделано предположение, что для исследуемых соединений характерна двумерная упорядоченность, а их трехмерная структура, строго говоря, апериодична. Структуру подобных соединений можно уточнять методом Ритвельда с использованием модели Уфера.

Стоит отметить, что ранее модель Уфера применялась только для турбостратных глин. В качестве стартовой модели нами была выбрана структура с призматическим полиэдром молибдена. Однако данная модель не позволила достоверно описать дифрактограммы. Для монослоев дисульфида молибдена также возможна октаэдрическая геометрия атомов молибдена [2]. Модель с октаэдрическим окружением молибдена позволила гораздо лучше описать эксперимент (Рисунок 1), уточненные в рамках этой модели расстояния Мо-Мо согласуются с литературными данными EXAFS [3]. Было установлено, что атомы молибдена сдвигаются согласованным образом по оси a , образуя цепочки вдоль оси b , области между которыми представляют собой «наноканавки», над которыми располагаются катионы (Рисунок 2).

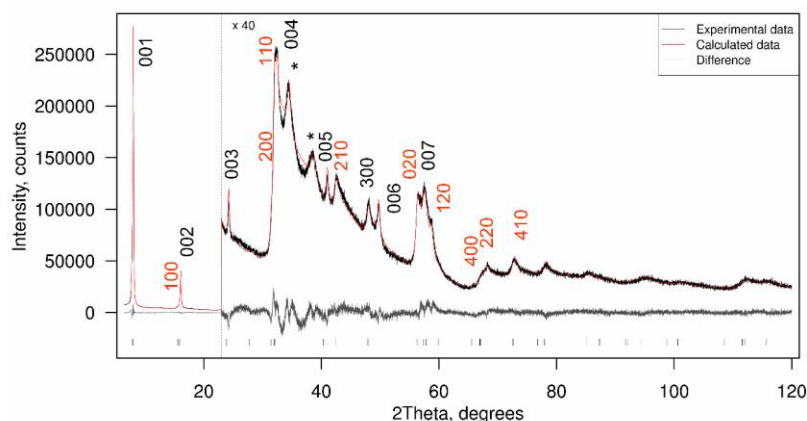


Рис. 1. Дифрактограмма $(\text{NEt}_4)_{0.16}\text{MoS}_2$, уточненная в модели искаженного октаэдра. Красным цветом обозначены отражения $hk0$, черным – $00l$, звездочками - неучтенные пики.

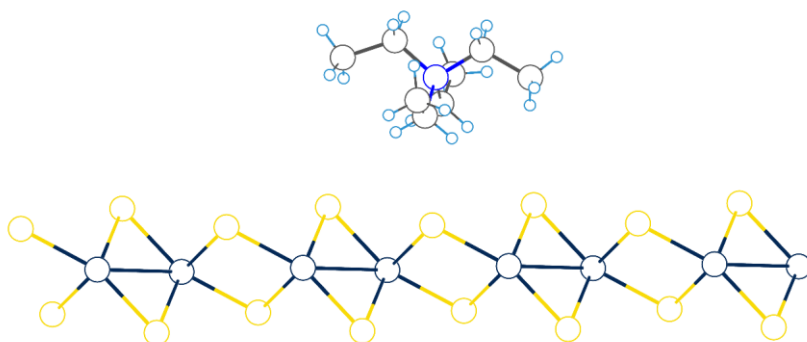


Рис. 2. Строение $(\text{NEt}_4)_{0.16}\text{MoS}_2$, вид вдоль оси b .

Результаты расчета структуры $(\text{Et}_4\text{N})_{0.16}\text{MoS}_2$ методом PW-PBE в программе VASP подтвердили результаты уточнения и позволили заключить, что упаковка катионов Et_4N^+ между сульфидными слоями определяет стехиометрию слоистого соединения – $(\text{Et}_4\text{N})_{1/6}\text{MoS}_2$.

- [1] K. Ufer, G. Roth, R. Kleeberg, H. Stanjek, R. Dohrmann, J. Bergmann. Description of X-Ray Powder Pattern of Turbostratically Disordered Layer Structures with a Rietveld Compatible Approach. *Z. Für Krist. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater.* 2004, 219, 519–527.
- [2] R.A. Gordon, D. Yang, E.D. Crozier, D.T. Jiang, R.F. Frindt. Structures of Exfoliated Single Layers of WS_2 , MoS_2 , and MoSe_2 in Aqueous Suspension. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 125407.
- [3] Yu. Zubavichus, A. Golub, N. Lenenko, Yu. Novikov, Yu. Slovokhotov, M. Danot. Distortion of MoS_2 Host Layers in Intercalation Compounds with Various Guest Species: Correlation with Charge Transfer. *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, 158, 231–236.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Голубенко Д.В.^{1,2}, Караванова Ю.А.²

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

xpman2009@yandex.ru

Ионообменные мембраны вошли во многие области деятельности человека [1]. Вместе с появлением новых методов получения ионообменных мембран развиваются и методы их исследования. Так, электрохимическая импедансная спектроскопия широко используется для определения ионной проводимости всех классов ионообменных мембран. В последнее десятилетие активно развиваются работы, в которых учёные устанавливают механизмы ионного транспорта на основании формы годографов импеданса [2].

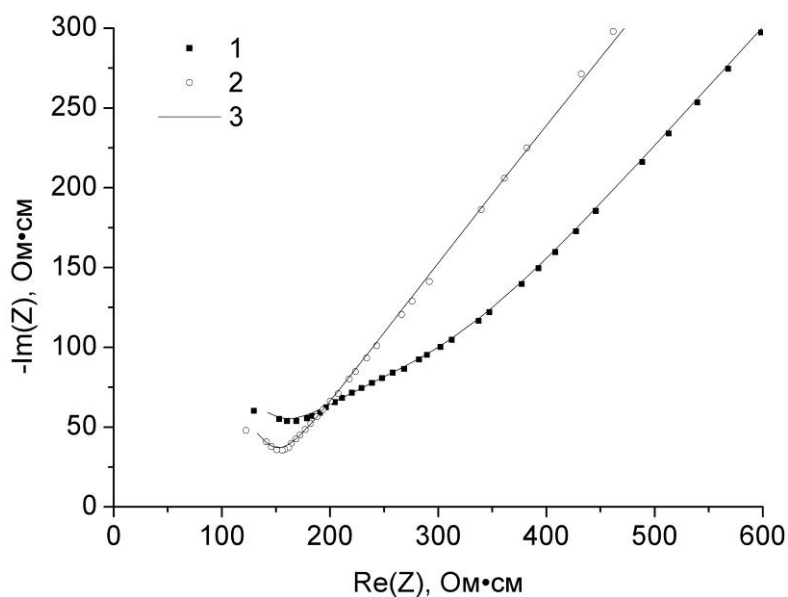


Рис. 1. Годограф гетерогенной мембраны AMEX до (1) и после обработки (2).

3 - аппроксимирующие зависимости

В рамках работ [3], посвящённых гетерогенным мембранам, особое внимание учёных привлекает природа дополнительной полуокружности, возникающей на высоких частотах годографов гетерогенных мембран (рис.1). Первоначально это явление связывали с вкладом слоя воды между мембраной и электродами.

В данной работе сделана попытка описать эту полуокружность не с точки зрения водного слоя между электродом и мембраной, а с позиции структурных особенностей гетерогенных мембран. Нами проведено сравнение годографов двух гетерогенных мембран (АМЕХ, «МЕГА», Чехия и МК-40, «Щёкиназот», Россия) до и после снятия поверхностного слоя с их электронными микрофотографиями. На основании полученных данных можно утверждать, что все параметры системы, которые изменяются после обработки, изменяются из-за удаления поверхностных слоёв мембраны. Одним из таких параметров является мембранное сопротивление, позволяющее оценить удельное сопротивление поверхностных слоёв гетерогенных мембран. Так, для мембраны МК-40 удельное сопротивление поверхностных слоёв в 5 раз превышает удельное объёмное сопротивление. Эта оценка хорошо согласуется с существующей концепцией определяющего влияния поверхности гетерогенных мембран на процессы ионного транспорта [4].

Предложенная в ходе исследований эквивалентная схема не только позволяет оценить вклад различных составляющих в процессы ионного переноса в гетерогенных мембранах и аналогичных системах, но и, например, исследовать эффективность различных методов поверхностной модификации.

- [1] *Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G.* Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry// *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 10364
- [2] *Soboleva T., Xie Z., Shi Z., et al.* Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes// *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2008. V. 622. P. 145
- [3] *Мешечков А.И., Демина О.А., Гнусин Н.П.* Годограф импеданса ртутно-контактной ячейки с ионообменной мембраной.// *Электрохимия.* 1987. Т. 23. С. 1452
- [4] *Ярославцев А.Б.* Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран.// *Успехи химии.* 2008. Т. 78. № 11. С. 1094

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

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

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова

²Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

В настоящее время существует большая потребность в современных оптических и магнитных материалах, сохраняющих свои функциональные свойства при эксплуатации в экстремальных условиях, в частности при высоких температурах и в циклическом режиме. Классическими представителями соединений, удовлетворяющих данным условиям, являются оксиды с кристаллической структурой граната – иттрий-алюминиевый и железо-иттриевый гранат, обладающие уникальными оптическими и магнитными свойствами, соответственно. При этом совмещения их полезных характеристик и расширения диапазонов различных свойств возможно добиться путём частичного замещения катионов железа на ионы Al^{3+} . Важной задачей сегодня также является разработка способов синтеза оксидов металлов, в том числе сложного состава, в высокодисперсном состоянии и различной морфологии – в виде высокодисперсных порошков, наноструктурированных плёнок и матриц композиционных материалов с использованием стабильных в обычных условиях реагентов. Одним из наиболее универсальных подходов к решению данной задачи является золь-гель синтез на основе β -дикетонатов металлов [1-3]. Таким образом, целью данного исследования являлось определение влияния замещения катионов Fe^{3+} на Al^{3+} на параметры каждой стадии золь-гель синтеза высокодисперсных оксидов в системе $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ с использованием в качестве реагентов ацетилацетонатов иттрия, алюминия и железа.

[1] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 307-312.

[2] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 1521-1528.

[3] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

ЛЕГИРОВАНИЕ ГЕРМАНАТА МЕДИ И СУЩЕСТВОВАНИЕ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИКА

*Григорьева А.В.*¹, *Прусаков В.Е.*², *Семенов А.В.*³, *Демидов С.В.*³, *Барулин А.В.*¹,
*Плотников Д.А.*¹, *Гудилин Е.А.*¹

¹ - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, anastasia@inorg.chem.msu.ru

² - Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва, Косыгина ул., д.4

³ - Институт общей физики им. А.М.Прохорова, 119991 Москва, Вавилова ул., д.38

Примером неорганического вещества, для которого наблюдается явление магнитного спин-пайерлсовского перехода, является германат меди CuGeO_3 . Эффект сопровождается переходом однородной спиновой цепочки Cu^{2+} в димеризованную при температуре ниже $T_{\text{SP}}=14,3$ К. При этом магнитная восприимчивость германата меди экспоненциально снижается до нуля, характер спада $\chi(T)$ при $T \rightarrow 0$ отличает спин-пайерлсовский магнетик от антиферромагнетика.

Показано, что, в отличие от монокристаллических образцов, спин-пайерлсовский эффект не характерен для высокодисперсных форм CuGeO_3 . В качестве возможных причин подавления перехода могут выступать два основных фактора: дефектность материала (в том числе дефектность по кислороду) и размерный фактор. Методом иодометрического титрования показано, что синтез наностержней прямым гидротермальным методом приводит к нестехиометрии CuGeO_3 по кислороду. Методом рамановской спектроскопии показано, что низкая размерность кристаллитов приводит к появлению дополнительных колебательных мод групп GeO_4 . Разработаны методики допирования наностержней германата меди магнитными примесями (Ni^{2+} , Fe^{2+}) с целью направленного влияния на магнитную подсистему вещества. Замещение меди никелем приводит к появлению антиферромагнитных свойств. Легирование германата меди подавляет спин-пайерлсовский эффект, что может являться следствием нарушения порядка в структуре. О разупорядочении ромбической структуры CuGeO_3 при легировании можно судить по исчезновению B_{3g} колебательной моды в рамановском спектре материала, соответствующей деформационным колебаниям структурного фрагмента GeO_4 .

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ

Губанов М.А.¹, Чистяков А.В.¹, Жарова П.А.¹, Цодиков М.В.¹, Моисеев И.И.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

gubanov@ips.ac.ru

Биомасса привлекает значительное внимание многих исследователей как возобновляемое и устойчивое сырье, которое может заменить ископаемое топливо для производства энергоносителей, цена на которые постоянно растет ввиду истощения легкодоступных источников сырья и ужесточения экологических требований, особенно в транспортном секторе. Наиболее распространенным на сегодняшний день видом биотоплива является этанол, производство которого достигает 160 млрд. л/ год и неуклонно растет. В качестве топлива этанол характеризуется более низкой плотностью энергии, чем традиционные виды моторных топлив, высокой гигроскопичностью, что может приводить к увеличению коррозионной активности, к расслоению бензино-этанольных смесей и как следствие вывода двигателей из строя, кроме того этанол агрессивен по отношению к резино-техническим изделиям, применяемым в качестве уплотнителей и трубопроводов, что также делает его использование в двигателях внутреннего сгорания затруднительным.

В этой связи этанол рациональнее перерабатывать во фракции углеводородов, аналогичные по свойствам традиционным топливам, в которых существенно (до ppm) уменьшено содержание кислорода, что значительно повышает плотность энергии. Прямое превращение этанола в компоненты транспортного бензина представляется перспективным, поскольку полученные компоненты не имеют в своем составе соединений серы и азота.

Для получения дизельного топлива применяют триглицериды жирных кислот (ТГЖК), являющиеся основными составляющими растительных масел. В этом направлении реализованы процессы получения биодизеля 1-го поколения путем переэтерификации ТГЖК метанолом. Однако, несмотря на относительную простоту процесса, использование полученного топлива – метиловых эфиров жирных кислот, связано с определенными проблемами и снижает ресурс двигателей. В этом направлении также является перспективным прямое получение углеводородных фракций дизельного топлива, на основе которых возможно получение зимних сортов дизельного и авиационного топлив.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по прямому превращению биооксигенатов, таких как этанол, органические продукты ферментации, рапсовое масло, глицерин, ацетон в алканы и ароматические углеводороды - углеводородные компоненты моторных топлив в присутствии модифицированных промышленных катализаторов ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ЦВМ}$).

В присутствии вышеуказанных катализаторов достигнуты исчерпывающие конверсии субстратов и выходы фракций топливных углеводородов до 90-95 мас. %.

Показана принципиальная возможность совместных превращений продуктов ферментации и рапсового масла в присутствии цеолитного катализатора без потребления молекулярного водорода.

Ресурсные испытания используемых катализаторов показали, что катализаторы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ЦВМ}$ проявляют стабильность работы в течение не менее 50 часов, а после повторной активации активность и стабильность восстанавливаются.

Проведен физико-химический анализ используемых каталитических систем и на его основе установлены основные корреляции активности и селективности катализаторов с их природой и структурой.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034, 14-03-31758), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3.

ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗО-НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАЭТИЛПОРФИНА

Дао Тхе Нам, Разумов М.И., Иванова Ю.Б. ², Вашурин А.С., Пуховская С.Г.

Кафедра неорганической химии,

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов

имени Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия;

asvashurin@mail.ru

В настоящей работе изучена кинетика реакций образования комплексов меди с порфиринами, содержащими сильные электроноакцепторные заместители в мезо-положениях макроцикла: с 5,10,15,20-тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирином (I), 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирином (II), 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирином (III) и 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирином (IV) в сравнении с 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирином (V) в уксусной кислоте и пиридине.

В уксусной кислоте последовательное введение нитро-заместителей в порфириновый макроцикл β -октаэтилпорфирина приводит к незначительному снижению $\sim$ в 1.5 – 2 раза скорости образования металлопорфиринов (III – V) и значительным возрастанием для три- и тетранитрозамещенных производных. Это, вероятно, обусловлено взаимно противоположным действием фактора деформации макроцикла и электроноакцепторных свойств заместителей.

При переходе от уксусной кислоты к пиридину, как и следовало, ожидать, скорость реакции образования металлопорфиринов с плоской структурой макроцикла (IV,V) снижается за счет стабилизации сольватной оболочки соли. Для β -октаэтилпорфирина (V) происходит замедление процесса комплексообразования более чем в 1000раз. При переходе к 5,10,15,20-тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирине (I) и 5,10,15-тринитро- β -октаметилпорфирину (II) скорость реакции возрастает на $\sim$ 5 порядков, что, вероятно, обусловлено высокой степенью деформации порфиринового макроцикла. Установлено, что благодаря деформации макроцикла, в переходном состоянии обеспечиваются условия для

более эффективной сольватации протонирующихся связей N-H, деформация и растяжение которых вносят существенный вклад в энергию активации реакции образования металлопорфиринов. Очевидно, что введение нитро-групп в *мезо*-положения порфиринового макроцикла приводит к еще большей протонизации внутрициклических N-H связей и, как следствие, увеличению скорости реакции образования координационных соединений в растворителях с высокой основностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-01343-а

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeR}$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Fc) В КАЧЕСТВЕ «СТРОИТЕЛЬНОГО БЛОКА» ПРИ СБОРКЕ МЕТАЛЛХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЦЕПОЧЕК

Денисов Г.Л., Павлова А.В.

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

denisov0gleb@gmail.com

Данное исследование относится к проблеме направленного синтеза металлхалькогенидных цепочек с использованием комплексов $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeR}$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Fc) в качестве «строительного блока» как начального этапа получения неорганических материалов сложного строения.

Основная идея работы заключается в том, что мы можем варьировать не только соотношение металлов, но и соотношение металл-халькоген в соединениях.

Так, например, при взаимодействии $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$ с $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ в хлористом метиле (схема 1) происходит замещение одной CO-группы в $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ на $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$ с образованием биядерного железного комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TeFc})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$ (I).

По данным РСА расстояние $\text{Fe}\dots\text{Te}$ ($2.551 \text{ \AA}$) в лиганде $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$ укорочено по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($r(\text{Fe}/\text{Te})=2.7 \text{ \AA}$) [1], но не сильно изменилось по сравнению с расстоянием $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в исходной молекуле $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$ ($2.589 \text{ \AA}$).

Кроме того, расстояние $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в (I) ($2.623 \text{ \AA}$) между фрагментами $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$ и $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$ укорочено по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов ($r(\text{Fe}/\text{Te})=2.7 \text{ \AA}$) [1]. Укорочение связи объясняется обратным донированием электронов с атома Fe на орбитали Te.

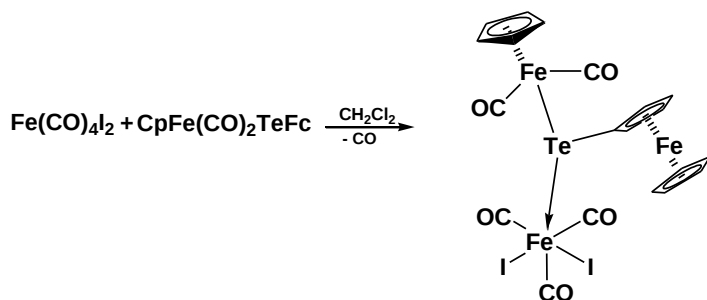


Схема 1. Получение комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TeFc})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$ (I)

Однако, уже при взаимодействии $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{THF})_2\text{Cl}$ с двумя молями $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ в THF (схема 2) происходит замещение двух THF-групп на две молекулы $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$, с образованием гетероядерного комплекса цепочечного строения $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TePh})]_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (II). Особенности координации в (II) заключаются в том, что расстояние $\text{Fe}\dots\text{Te}$ (2.571 Å) укорочено по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов ($r(\text{Fe}/\text{Te})=2.7$ Å) [1], также укорочено расстояние $\text{Te}\dots\text{Re}$ (2.816 Å) ($r(\text{Re}/\text{Te})=2.89$ Å). Такое укорочение расстояния $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в (II) происходит за счет обратного донирования электронов с атома Fe на p-орбитали Te. Расстояние $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в лиганде изменяется не значительно (2.569 Å) относительно расстояния $\text{Fe}\dots\text{Te}$ в исходной молекуле $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (2.617 Å) [2].

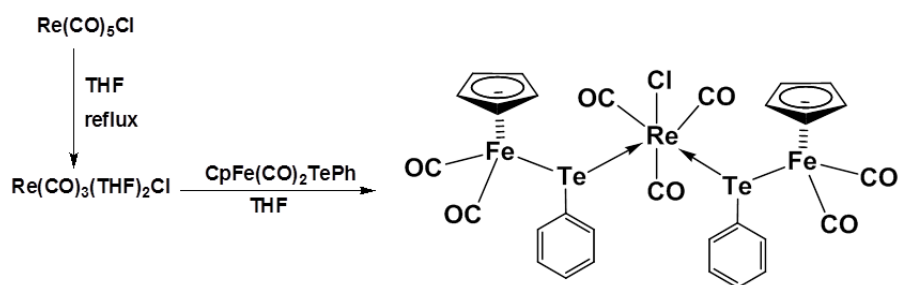


Схема 2. Получение комплекса $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TePh})]_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (II)

[1] B. Cordero, V. Gromez, A. E. Platero-Prats, M. Revres, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan and S. Alvarez // Dalton Trans., 2008, 2832–2838.

[2] Torubaev Yu.V., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V.// Russian Journal of Coordination Chemistry. 2009. T. 35. № 5. С. 341-346.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

alexander.derbenev@mail.ru

В настоящее время диоксид кремния является одним из наиболее изученных химических соединений, но несмотря на это существует большая потребность в технологиях его контролируемого синтеза в высокодисперсном состоянии в виде порошков, тонких плёнок и матриц композиционных материалов с заданными характеристиками. Для этого необходимо подробное изучение процесса гелеобразования кремнийсодержащего раствора при гидролизе с выявлением зависимости его вязкости от времени при варьировании содержания катализатора гидролиза – муравьиной кислоты и гидролизующего компонента, а также температуры, при которой протекает процесс. Таким образом, целью работы являлось выявление зависимости кинетики процесса гелеобразования раствора ТЭОС от концентрации муравьиной кислоты и воды, а также от температуры.

Для изучения влияния количества катализатора гидролиза, гидролизующего компонента и температуры на процесс гелеобразования после растворения всех компонентов (тетраэтоксисилан, муравьиная кислота, вода) в ацетоне методом ротационной вискозиметрии определялась зависимость изменения динамической вязкости раствора во времени при различных концентрациях муравьиной кислоты и воды при температуре 20-25°, 35-40° и 50-55°C. В результате установлено, что скорость гелеобразования раствора ТЭОС при гидролизе возможно изменить в 2÷6 раз, варьируя как концентрацию катализатора гидролиза и воды, так и температуру проведения процесса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1435.2013.3, гранта РФФИ 13-03-12206 офи_м.

ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТЫ РЗЭ И ИХ МОДИФИКАЦИЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО БИОПРИМЕНЕНИЯ

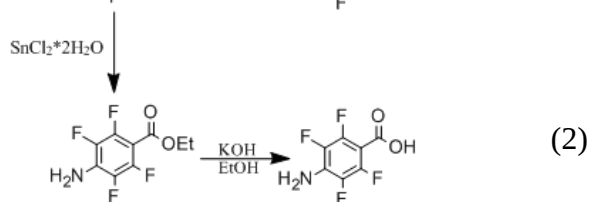
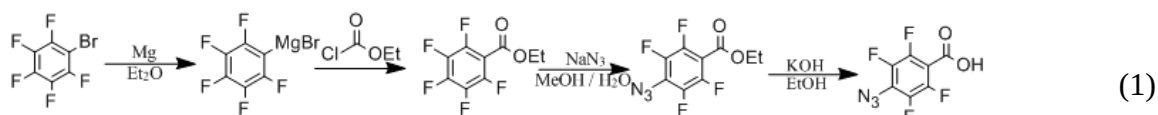
Дихтяр Ю.Ю., Солодухин Н.Н., Зайцев К.В., Уточникова В.В.

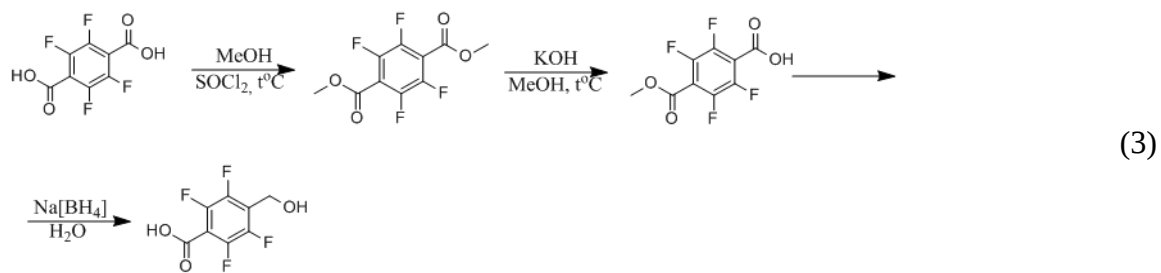
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет,
Москва, Россия.

urasha-kun@mail.ru

Высокая прозрачность биологических тканей в ИК диапазоне приводит к необходимости использования люминесцентных меток, излучающих в ИК диапазоне. Такими метками могут быть КС Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , которые сочетают достоинства люминесцирующих КС на основе РЗЭ и излучают в ИК диапазоне (длительные времена жизни, большие стоксовы сдвиги). Важной задачей является как получение люминесцирующих нетоксичных и водорастворимых КС Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , так и их дальнейшая модификация, направленная на использование в качестве биометок.

В нашей работе в качестве таких люминесцентных материалов были предложены перфторбензоаты Yb^{3+} и Eu^{3+} , поскольку КС Yb^{3+} обладает наибольшим квантовым выходом среди всех ИК люминесцирующих ионов, Eu^{3+} излучает в красной области спектра, а фторирование бензоат-аниона должно обеспечить растворимость в воде КС на его основе. Модификация периферийной части перфторбензоата была направлена на возможность «сшивки» с антителом для таргетированной доставки в изучаемую область организма и заключалась во введении гидроксиметильной или аминогруппы из-за большого числа методик щадящего связывания с минимальной потерей активности антитела и простотой ведения операции связывания. Для проведения таких модификаций были выбраны следующие методики (1)-(3):





Были синтезированы координационные соединения Yb^{3+} , Eu^{3+} с перфторбензойной кислотой и ее модифицированными производными. Анализ полученных соединений приписывали на основании данных элементного и термического анализа и ЯМР спектроскопии. Показано, что комплексы Eu^{3+} и Yb^{3+} с этими лигандами обладают люминесценцией в видимом и ИК диапазоне.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОТИВОТОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ерастов А.А., Костянян А.Е.

Лаборатория химии и технологии экстракции ИОНХ РАН

kost@igic.ras.ru

Как известно, разделение компонентов смеси в процессах жидкостной экстракции и хроматографии базируется на их различном распределении между двумя фазами. В жидкостной хроматографии одна из фаз удерживается в хроматографической колонке, а другая прокачивается через нее. В отличие от методов классической хроматографии в жидкостной хроматографии без твердого носителя так называемая неподвижная фаза является подвижной, поскольку она не закреплена на неподвижном твердом носителе, а удерживается в хроматографическом устройстве в свободном (подвижном) состоянии с помощью центробежных сил или сил вязкости и поверхностного натяжения. Благодаря отсутствию твердого носителя в рассматриваемых процессах жидкостной хроматографии появляется возможность создания новых более эффективных противоточных экстракционно-хроматографических методов разделения[1].

Для оценки эффективности и выбора оптимального режима нового перспективного метода жидкостной хроматографии необходимо иметь математическое описание противоточного циклического режима проведения процесса.

Была предложена модифицированная модель равновесных ступеней, учитывающая два основных механизма, определяющих процессы разделения веществ в экстракции и жидкостной хроматографии без твердого носителя – осевое перемешивание и межфазный массообмен.

Каждый цикл противоточно-циклического процесса состоит из двух стадий: 1–стадия движения 1–ой фазы; 2 – стадия движения 2–ой фазы.

В рассматриваемом циклическом процессе переменная продолжительность стадий движения фаз. При таком проведении противоточно-циклического процесса проба совершает возвратно-поступательное движение в экстракционно-хроматографической установке (колонке) до тех пор, пока не будет достигнуто разделение компонентов. Таким образом, увеличивается путь движения пробы в колонке (колонка как бы удлиняется), что повышает

эффективность процесса разделения. Поскольку при движения пробы в колонке наряду с разделением компонентов происходит расширение пиков, обусловленное межфазным массообменом и продольным перемешиванием, для удержания пробы в колонке в течение определенного количества циклов необходимо от цикла к циклу уменьшать продолжительность стадий движения фаз.

Эксперименты проводили на четырехколоночной установке с использованием образцов, состоящих из кофеина, кумарина и аспирина. В качестве двухфазной системы растворителей использовали гексан – метанол – этилацетат – воду в соотношении 1:1:1:1. Сопоставление эксперимента и теории, показало хорошее согласие между ними.

[1] Костанян А.Е., Ерастов А.А. Шишилов О.Н. Разделение жидких смесей методом динамической противоточно-циклической экстракции// Журн. Химическая технология 2014. Т. 4.

СИНТЕЗ «ЧЕРНИЛ» НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРЕБРА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Ёров Х.Э., Григорьева А.В., Сидоров А.В., Гудилин Е.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, кафедра наноматериалов

В настоящее время химия наноматериалов оказывает большое влияние на развитие науки. В частности, актуальны исследования, направленные на изучение функциональных свойств наночастиц серебра, в том числе увеличение эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света молекулами, находящимися вблизи поверхности наночастиц серебра, в сотни тысяч раз, а также создание «чернил» с наночастицами серебра, используемых в дальнейшем в струйной микропечати. Создание планарных структур с помощью струйной микропечати достигается за счет образования упорядоченного массива частиц. Такие массивы могут выступать в роли «горячих точек» при печати ГКР-подложек.

Целью данной работы является разработка подходов по получению «чернил» на основе коллоидных растворов серебра для их дальнейшей микропечати и использовании в спектроскопии ГКР.

Синтез наночастиц серебра для микропечати обычно проводится в смешанных растворителях. Контролируя размер частиц и пропорции растворителей, можно получать «чернила» с различными характеристиками. Анизотропные наночастицы серебра в форме нанопластинок получали двухстадийным методом. На первой стадии проводили восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии цитрата натрия с образованием наночастиц – затравок. На второй стадии к смеси растворов AgNO_3 , цитрата натрия, ПВП добавляли аликвоту затравок определенного объема (160, 480, 640, 960, 2560 мкл) и необходимое количество аскорбиновой кислоты. В качестве растворителей были использованы системы «вода-этиленгликоль» и «вода-глицерин». Коллоидные растворы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, спектры поглощения света в видимой области, метод динамического светорассеяния, вискозиметрия.

Показано, что с увеличением объема добавляемой затравки уменьшается средний размер частиц и увеличивается доля анизотропных частиц. Показано, что вязкость коллоидных растворов мало зависит от размера частиц в растворе. Большой вклад в изменение вязкости вносит именно выбор растворителя. Предложенная методика позволяет варьировать в широких пределах реологические и оптические свойства «чернил».

МАГНИТНО-СТРУКТУРНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ Gd С МОСТИКОВЫМ КИСЛОРОДОМ

Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.

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

На основании как собственных, так и литературных экспериментальных данных для 34-х комплексов гадолиния с остовом $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$ построена зависимость между величиной энергии магнитного обменного взаимодействия $J_{\text{Gd-Gd}'}$ и расстоянием между атомами гадолиния в биядерной структуре $\text{D}_{\text{Gd}\dots\text{Gd}'}$ (см. рис 1). Характер установленной зависимости подобен кривой Бете-Слейтера. Полученная корреляция указывает на возможность с некоторой вероятностью предсказывать характер взаимодействия в комплексах Gd, построенных из биядерных фрагментов с остовом $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$ в зависимости от единственного параметра, а именно, расстояния $\text{D}_{\text{Gd}\dots\text{Gd}'}$. Правомерность данной корреляции была протестирована на примере полученных нами четырех биядерных комплексов гадолиния.

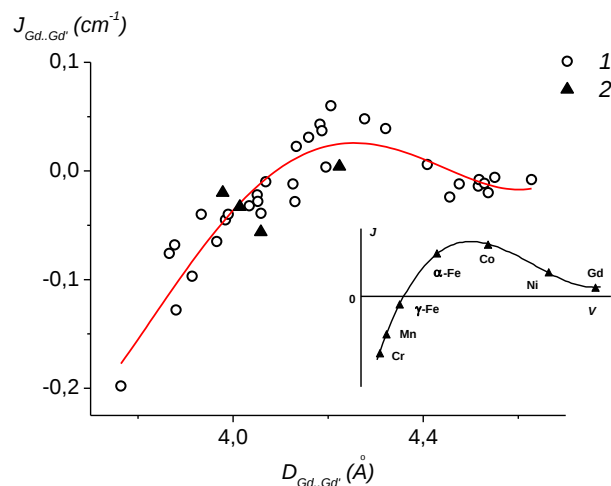


Рис. 1. Зависимость обменного интеграла ($J_{\text{Gd-Gd}'}$) от расстояния между атомами Gd в биядерной структуре ($\text{D}_{\text{Gd}\dots\text{Gd}'}$) с $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$ -ядром. Литературные данные (1) и эксперимент (2).

На вставке кривая Бете-Слейтера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (13-03-12428, 14-03-00463), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (НШ-1712.2014.3, СП-6585.2013.5) и Российской академии наук.

[1] Коротеев П. С., Ефимов Н. Н., Доброхотова Ж. В. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. N 8. С.1768-1771.

РЕАКЦИЯ КРОСС-КОНДЕНСАЦИИ БИООКСИГЕНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

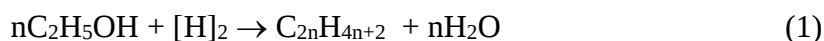
Жарова П.А.¹, Чистяков А.В.¹, Губанов М.А.¹, Цодиков М.В.¹, Гехман А.Е.², Моисеев И.И.^{1,2}

¹Институт Нефтехимического Синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук ИНХС РАН

²Институт Общей и Неорганической Химии им. Курнакова ИОНХ РАН

zharova@ips.ac.ru

Ранее в ИНХС РАН совместно с ИОНХ РАН была разработана каталитическая реакция превращения спиртов в углеводороды бензиновой и дизельных фракций (1) и получила название восстановительной дегидратацией спиртов [1]. Эта реакция протекает в инертной атмосфере. Водород, необходимый для образования алканов, формируется непосредственно в ходе катализа за счет параллельных реакций разложения субстрата.



В настоящей работе приведены результаты по новой реакции гетерогенно-каталитической кросс-конденсации углеродного остова этанола с остовом других спиртов, ацетона и глицерина, существенно расширяющей возможности получения углеводородных компонентов топлив и базовых продуктов нефтехимии.

На рис. 1 показаны выходы углеводородов C₄-C₉, полученных в ходе кросс-конденсации углеродного остова этанола с пропанолом, ацетоном и глицерином в сравнении с превращением одного этанола в присутствии промышленного Pt-Re/Al₂O₃ катализатора. В составе продуктов реакции преобладают олефины широкой фракции. Добавка к исходному этанолу сореагентов увеличивает суммарный выход углеводородных компонентов бензиновой фракции.

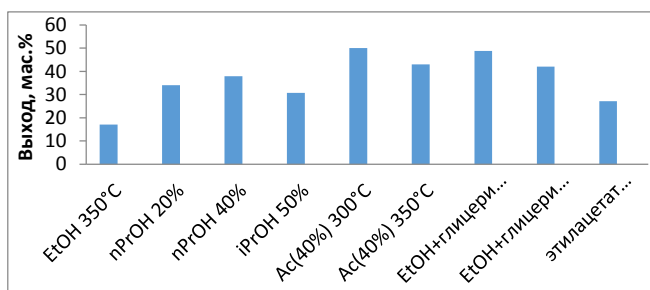
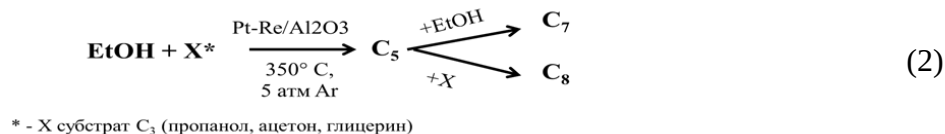


Рис. 1. Выход углеводородов C₄+ из этанола и его смесей с различными биооксигенатами в присутствии Pt-Re/Al₂O₃ катализатора

В таблице 1 представлены значения отношения выхода первичных продуктов кросс-конденсации, полученных конверсией этанола с различными сореагентами (согласно реакции 2), в сравнении с полученными конверсией этанола.



Из таблицы 1 видно, что, если этанол преимущественно превращается в алканы с четным числом углеродных атомов, то в результате вовлечения в реакции кросс-конденсации углеродного скелета сореагентов, содержащих 3 атома углерода в своем скелете, существенно повышается выход алканов с нечетным числом углеродных атомов.

Таблица 1. Отношение выхода первичных продуктов кросс-конденсации, полученных конверсией этанола с различными сореагентами, в сравнении с полученными конверсией этанола.

	C5/C5 EtOH	C7/C7 EtOH	C8/C8 EtOH
EtOH+nPrOH 20%	430	8	8
EtOH+nPrOH 40%	697	94	12
EtOH+iPrOH	141	35	2
EtOH+Ac 300°	1166	429	43
EtOH+Ac 350°	740	283	28
EtOH+глицерин Ar	616	177	21
EtOH+глицерин H ₂	500	35	13

Рассматриваемая реакция является перспективной для прямой конверсии ферментативных смесей, состоящих из алифатических спиртов C₂-C₅, ацетона и диэтилового эфира, либо для переработки глицерина, образующегося в результате перэтерификации растительных масел и содержащий значительное количество перэтерифицирующего агента (метанол, этанол).

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034, 14-03-31758), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3.

[1] Tsodikov M.V., Yandieva F.A., Kugel V.Ya., Chistyakov A.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I. Reductive Dehydration of Ethanol: a New Route Towards Alkanes // Catal. Let. 2008. V. 121. № 3-4. P. 199.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Зорина-Тихонова Е.Н., Гоголева Н.В., Кискин М.А., Ефимов Н.Н.

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

kamphor@mail.ru

Для кобальта(II) и никеля(II) известны гетероядерные соединения полимерного строения с анионами малоновой кислоты и атомами щелочных металлов [1,2]. Во всех комплексах с s-металлами атом переходного элемента имеет октаэдрическое окружение, четыре позиции в экваториальном положении которого занимают атомы кислорода двух малонат-анионов, формирующих два шестичленных хелатных цикла – бисхелатный фрагмент, а в аксиальном положении могут находиться как молекулы воды, так и мостиковые атомы кислорода дианионов кислоты. Все такие структуры дополнительно стабилизируются образованием водородных связей.

В результате взаимодействия ацетата никеля(II) с 1,1-циклопропандикарбоксилатом калия K_2CPDC (условное обозначение продукта взаимодействия гидроксида калия и 1,1-циклопропандикарбоновой кислоты) было получено соединение слоистого строения $\{[K_6Ni_3(CPDC)_6(H_2O)_{14}] \cdot 4H_2O\}_n$ (**1**), в основе которого лежат образованные дианионами кислоты бисхелатные фрагменты с атомами никеля(II), что характерно для малонатных систем (рис.1.а).

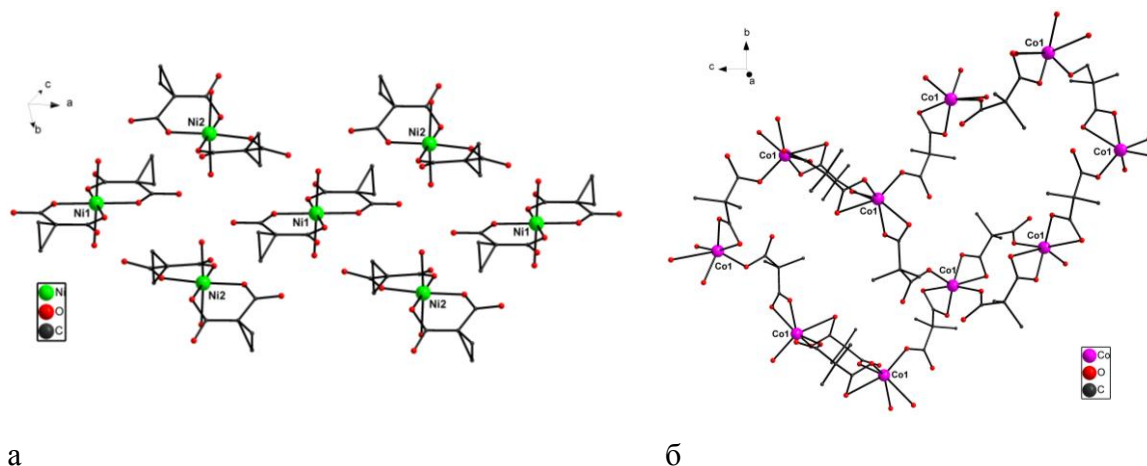


Рис.1 – Бисхелатные фрагменты, сформированные 1,1-циклопропандикарбоновой кислотой (а); фрагмент цепочки из атомов кобальта(II) (б)

Взаимодействием ацетата или пивалата кобальта(II) с диметилмалонатом щелочного металла M^I_2DMM (где $M^I = Li, Na, K$ или Cs , а M^I_2DMM – условное обозначение продукта взаимодействия гидроксида соответствующего щелочного металла и диметилмалоновой кислоты) был получен ряд комплексов полимерного строения с анионами диметилмалоновой кислоты и щелочными металлами (Li-Cs). В диметилмалонатных соединениях кобальта(II) с атомами лития $[Li_2Co(H_2O)_4(DMM)_2]_n$ (2), натрия $\{[Na_4Co_2(H_2O)_2(DMM)_4] \cdot H_2O\}_n$ (3) и цезия $\{[Cs_2CoDMM_2(H_2O)_4] \cdot H_2O\}_n$ (4) наблюдается образование дианионами кислоты шестичленных хелатных циклов с атомами щелочных, а не переходных металлов, что не характерно для полимерных малонатных соединений. А в случае комплекса кобальта(II)-калия $\{[K_2Co(H_2O)_2(DMM)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (5) формирование таких циклов не происходит вовсе.

Для соединений 2 и 5 проведены магнетохимические исследования, которые показали наличие обменных взаимодействий антиферромагнитного характера.

- [1] L. Ye, B. Li, G.-D. Yang, L.-X. Wu. Disodium diaquabis(malonato- κ^2O,O')cobalt(II) monohydrate. // Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online. – 2007. – V.63. – P.m146 – 147.
- [2] X. Xiao, W. Xu, Y. Li, B. Zhang, D. Zhu. Dipotassium diaquabis(malonato- κ^2O,O')nickelate(II) dehydrate. // Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep. Online. – 2004.–V.60.–P.m48-49.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31580), Президиума РАН и Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-2917.2014.3 и НШ-4773.2014.3).

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Зотова А.Е.¹, Махонина Е.В.¹, Дубасова В.С.²

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

²ОАО Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий, МО, г. Электроугли

sonho@inbox.ru

В процессе циклирования, катодный материал литий-ионного аккумулятора постепенно деградирует. Поэтому, для повышения структурной устойчивости на поверхность синтезированных ранее катодных материалов на основе твердых растворов наносили нанопокртия. При выборе состава покрытий планировали не только решить проблему защиты поверхности от воздействия агрессивных факторов среды, но и повысить электронную проводимость катодного материала для улучшения его кинетических характеристик. С этой целью были проведены эксперименты по нанесению комбинированного покрытия на основе оксидов алюминия и углерода на поверхность синтезированного нами образца состава $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$.

Получение комбинированного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ проводили в среде изопропилового спирта при недостатке воды; в качестве прекурсора использовали изопропилат алюминия. Для карбонизации органических остатков, помимо обычной температурной обработки на воздухе (для формирования оксида алюминия), образцы подвергали также дополнительному отжигу в аргоне. В результате обработки образуется смешанное покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$.

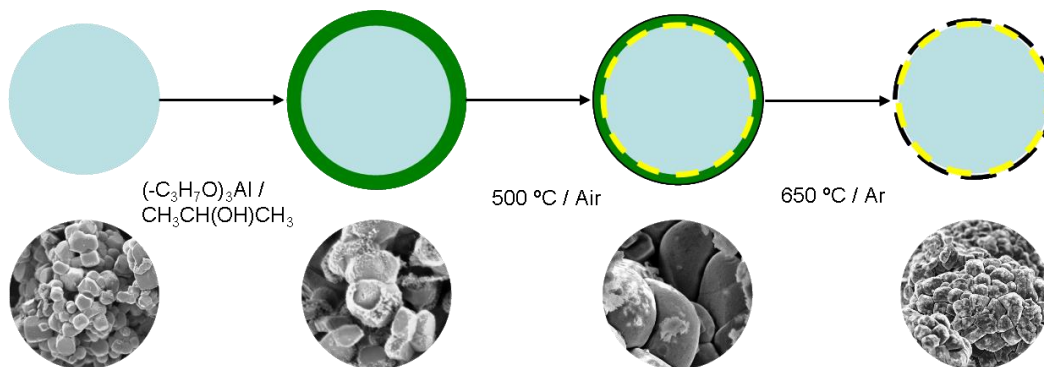


Рис.1 Схема получения комбинированного покрытия

По данным рентгенофазового анализа параметры решеток образцов с нанесенными покрытиями не изменились по сравнению с параметрами образцов без покрытия, что свидетельствует об отсутствии допирования образцов алюминием в условиях эксперимента.

Присутствие на поверхности образца атомов Al и C было подтверждено данными РФЭС.

Для синтезированных исходных образцов и для образцов с покрытием были проведены электрохимические испытания. Зависимости удельной емкости от тока разряда для испытуемых образцов представлены на рис.2

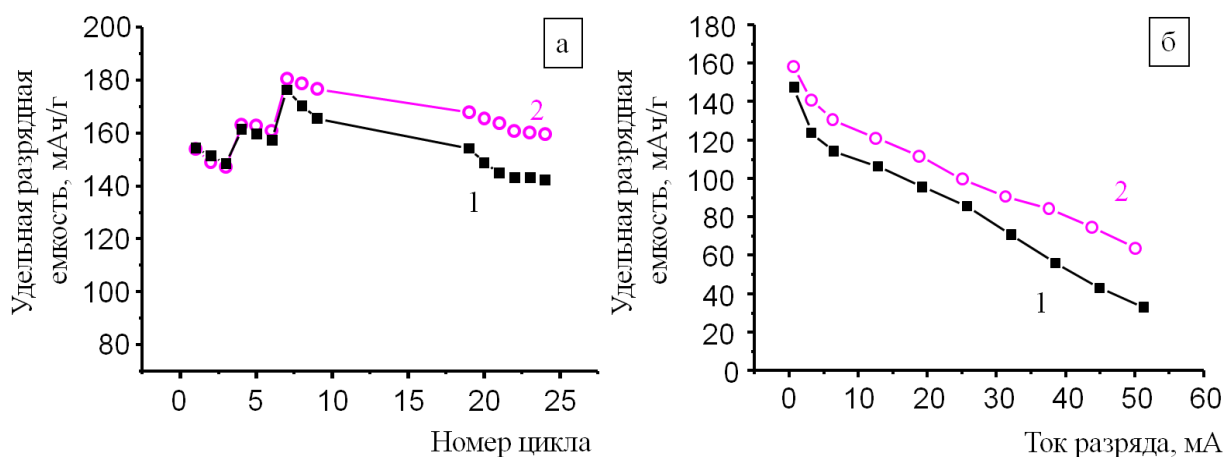


Рис.2. Сравнение зависимостей удельной разрядной емкости исходного образца $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (линия 1) и образца с нанесенным покрытием (линия 2) от номера цикла (а); от тока разряда (б).

Улучшенные электрохимические характеристики покрытого образца, по-видимому, можно объяснить именно образованием смешанного покрытия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00756-а, 14-03-00223-а).

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, ИХ ОСИДОВ И СОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР

Ишанов К.П.¹, Никитина А.В.², Хаддаж М.Х.¹

¹Лаборатория химии наноматериалов ИОНХ РАН

²Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений МГУТХТ им
М.В. Ломоносова

konstantin.ishanov@mail.ru

Наноконпозиционные материалы на сегодняшний день привлекают огромный интерес со стороны учёных и исследователей различных областей, благодаря спектру различных химических и физических свойств, в частности механических, магнитных, каталитических и пр. Наноконпозиты на основе полимерных микросфер имеют ряд преимуществ перед другими «подложками», такие, например, как подвижность композита в среде, а так же возможность проведения синтеза в неорганических растворителях.

При синтезе наноконпозитов с наилучшими характеристиками, необходимо:

- Получить максимально возможную долю наночастиц на поверхности микросфер.
- Добиться коллоидной стабильности композита
- Синтезировать наночастицы с заданным диаметром и их узким распределением по размерам
- Получить равномерное распределение наночастиц между микросферами.

В связи с этим, поиск новых подходов для синтеза композитов является актуальным.

В нашей работе на данном этапе мы синтезировали ряд композиционных материалов на основе полистирола, с нанесением на поверхность наночастиц серебра или золота. Полученные композиты имеют более равномерное, по сравнению с классическими методами, распределение наночастиц как по размерам, так и по поверхности микросфер.

При синтезе на поверхность полистирольных микросфер первоначально наносили анилин, а затем вводили прекурсор металла. Образование наночастиц связано с окислительно-восстановительной реакцией между ионом металла и анилином. Как утверждают авторы [1], ионы металлов инициируют полимеризацию анилина. При этом так же происходит образование наночастиц металлов, с параллельной стабилизацией их образующимся полианилином. На рис. 1 видно, что композит полученный таким образом

имел более равномерное, чем ранее полученным, распределение частиц на микросферах. Размер частиц составил примерно 10 – 40 нм. Большого покрытия микросфер можно достичь путём увеличения концентрации прекурсора металла.

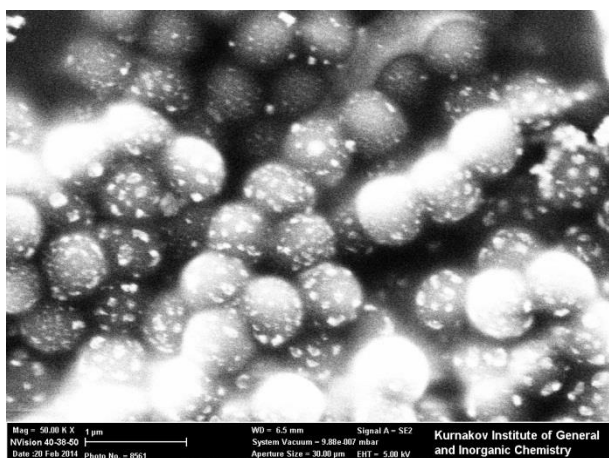


Рис. 1. Полистирольные микросферы с иммобилизованными наночастицами серебра на поверхности.

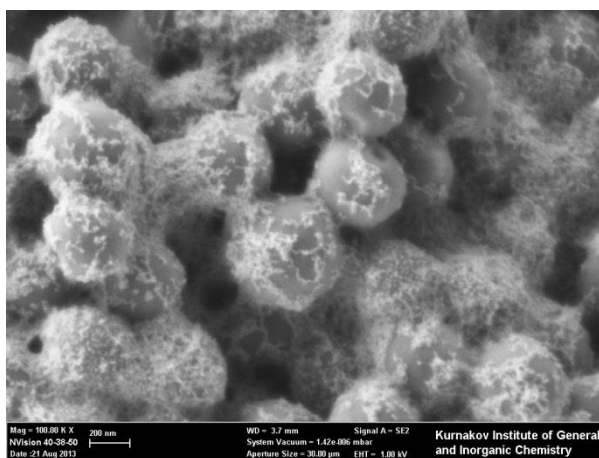


Рис. 2. Полистирольные микросферы с иммобилизованными наночастицами диоксида церия CeO_2 на поверхности.

При этом предположительно, размер частиц и равномерность их распределения зависят так же от температуры проведения синтеза, что предполагается оценить в дальнейшем экспериментально.

На рис. 2 представлен композит на основе полистирольных микросфер, с нанесёнными на их поверхность наночастицами диоксида церия. К суспензии полистирольных микросфер, с карбоксильными группами на поверхности, добавлялся золь-гель наночастиц диоксида церия. По-видимому, благодаря наличию карбоксильных групп удалось достичь плотного покрытия поверхности микросфер наночастицами CeO_2 .

В дальнейшем можно варьировать условия синтеза с целью получения более равномерного покрытия микросфер полимера наночастицами.

[1] In situ self-assembly synthesis of gold nanoparticle arrays in polystyrene microspheres and their surface plasmon resonance; Jian Gong & Xihong Zu & Wei Mu & Yulin Deng; Published online: 28 February 2012; Springer-Verlag 2012.

ФТОРБЕНЗОАТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Калякина А.С.¹

¹Лаборатория химии координационных соединений кафедры неорганической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

a.s.kalyakina@gmail.com

Особый интерес в настоящее время вызывают координационные соединения (КС) лантанидов, способные люминесцировать в видимом (Eu, Tb) и инфракрасном (ИК) (Nd, Yb, Er) диапазонах [1]. Несмотря на достигнутые положительные результаты в области люминесценции КС лантанидов в видимом диапазоне, интенсивность люминесценции КС лантанидов в ИК диапазоне остается очень мала. Основной причиной этого является низкая энергия такого излучения, которое эффективно гасится через высокочастотные колебания таких связей, как О-Н и С-Н. Для того чтобы избежать тушения ИК люминесценции комплексов лантанидов, в данной работе предлагается использовать в качестве лигандов анионы фторированных производных бензойной кислоты (рис. 1), в которых введение заместителей позволяет с одной стороны понизить триплетный уровень лиганда, тем самым облегчив процесс переноса энергии, а с другой стороны, избежать гашения люминесценции благодаря снижению вероятности ее тушения через колебания связей.

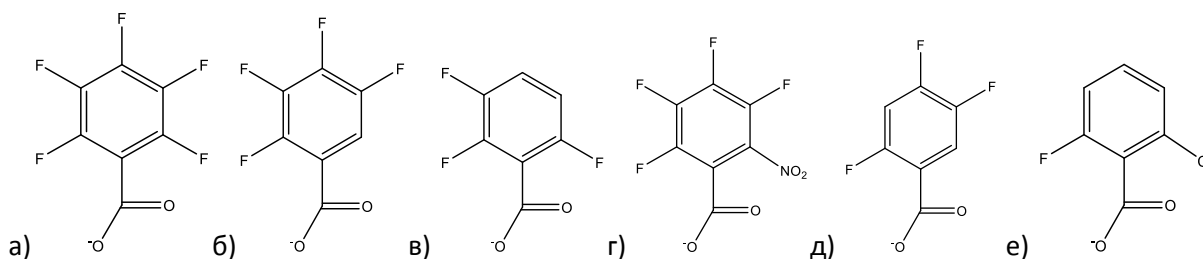


Рис. 1. Лиганды - анионы ароматических карбоновых кислот:

- а) пентафторбензойной (pfb)⁻ б) 2,3,4,5-тетрафторбензойной (vfb)⁻
в) 2,3,6-трифторбензойной (2,3,6-tfb)⁻ г) 2,3,4,5-тетрафтор-6-нитробензойной (6-nvfb)
д) 2,4,5-трифторбензойной (2,4,5-tfb) е) 2-хлор-6-фторбензойной

Было синтезировано и охарактеризовано более 45 новых координационных соединений лантанидов состава $\text{Ln}_2(\text{carb})_6(\text{H}_2\text{O})_x$, где carb- – анионы производных бензойных кислот с различным количеством и положениями заместителей в бензольном кольце (Рис. 1), а $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$. Особое внимание при изучении состава и строения полученных комплексов было уделено ^1H и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Так, было показано, что наличие парамагнитных ядер приводит к уширению или сдвигу сигналов протонов в спектре. Несмотря на существенное влияние парамагнитного иона на положение сигналов ядер водорода, их в большинстве случаев удается идентифицировать из-за большого расстояния между парамагнитным ядром и водородом. На основе полученных данных удалось оценить влияние каждого из парамагнитных ядер исследуемых лантанидов на сдвиг сигналов протонов.

Исследование фотофизических свойств полученных соединений показало, что в случае $\text{carb}^- = (6\text{-nvfb})^-$ сенсibilизации люминесценции не происходит. Это, по всей видимости, связано с заметным уменьшением значения триплетного уровня, что не позволяет сенсibilизировать люминесценцию в видимой области электромагнитного излучения, а наличие близкорасположенной к иону лантанида нитрогруппы с высокочастотными колебаниями связей приводит к гашению ИК люминесценции. В то же время $\text{carb}^- = (\text{pfb})^-$, $(\text{vfb})^-$, $(2,3,6\text{-tfb})^-$ способны сенсibilизировать люминесценцию как европия и тербия, излучающих в видимом диапазоне, так и неодима, эрбия и иттербия, излучающих в ближнем ИК диапазоне. Кроме того показано, что введение дополнительных галоген-заместителей значительно повышает растворимость получаемых координационных соединений, что открывает большое число применений в виде тонкопленочных материалов.

[1] S.V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 189–227

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Fe}_{1-x}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Кирдянкин Д.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г.

Лаборатория Магнитных материалов ИОНХ РАН

kird.den@rambler.ru

Данная работа посвящена изучению поведения магнитных характеристик в зависимости от введенного немагнитного иона в твердых растворах халькогенидных шпинелей. Последовательное изменение магнитного упорядочения от ферромагнетизма (FeCr_2S_4) до геликоидального антиферромагнетизма ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$) происходит затрагивая различные механизмы, следовательно может послужить отправной точкой в понимании процессов намагничивания шпинелей.

Измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости измеряли на магнетометре PPMS-9 в широком интервале температур (2-300 K) и полей (100-50000 Э). В ходе которых были установлены температуры магнитных переходов (T_N , T_C , T_f) и их изменение в зависимости от состава, а так же параметры магнитных взаимодействий, такие как магнитный момент насыщения твердого раствора μ_s , парамагнитный эффективный момент $\mu_{\text{эфф}}$, парамагнитная температура Кюри Θ и пр. Были проведены изучения поведения магнитного момента насыщения в зависимости от состава твердого раствора, на основании которого была предложена модель внутренних взаимодействий на основе угловых конформаций магнитных спинов ионов, а так же изучалась парамагнитная область данных твердых растворов. Особенностью данной работы так же являются уникальные эксперименты на PPMS-9, выполненные в переменном магнитном поле, что позволило заметить такие легко разрушаемые эффекты как спиновое стекло и проследить влияние частоты измерения на температуру замораживания магнитных кластеров спинового стекла.

Магнитная фазовая диаграмма данных твердых растворов показывает наличие областей с состоянием спинового стекла, ферромагнетика, антиферромагнетика и парамагнетика (Рис. 1). Критическая концентрация ферромагнетика в твердом растворе по данным метода Белова-Аррота составляет 53%, что ниже теоретического порога протекания 68%. Однако известны случаи смещения порога при некоторых кристаллографических и магнитных особенностях соединений, которые имеют место при резком отличие параметров решетки.

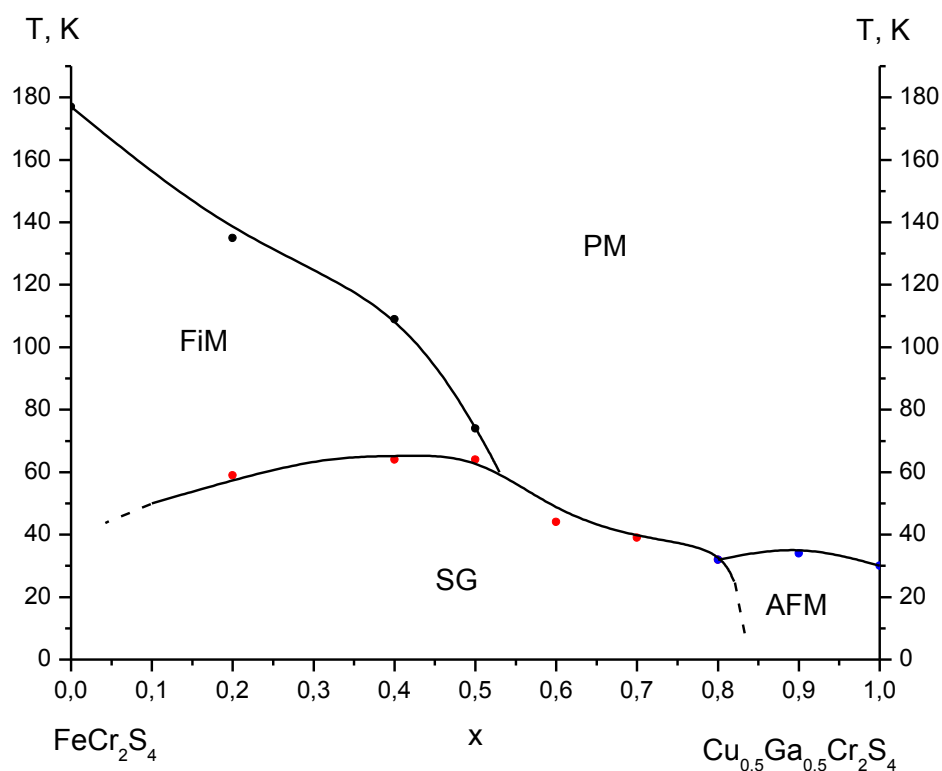


Рис.1 Магнитная фазовая диаграмма твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Ферримагнетик FeCr_2S_4 замещается на антиферромагнитный $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, снижая общий магнитный момент твердых растворов, но зависимость магнитного момента насыщения от концентрации введенного немагнитного иона не линейная. В исследовании предложена модель, в которой магнитный момент был отклонен на некоторый угол к оси легкого намагничивания при неравномерном замещении немагнитными ионами ближайших магнитных соседей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Президента Российской Федерации (МК-2315.2013.3).

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ УГЛЕРОД-КИСЛОРОД

Клюкин И.Н., Жданов А.П.

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

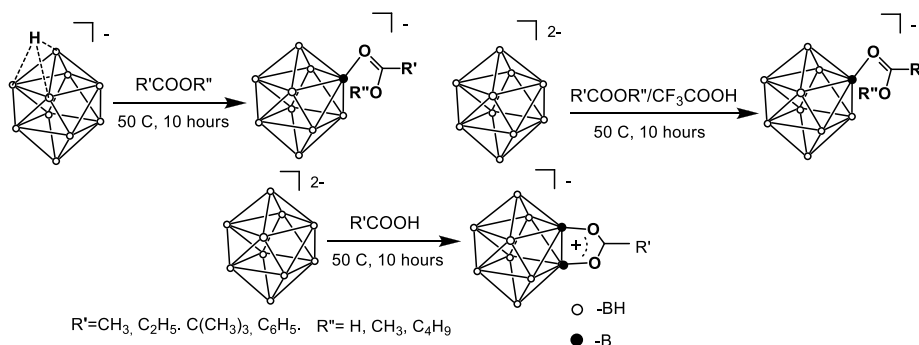
klukinil@gmail.com

Одной из наиболее актуальных задач химии высших бороводородных анионов является разработка новых методов их направленной функционализации. В связи с этим производные *клозо*-боратов со связями бор-кислород могут рассматриваться как перспективные объекты исследований, что связано, во-первых, с разнообразием селективных процессов получения подобных соединений, а, во-вторых, с возможностями дальнейшей модификации введенных *экзо*-полиэдрических заместителей.

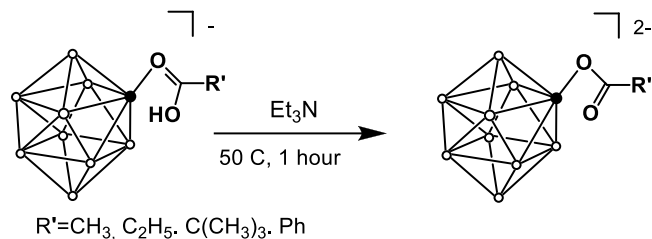
В ряде работ было изучено взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами [1-3], а также показана зависимость строения образующихся замещенных производных от условий синтеза.

Данная работа посвящена созданию новых методов синтеза производных *клозо*-декаборатных анионов с *экзо*-полиэдрическими связями В-О на основе реакции анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с производными карбоновых кислот.

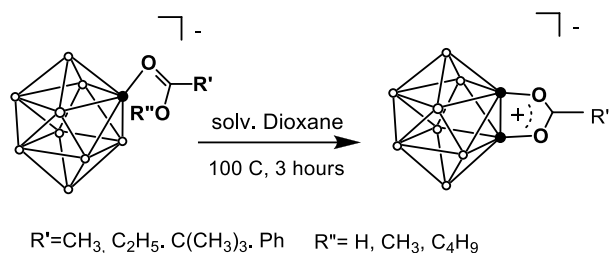
Установлено, что при взаимодействии карбоновых кислот и их сложных эфиров с анионом $[B_{10}H_{11}]^{-}$ образуются производные вида $[2-B_{10}H_9OC(OR'')R']^{-}$ ($R' = \text{Me, Et, } ^t\text{Bu, Ph; } R'' = \text{H, Et, } ^n\text{Bu}$). Аналогичная реакция протекает между сложными эфирами и анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии кислот Бренстеда, а в случае свободных карбоновых кислот образуются 2,6-дизамещенные производные:



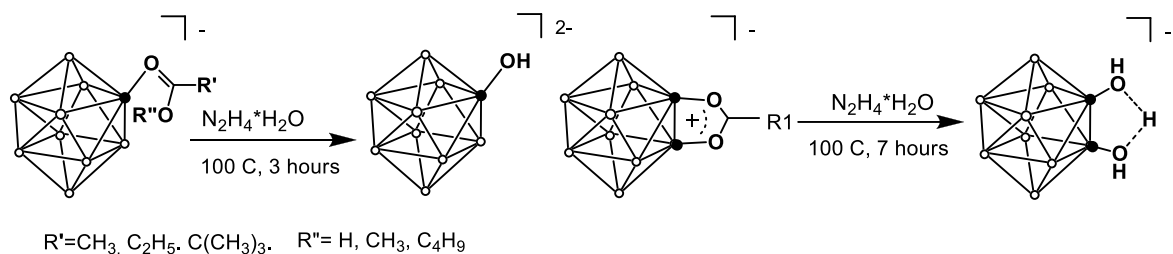
Стоит отметить, что полученные производные карбоновых кислот $[2-B_{10}H_9OC(OH)R']^-$ обладают заметными кислотными свойствами и в присутствии оснований переходят в соответствующие ацетатные производные:



Для дальнейшей модификации полученных производных с ацильными заместителями были использованы два метода. Так, при нагревании анионов $[2-B_{10}H_9OC(OR'')R']^-$ при температурах выше 100 °C образуются 2,6-дизамещенные производные:



Следующий подход основан на восстановительном гидролизе замещенных *клозо*-декаборатов $[2-B_{10}H_9OC(OR'')R']^-$ и $[2,6-B_{10}H_8O_2CR']^-$, в результате которого могут быть получены соответствующие гидроксипроизводные:



Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 14-03-00864 и № 13-03-90459

Укр_ф_а

- [1] Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А., и др. // Журн. неорган. Химии. 2005, 50, (1), 33–38.
- [2] Ключкин И.Н., Жданов А.П., Разгоняева Г.А., и др. // Журн. неорган. Химии. 2013, 58, (12), 1-5.
- [3] Сафронова Е.Ф, Авдеева В.В. ,Полякова И.Н., и др. // Докл. АН, 2013, 453, № 1, 50–54.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ СУБСТРАТЫ

Константинов Г.И.¹, Чистяков А.В.¹, Курдюмов С.С.¹, Передерий М.А.¹, Цодиков М.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

konstantinov@ips.ac.ru

В последнее время внимание исследователей все больше обращается на возможность применения различных физических методов, в том числе сверхвысокочастотного излучения для улучшения или достижения новых оригинальных свойств веществ или параметров химических процессов. В частности, под воздействием СВЧ излучения проводится регенерация катализаторов, уменьшение вязкости тяжелых нефтей, извлечение углеводородов из нефтяных песков и др.

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей превращения тяжелых нефтяных продуктов (гудрон, пек, деасфальтизат) в смеси с углеродным сорбентом, а также термодинамически устойчивого соединения как метана в водородсодержащий газ при воздействии СВЧ – энергии.

Используемые сорбенты обладают высоким коэффициентом поглощения СВЧ энергии, при этом их значение тангенса угла диэлектрических потерь на несколько порядков превышает этот показатель при облучении многих других органических субстратов, что обеспечивает стимулирование образования нестационарных пробоев в порах сорбентов, выступающих в роли псевдоконденсаторов, приводящих к образованию плазмы.

При проведении сравнительных экспериментов по изучению влияния СВЧ-воздействия и традиционного конвективного нагрева на конверсию гудрона было установлено, что при СВЧ- воздействии динамика процесса нагрева образца протекает значительно интенсивнее. Конверсия гудрона при СВЧ- стимулировании существенно выше, чем при использовании традиционного конвективного нагрева (~99% против ~60%), а также при применении СВЧ- облучения в процессе выделяется большее количество водорода.

При проведении серии последовательных опытов по переработке пека (нефтепродукты с $T_{\text{кип}} > 550 \text{ C}$) при воздействии электромагнитного поля была установлена возможность получения водородсодержащего газа. Так же была установлена возможность концентрирования металлов, содержащихся в исходном пеке, на УС. По окончании опытов

концентрация металлов увеличивается на порядок по сравнению с их содержанием в исходном сырье (пек).

В ходе сравнительных опытов по изучению влияния СВЧ- энергии и традиционного конвективного нагрева на конверсию пека было установлено, что в условиях конвективного нагрева образуется только жидкий продукт, аналогичный по составу исходному пеку. В условиях СВЧ- стимулирования удалось достигнуть выхода дополнительного количества водорода и легких углеводородов C_1 - C_5 .

С целью подтверждения возможности переработки тяжелых нефтяных остатков во фракции легких углеводородов и водород была проведена серия опытов по разложению индивидуальных углеводородов, представляющие собой различные классы соединений. На основе полученных результатов было продемонстрировано, что для широкого ряда модельных соединений при воздействии на них СВЧ- излучения действительно преобладает крекинг С-Н связи, что обуславливает повышенный выход водорода, в сравнении с традиционным конвективным нагревом, где доминирует крекинг С-С связи.

Также в рамках работы по изучению влияния СВЧ- излучения на превращение органических субстратов различного класса была проведена серия опытов по превращению метана. Было установлено, что конверсия метана увеличивается со степенью его разбавления инертным газом, Ar, и наиболее оптимальным соотношением является $CH_4 : Ar = 50\%об. : 50\%об.$

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ГАЗАМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SnO_2 , ЛЕГИРОВАННОГО Nb.

Кривецкий В.В., Кисляков И.В.

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

vkrivetsky@inorg.chem.msu.ru

Нанокристаллический SnO_2 синтезирован по золь-гель методике путем осаждения золя $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора SnCl_4 добавлением по каплям $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ с последующей сушкой при 100°C до образования $\beta\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и отжигом при 700°C . Модифицирование Nb осуществлялось методом пропитки геля $\beta\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ водным раствором оксалониобиевой кислоты с последующим отжигом при 700°C .

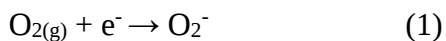
Данные РФА показали наличие единственной кристаллической фазы в составе полученных материалов – SnO_2 со структурой рутила. При этом введение модификатора сопровождается уменьшением ОКР, размеры которой соответствуют размерам кристаллического зерна по данным ТЭМ. Размеры ОКР оценивались из данных РФА по формуле Дебая-Шерера. Уменьшение размера кристаллитов в случае $\text{SnO}_2\text{-Nb}$ сопровождается увеличением удельной площади поверхности материалов, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 1)

Таблица 1. Параметры синтезированных материалов

Образец	ОКР, нм	S_A , $\text{м}^2/\text{г}$
SnO_2	18,1	3
$\text{SnO}_2\text{-Nb}$	9,0	11

Модифицирование Nb приводит к увеличению электропроводности материалов за счет формирования донорных энергетических уровней в зоне проводимости полупроводника в результате образования дополнительных кислородных вакансий [1,2].

Наличие дополнительной электронной плотности в зоне проводимости полупроводника определяет повышенную Red/Ox активность материала в результате адсорбции на поверхности дополнительных частиц O_2^- и O^- :



Данный эффект наблюдается в спектрах термoprogramмируемого восстановления материалов водородом (Рис. 1) в виде плеча поглощения водорода в области низких температур (до 400 С). Наличие дополнительных хемосорбированных форм кислорода на поверхности зерен материалов определяет повышенную сенсорную чувствительность по отношению к газу-восстановителю CO (Рис. 2)

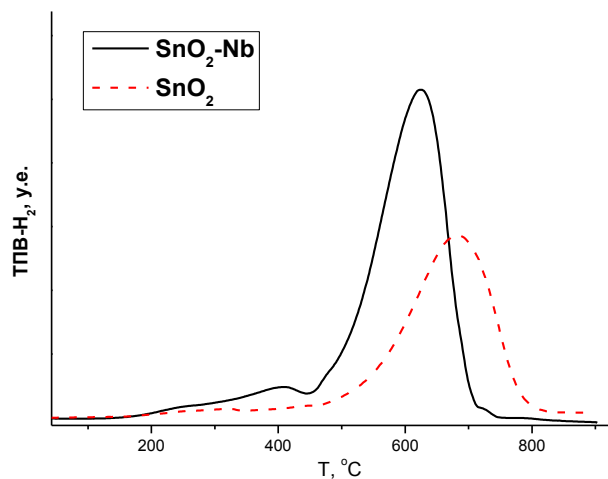


Рис. 1 Спектры ТПВ-Н₂ для синтезированных образцов.

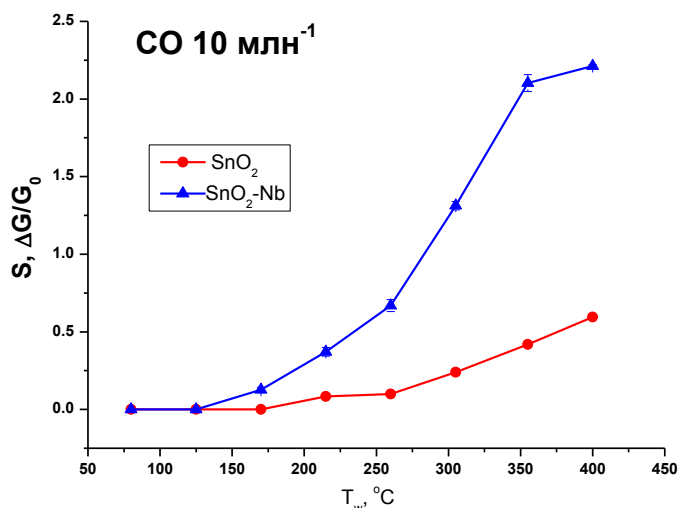


Рис. 2 Температурная зависимость величины сенсорного отклика материалов по отношению к CO млн⁻¹.

- [1] N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, Electrical and mechanical properties of SnO₂:Nb films for touch screens, Vacuum 66 (2002) 365–371
- [2] S. Nakao, N. Yamada, Y. Hirose, T. Hasegawa, Enhanced Carrier Generation in Nb-Doped SnO₂ Thin Films Grown on Strain-Inducing Substrates, Applied Physics Express 5 (2012) 061201

СОЗДАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЙ/МЕДЬ В ВИДЕ МИКРО- И НАНО- ИГОЛОК, ОБЛАДАЮЩАЯ ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Кривопалова Е.В.^{1,2}, Аникин С.А.¹

¹РХТУ им Д.И.Менделеева, Москва, Россия

²ЦАГИ им Н.Е.Жуковского, Жуковский, Россия

shashlova08@mail.ru

В работе [1] показано, что силанизированный оксид на поверхности меди, созданный с помощью химического окисления, может достичь эффективного отталкивания переохлажденных капель воды. В работе [2] разработан способ изготовления нано- и микро-иголок в виде гидроксида меди на медной фольге. Пленку из гидроксида меди подвергают взаимодействию с н-додекантиолом, для того чтобы сформировать супергидрофобную поверхность. С помощью замены медной фольги на медную проволоку изготавливают супергидрофобное субмикроволоконо, подобное ножкам водомерки [3]. Ножки этого насекомого никогда не смачиваются водой. Они покрыты множеством тончайших волосков, кончик каждого из которых слишком мал, чтобы создать достаточную площадь поверхности для оседания капельки воды.

В данной работе выполняется исследование по созданию развитой структурированной поверхности на сплаве алюминий/медь в виде микро- и нано-иголок для последующего нанесения гидрофобизирующего слоя. Ключевым этапом является наноструктурирование поверхности алюминиевой бронзы с помощью химического окисления составом $\text{NaClO}_2/\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$.

[1] Miljkovic N, Enright R, Lopez K. Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces.// Nano Lett. – 2013. V.13. –P. 179–187.

[2] Wu X., Shi G. Production and characterization of stable superhydrophobic surfaces based on copper hydroxide nanoneedles mimicking the legs of water striders // J. Phys. Chem. – 2006. – V.110. –P. 11247-11252.

[3] Gao, X. F., Jiang, L.// Nature -2004, -V.432, -No 36.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{GdVO}_4\text{-GdPO}_4$

Крицкая А.П.

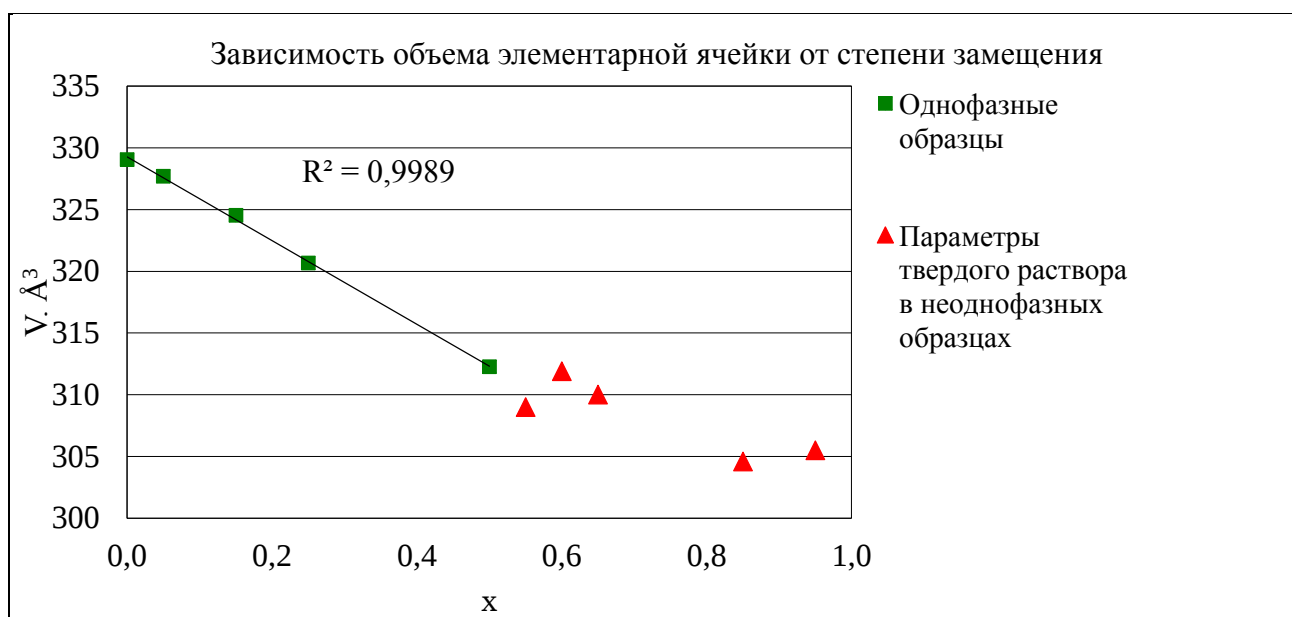
Лаборатория Термического Анализа и Калориметрии ИОНХ РАН

4iteleport@gmail.com

Замещенные по катиону и аниону ванадаты и фосфаты редкоземельных элементов перспективны в широком спектре разнообразных практических применений. Среди них использование для утилизации радиоактивных отходов, люминофоры и их матрицы, керамические матричные композиты. [1,2] Однако для этих объектов характерны структурные типы монацита и ксенотима, которые, несмотря на свою родственную природу, значительно усложняют предсказание образования твердых растворов с той или иной степенью замещения. Поэтому построение фрагментов фазовых диаграмм для таких систем, особенно на основании расчета – это очень важная не только в фундаментальном, но и в практическом отношении задача, требующая, тем не менее, большого количества систематических единообразных исследований. [3]

При помощи твердофазного метода были синтезированы образцы, состав которых отвечает формуле $\text{Gd}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{1-x}$ ($x=0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,85; 0,95; 1$). Фазовый состав подтверждали методом РФА. Были получены твердые растворы с максимальным содержанием фосфата 50 мол.%, при дальнейшем увеличении содержания образцы неоднородны и состоят из фосфата гадолиния и твердого раствора на основе ванадата гадолиния.

Параметры элементарных ячеек однофазных образцов изменяются линейно в соответствии с законом Vegarda. При переходе к неоднородным образцам постоянство значений кристаллографических параметров, характерное для твердых растворов в двухфазной области и соответствующее максимальной степени замещения, не наблюдалось. Проведен эксперимент по синтезу образца твердых раствором с большим содержанием фосфата ($x=0,55$), используя для этого золь-гель метод. В результате однофазного образца получить не удалось. По-видимому, нам удалось найти границы существования твердых растворов на основе GdVO_4 .



Литература.

- [1] Boatner L. A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime // Rev. Mineral. Geochem. 2002. Vol. 48. №1. P. 97-121.
- [2] Davis J.B., Marshall D.B., Morgan P.E.D. Monazite-containing oxide/oxide composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2000 Vol. 20 №5. P.583–587.
- [3] Mogilevsky P. On the miscibility gap in monazite–xenotime systems // Phys. Chem. Miner. 2007. Vol. 34. №3. P. 201-214

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА СО СВЯЗЬЮ В-S

Кубасов А.С.^{1,2}, Матвеев Е.Ю.^{1,2}

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

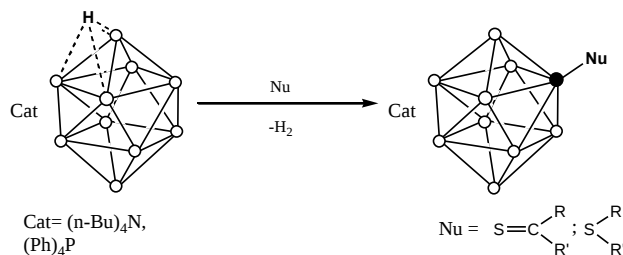
² Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

fobosax@mail.ru

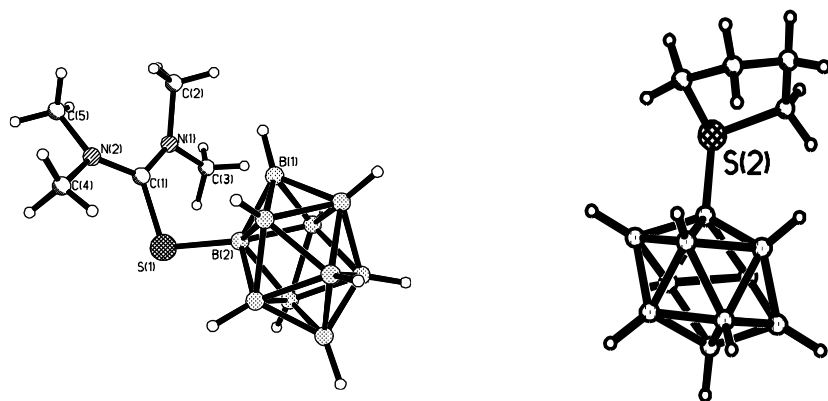
Возможности нейтронозахватной терапии злокачественных новообразований (НЗТ) активно изучаются уже более полувека. При этом клинические исследования касаются, почти исключительно, НЗТ с использованием соединений ^{10}B (БНЗТ).[1] В настоящее время наибольшие успехи в клинической практике получены при использовании производных кластерных соединений бора.[2] Это связано с высоким массовым содержанием бора в полученных соединениях, нетоксичностью *клозо*-боратных анионов и разнообразием методов их модификации.

Цель данной работы: разработка методов получения производных *клозо*-декаборатного аниона со связью бор-сера.

Для достижения поставленной цели нами были изучены реакции взаимодействия аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$ с тиоэфирами, тиоамидами, тиомочевинами и изотиоцианатами. В ходе исследований было показано, что продуктами являются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона с экваториальным расположением *экзо*-полиэдрического заместителя:



Состав и строение полученных соединений установлено на основе данных ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Строение ряда соединений установлено методом РСА.



Авторы благодарят с.н.с. к.х.н. Полякову И.Н. за проведение РСА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №14-03-31891)

[1] R.F. Barth*, M.G.H. Vicente, O.K Harling, et at. Radiation Oncology 2012, 7:146

[2] In Boron Science: New Technologies & Applications. Edited by Hosmane NS.: CRC Press; 2011:203–232.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ КЕРМЕТНЫХ МЕМБРАН NiO – Ag – Bi₂O₃

Федоров С.В.¹, Климашин А.А.¹, Кульбакин И.В.¹

¹Лаборатория Функциональной Керамики ФГБУН ИМЕТ РАН, Москва, Россия

fedorov@imet.ac.ru

В данной работе впервые получены и охарактеризованы керметные композитные материалы NiO – 30 мас.% Ag – 30-50 мас.% Bi₂O₃, обладающие высокой смешанной ионно-электронной проводимостью при 700 - 800 °С. Показано, что при температуре плавления эвтектики (710 °С) в керметных композитах происходит смачивание границ электронпроводящих зерен ионпроводящим расплавом, сопровождающееся формированием в материалах жидкоканальной зернограничной структуры (ЖЗГС) [1]. Выявлена взаимосвязь состав - микроструктура - транспортные свойства этих материалов. Для композитов NiO – 30 мас.% Ag – 30 мас.% Bi₂O₃ с ЖЗГС и NiO – 30 мас.% Ag – 40 мас.% Bi₂O₃ с ЖЗГС показано формирование связной электронпроводящей серебряной матрицы, стабильной при рабочих температурах 750 - 800 °С. Установлено, что при формировании ЖЗГС в кермете NiO – 30 мас.% Ag – 50 мас.% Bi₂O₃ с большей долей ионпроводящей жидкой фазы на основе расплава оксида висмута происходит разрыв связной электронпроводящей серебряной матрицы, сопровождающийся понижением общей проводимости материала на два порядка величины, а также понижением проницаемости по кислороду в 2-3 раза. Исследованы числа переноса и проницаемость по кислороду мембран на основе керметов NiO – 30 мас.% Ag – 30 мас.% Bi₂O₃ с ЖЗГС и NiO – 30 мас.% Ag – 40 мас.% Bi₂O₃ с ЖЗГС, показано, что процесс переноса кислорода лимитируется величиной ионной проводимости материалов.

Композит NiO – 30 мас.% Ag – 40 мас.% Bi₂O₃ с ЖЗГС показал высокую проницаемость по кислороду $4,8 \cdot 10^{-9}$ моль·см⁻¹·с⁻¹ при 750 °С, сопоставимую с известными керметными мембранными материалами, такими как (Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O₃)_{0.6} – Ag_{0.4} [2] и (Bi_{1.5}Er_{0.5}O₃)_{0.6} – Ag_{0.4} [3]. Однако, данные керметы обладают недостаточной механической устойчивостью в отличие от материалов, исследованных нами в работе. Таким образом, получены новые мембранные материалы для высокоселективного выделения кислорода из воздуха при 750 - 800 °С на основе термодинамически стабильных керметных композитов NiO – 30 мас.% Ag – 30-40 мас.% Bi₂O₃ с жидкоканальной зернограничной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 12-08-33071-мол_а_вед.

[1] Belousov V.V. Liquid channel grain boundary structures // J. Am. Ceram. Soc., 1996. V. 79. P. 1703-1706.

[2] Kim J., Lin Y.S. Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes // J. Membr. Sci., 2000. V. 167. P. 123-133.

[3] Capoen E., Steil M.S., Nowogrocki G., Malys M., Pirovano C., Löfberg A., Bordes-Richard E., Boivin J.C., Mairesse G., Vannier R.N. Oxygen permeation in bismuth-based materials. Part I: sintering and oxygen permeation fluxes // Solid State Ionics, 2006. V. 177. P. 483-488.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ CdTe/CdSe

Лазарева Е.П., Соколикова М.С., Васильев Р.Б.

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

home.ccactus@gmail.com

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

Недавно была показана возможность растворного синтеза квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия. Однако в настоящий момент подходы к формированию гетероструктур на основе наночастиц с квазидвумерной геометрией разработаны в незначительной степени.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdTe/CdSe проводили в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1 (ODE) в интервале температур от 170 до 230°C; для исследования кинетики роста проводился отбор проб. В качестве катионного прекурсора использовали ацетат кадмия, анионным прекурсором являлась смесь 0,2М растворов триоктилфосфина селенида (TOPSe) и триоктилфосфина теллурида (TOPTe), взятых в определенном мольном соотношении. Формирование наноструктур с квазидвумерной геометрией происходит при наличии ацетата кадмия в реакционной смеси [1]. Характеризация полученных образцов проводилась с помощью методов оптической спектроскопии поглощения на приборе Varian Cary 50, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA.

В ходе работы была получена серия образцов наночастиц, синтезированных при мольном соотношении [TOPTe]:[TOPSe] = 4:1; 3:2; 1:1; 2:3 и 4:1. На рис.1а представлена микрофотография нанопластин CdTe/CdSe, полученных при мольном соотношении

$[TOPTe]:[TOPSe] = 1:1$. Различная реакционная способность анионных прекурсоров приводит к формированию нанопластин CdTe на первом этапе синтеза, последующий рост гетероструктуры осуществляется за счет осаждения CdSe на боковую поверхность квазидвумерной наночастицы. За счет механических напряжений, возникающих на границе раздела нанопластины CdTe и осаждающегося слоя CdSe, наблюдается островковый рост CdSe в виде «усов». Согласно результатам оптической спектроскопии (рис.1б), в процессе формирования гетероструктуры CdTe/CdSe в спектрах поглощения сохраняется экситонная полоса в районе 500 нм, отвечающая индивидуальным квазидвумерным наночастицам CdTe. В области низких энергий появляется полоса, которую можно отнести к переходу с переносом заряда. С увеличением размера формирующихся доменов CdSe наблюдается сдвиг этой полосы в красную область, при этом интенсивность ее увеличивается примерно в 4 раза. В спектрах люминесценции всех образцов наблюдается сдвиг экситонных полос в красную область, а также их уширение.

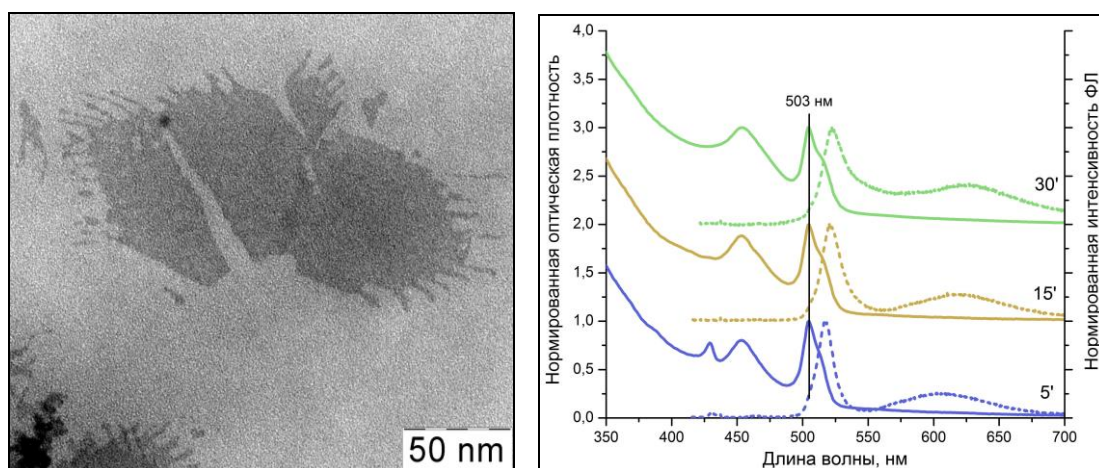


Рис.1. Образец, полученный при соотношении $[TOPTe]:[TOPSe] = 1:1$.

а) Микрофотография б) Изменение оптических свойств в процессе роста.

[1] Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thickness controlled at the atomic level// J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 16504-16505

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ УРАНОМОЛИБДАТОВ И УРАНОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Лелет М.И.

Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

maxlelet@gmail.com

Экспериментально определенные нами значения стандартных функций Гиббса образования ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов с общей формулой $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$ (M^I – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{VI} – Mo, W) [1] в совокупности с использованием метода равновесного термодинамического моделирования, выполненного с помощью программного комплекса "GIBBS" [2-4], позволило количественно охарактеризовать различные практически важные процессы с участием этих соединений, в том числе и природного характера. На примере ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ и урановольфрамата натрия $Na_2UW_2O_{10}$ были количественно охарактеризованы процессы растворения этих соединений, проходящие в системе "осадок-раствор" при различных значениях pH в отсутствие и присутствии в системе углекислого газа. Для расчетов были использованы значения термодинамических величин веществ, ионов и комплексов, приведенные в [5]. Выполненный расчет показал, что в зависимости от элементного состава соединения и давления углекислого газа в осадке наряду с кристаллами $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$ в определённых областях pH раствора могут образовываться и другие твердые вещества. Так, в сильноокислой среде (pH<3) может происходить разложение соединения с образованием оксида молибдена или вольфрама. В слабоокислой, нейтральной и слабощелочной областях доминирует фаза $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$. В средне- и сильнощелочной среде в отсутствие углекислого газа соединение распадается на гидроксиды уранила и молибдат- или вольфрамат-ионы. При наличии в системе CO_2 , начиная с pH 8÷9, уран переходит в раствор в виде карбонатных комплексов.

Несмотря на то, что при получении ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ нами был использован метод, основанный на реакции в твердой фазе, не меньший научный и практический интерес представляло изучение возможности синтеза этого соединения из

водного раствора. Учитывая этот факт, были смоделированы условия образования ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ в растворе. В основе синтеза лежала реакция осаждения из раствора. В качестве варьируемых параметров рассматривали соотношения абсолютных значений концентраций реагентов и кислотность среды в системе « $K_2MoO_4 - UO_3 - H_2O$ » при $T = 298K$ в отсутствие углекислого газа. На основании моделирования был сделан вывод, что в данной системе оптимальным соотношением реагентов для синтеза $K_2UMo_2O_{10}$ является: 0.4 моль K_2MoO_4 – 0.6 моль UO_3 – 1.0 кг H_2O в интервале pH 3.3–4.

В литературе [6-9] были намечены некоторые подходы к использованию термодинамических характеристик подобных соединений для выявления закономерностей их минералообразования. Нами была рассмотрена задача, заключающаяся в установлении того, в какой последовательности изменяется вероятность связывания катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), входящих в состав $M^I_2UMo_2O_{10}$. В результате был получен "вытеснительный ряд металлов", который выглядел следующим образом (слева направо вытеснительная способность снижается): Cs – Rb – Na – K – Li.

- [1]. Лелет М. И. Синтез и термодинамические свойства ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. – Н. Новгород : 2013.
- [2]. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М., 2000.
- [3]. Борисов М. В., Шваров Ю. В. Термодинамика геохимических процессов. М., 1992.
- [4]. Шваров Ю. В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. №6. С. 646-652.
- [5]. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. М., 1965-1981. Т. 1-10.
- [6]. Langmuir D. Uranium Solution Mineral Equilibria at Low-Temperatures with Applications to Sedimentary Ore-Deposits// Geochimica Et Cosmochimica Acta. 1979. Т. 43. № 12. С. 1991-1991.
- [7]. Hostetler P. B., Garrels R. M. Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone-type uranium deposits // Econ. Geol. 1962. Т. 57. № 2. С. 137-167.
- [8]. Жильцова И. Г., Полупанова Л. И., Шмариович Е. М., Перлина С. А. Физико-химические условия формирования рудной уранилфосфатной минерализации // Литология и полезные ископаемые. 1985. Т. №6. С. 71-82.
- [9]. Жильцова И. Г., Полупанова Л. И., Шмариович Е. М., Перлина С. А. Физико-химические условия формирования рудной ураниларсенатной минерализации // Литология и полезные ископаемые. 1987. Т. №3. С. 44-54.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И КИСЛОТ

Луначев Е.В., Квашинин С.Я., Кулов Н.Н.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

В последнее время в промышленности находят все большее применение новые фторорганические полимеры, а также смазочные материалы и масла на их основе. Интерес к этим материалам вызвал потребность в изучении свойств и разработке методов получения и очистки большого спектра фторорганических соединений, в частности фторорганических эфиров и кислот.

Традиционный метод получения фторорганических кислот представляет собой двухстадийный процесс: эфир переводится в соль с последующим превращением соли в кислоту. В настоящей работе в качестве альтернативного метода предлагается положить в основу технологии совмещенный процесс переэтерификации в колонне каталитической дистилляции. К сожалению, недостаток сведений по физико-химическим свойствам, химическому равновесию и химической кинетике фторорганических систем пока еще сдерживает применение совмещенных процессов для синтеза фторорганических соединений. Нами предпринято изучение химического равновесия и химической кинетики в системах со следующими фторорганическими кислотами и эфирами: гептафтормасляная кислота, трифторуксусная кислота и их метиловый и этиловый эфиры, а также бромдифторуксусная кислота и ее метиловый эфир. Экспериментально измерены константы химического равновесия и скоростей химических реакции в системах с приведенными выше фторорганическими веществами при температуре кипения смеси. Исследована кинетика химических реакций в широком диапазоне концентраций исходных веществ и продуктов. В результате сопоставления полученных экспериментальных данных по химическому равновесию со скоростями химических реакций, сделаны выводы о том, какой из эфиров наиболее предпочтителен для получения из него гептафтормасляной кислоты с помощью совмещенного процесса, а также обоснован рациональный выбор реагента для переэтерификации метилового эфира гептафтормасляной кислоты в этиловый эфир гептафтормасляной кислоты, изучено влияние концентраций катализатора на скорость реакции переэтерификации метилового эфира бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой.

Полученные в результате настоящего исследования данные являются новыми. Их планируется использовать для разработки технологий гептафтормаслянной и бромдифторуксусной кислот основанных на использовании совмещенного процесса ректификации с химической реакцией.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИАЗОЛА И ПОЛИНАФТИЛЕНИМИДАЗОЛА

Макулова С.А., Караванова Ю.А.

Сектор ионного переноса ИОНХ РАН

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

Целью данного исследования является изучение ионной проводимости ряда мембранных материалов на основе политриазола и полинафтиленимидазола, полученных в ИХХС РАН, при различной температуре и влажности, выявление основных закономерностей зависимости ионной проводимости от их строения и структуры.

В ходе исследования были изучены мембранные материалы на основе политриазола, чистого (ПТА-Н), допированного фосфорной кислотой (ПТА-ФК) и полинафтиленимидазола, полученного в различных средах (ПНИ-DMSO и ПНИ-PhOH), а также материал с внедренными частицами оксида кремния (ПНИ-SiO₂). Исследование проводили методом импедансной спектроскопии, ионную проводимость определяли экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Измерения проводили в интервале температур 30 — 200°C, при комнатной температуре при относительной влажности 9%, 32%, 58%, 75%, 95%, а также при 100% влажности в интервале температур 30 — 90°C. Для образца ПНИ-PhOH измерены величины диффузионной проницаемости и взаимной диффузии.

Исследование зависимости ионной проводимости от температуры (рис.1) показало, что допирование фосфорной кислотой увеличивает устойчивость материала при высоких температурах. Материалы, полученные в различных средах, по проводимости практически не отличаются, из чего можно сделать предположение, что растворитель, в котором проводится синтез, не влияет на конечные свойства материала. При этом внедрение в поры мембраны гидрофильных неорганических частиц повышает ее ионную проводимость и устойчивость к высоким температурам. Отдельно следует рассматривать

высокотемпературные участки зависимостей, когда мембраны начинают дегидратироваться. В данном ряду мембранных материалов следует отметить стоящую особняком ПТА-ФК, которая проявляет намного более высокую ионную проводимость и большую устойчивость к высоким температурам. Наилучшие свойства при низкой влажности проявляют мембраны на основе полинафтиленимидазола.

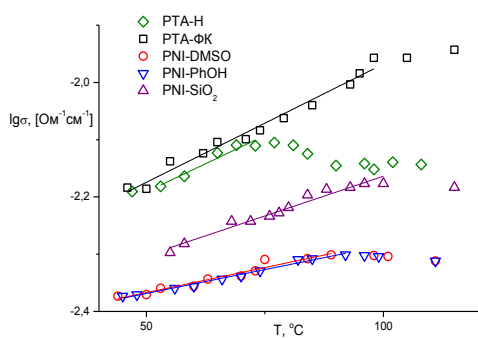


Рисунок 1.

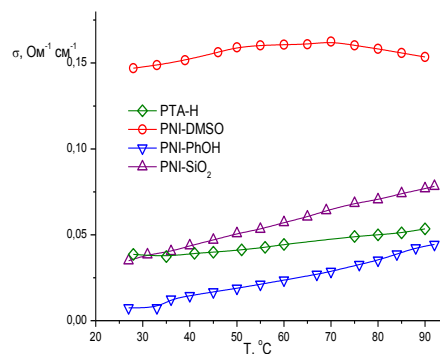
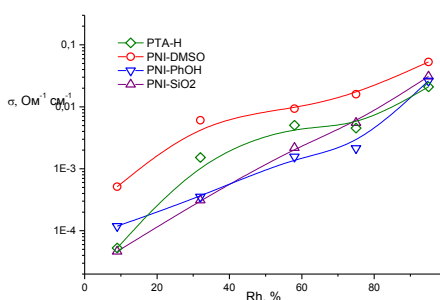


Рисунок 2.

В условиях 100% влажности (рис.2) наблюдается сильное изменение в свойствах мембран. ПТА-Н имеет значительно более низкую энергию активации ионного переноса по сравнению с остальными мембранами. ПНИ-DMSO в водной среде растворяется, поэтому полностью верить данным о столь высокой ее проводимости нельзя. Также можно отметить, что допирование мембраны оксидом кремния приводит к существенному росту проводимости.



Измерение ионной проводимости мембран при различной влажности и комнатной температуре (рис.3) подтвердило высокую гигроскопичность образца ПНИ-DMSO, в связи с чем даже при низких значениях влажности ионная проводимость остается высокой. Для остальных образцов проводимость при низких влажностях существенно снижена.

Рисунок 3.

Для образца ПНИ-PhOH коэффициент взаимной диффузии составил $5,7 \cdot 10^{-5}$, а диффузионная проницаемость $1,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Поскольку диффузионная проницаемость лимитируется переносом через мембрану аниона, а взаимная диффузия — катиона, для данного образца скорость переноса аниона примерно в 500 раз ниже, чем скорость переноса катиона, что свидетельствует о ее высокой селективности. Проведенные исследования показали перспективность дальнейшего исследования подобных мембранных материалов.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА И ЕГО ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Марикуца А.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.

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

artem.marikutsa@gmail.com

Материалы на основе нанокристаллического диоксида олова находят широкое применение в качестве чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров. Их главным преимуществом является высокая чувствительность к низким, на уровне ПДК, концентрациям токсичных газов в воздухе. Основная проблема – низкая селективность к молекулам с однотипными окислительно-восстановительными свойствами. Взаимодействие целевых детектируемых газов с полупроводниковым оксидом, ответственное за формирование сенсорного сигнала, протекает с участием активных центров на его поверхности. Изучение процессов взаимодействия активных центров полупроводниковых оксидов с молекулами как целевых, так и атмосферных газов: кислорода, воды – представляет собой фундаментальную проблему, решение которой открывает перспективу направленного модифицирования сенсорного материала путем создания на поверхности специфичных активных центров и контроля их концентрации [1].

Исследования поверхности нанокристаллического диоксида олова, выполненные авторами, в том числе, методами термопрограммируемой спектроскопии зондовых молекул, ИК-спектроскопии и ЭПР, позволяют классифицировать имеющиеся на ней активные центры на: окислительно-восстановительные, кислотно-основные, парамагнитные центры и гидратно-гидроксильный слой. К первым относятся, в первую очередь, адсорбированный кислород и гидроксильные группы. Кислотные центры представлены как льюисовскими – поверхностными катионами олова, так и бренстедовскими – ОН-группами. Парамагнитные центры представляют собой ионсорбаты O_2^- и $OH\cdot$. Гидратно-гидроксильный слой объединяет молекулярно-адсорбированную воду и гидроксильные группы. Определение концентрации активных центров для материалов немодифицированного нанокристаллического SnO_2 и модифицированного каталитически активными кластерами

оксидов палладия и рутения показало существенное влияние модификаторов на концентрацию активных центров SnO_2 . Выявлено, что добавки PdO способствуют накоплению на поверхности гидроксильных групп. Предполагается, что их совместное каталитическое действие с кластерами PdO приводит к увеличению низкотемпературной чувствительности нанокомпозитов SnO_2/PdO к CO [2] (рис. 1а). Нанесенный оксид рутения, напротив, приводит к повышению концентрации хемосорбированного кислорода, что вместе с селективным каталитическим действием кластеров RuO_2 приводит к значительному увеличению чувствительности нанокомпозитов $\text{SnO}_2/\text{RuO}_2$ к газу NH_3 при повышенной температуре [3] (рис. 1б).

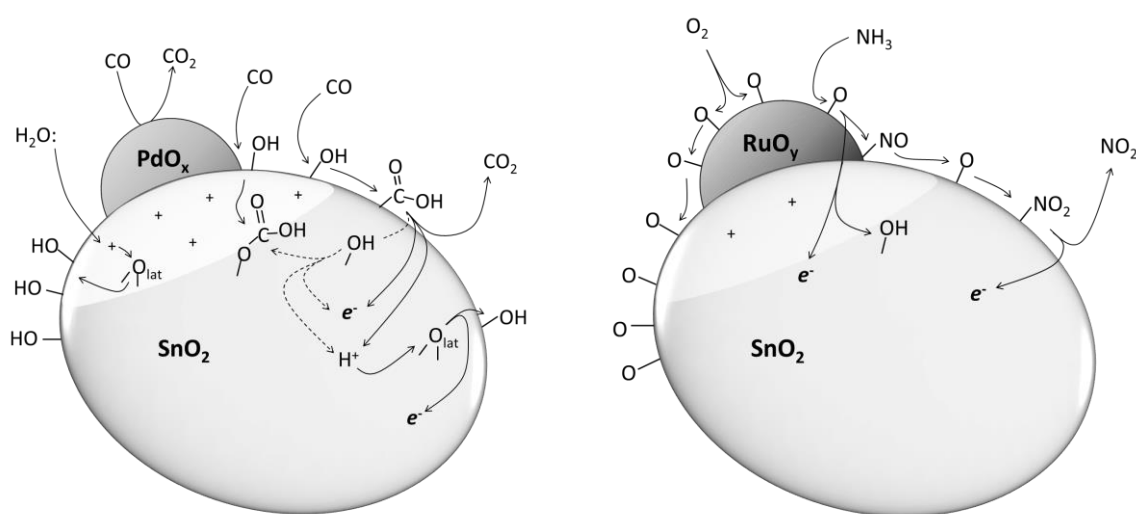


Рис. 1. Модель взаимодействия: (а) диоксида олова, модифицированного оксидом рутения, с NH_3 при повышенной температуре (200 – 250 °C); (б) диоксида олова, модифицированного оксидом палладия, с CO при низкой температуре (25 – 150 °C).

- [1] Rumyantseva, M. N., Gaskov, A.M. Chemical modification of nanocrystalline metal oxides: effect of the real structure and surface chemistry on the sensor properties // Успехи химии. 2008. V. 57. P. 1106.
- [2] Artem V. Marikutsa, Marina N. Rumyantseva, Lada V. Yashina, Alexander M. Gaskov. Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO_2 // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2389.
- [3] Artem Marikutsaa, Valery Krivetskiy, Lada Yashina, Marina Rumyantseva, Elizaveta Konstantinova, Andrea Ponzoni, Elisabetta Comini, Artem Abakumov, Alexander Gaskov. Catalytic impact of RuO_x clusters to high ammonia sensitivity of tin dioxide// Sensors and Actuators B. 2012. V. 175. P. 186.

КОМПОЗИТ Sb_2S_3 @ГРАФЕН - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

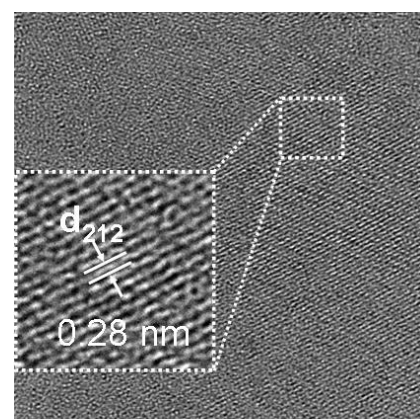
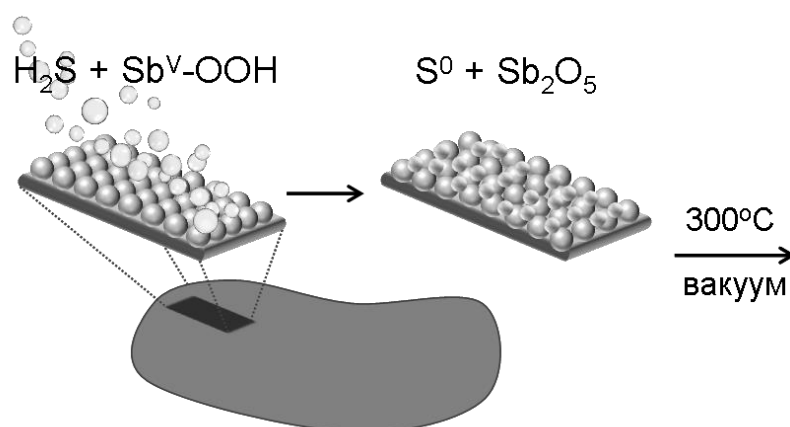
Медведев А.Г.¹, Михайлов А.А.¹, Приходченко П.В.¹, Трипольская Т.А.¹, Новоторцев В.М.¹,
Лев О.²

¹Лаборатория магнитных материалов, Сектор перекисных соединений и материалов на их основе, ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Институт химии, Еврейский Иерусалимский Университет, Иерусалим, Израиль

medvedev.chem@gmail.com

В настоящее время огромное внимание уделяется композитам на основе восстановленного оксида графена. Такие материалы используются в составе литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах и сенсорах.



Частицы пероксоантимоната
на поверхности оксида графена

Sb_2S_3 @вГО

Рис. 1. Схема получения композита на основе сульфида сурьмы (III) и восстановленного оксида графена.

Ранее в секторе перекисных соединений ИОНХ РАН совместно с учеными из Института химии Иерусалимского университета был предложен и разработан «пероксидный» метод получения наноразмерных покрытий на основе оксидов р-элементов на поверхности подложек различного состава и морфологии [1]. С помощью данного метода получены композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена (вГО) и

наноразмерных кристаллических оксидов и сульфидов олова и сурьмы (рис. 1) [2-4]. Полученные материалы были испытаны в составе анодов литий-ионных аккумуляторов [3,4].

Композит на основе восстановленного оксида графена и кристаллического сульфида сурьмы (III) был испытан в составе анода натрий-ионного аккумулятора [5]. Материал обладает улучшенными электрохимическими характеристиками: высокой удельной емкостью (730 мАч/г при токе разряда 50 мА/г) и хорошей стабильностью при циклировании (кулоновская эффективность циклирования составила 95% после первых 50 циклов). Эффективные показатели обусловлены малым размером частиц сульфида сурьмы (2-4 нм) и плотным контактом с проводящей подложкой.

- [1] Sladkevich S., Mikhaylov A.A., Prikhodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., Lev O. Antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H_2O_2 solutions: a new generic film coating from basic solutions // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 20, P. 9110.
- [2] Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Gutkin V., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Lev O. The formation of a peroxyantimonate thin film coating on graphene oxide (GO) and the influence of the GO on its transformation to antimony oxides and elemental antimony // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 5463.
- [3] Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Gutkin V., Mikhaylov A.A., Novotortsev V.M., Zhu J.X., Yang D., Yan Q.Y., Hng H.H., Tay Y.Y., Tsakadze Z., Lev O. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // *Nanotechnol.* 2012. V. 23. P. 485601.
- [4] Prikhodchenko P.V., Gun J., Sladkevich S., Mikhaylov A. A., Lev O., Tay Y. Y., Batabyal S. K., Yu D. Y. W. Conversion of hydroperoxyantimonate coated graphenes to $Sb_2S_3@graphene$ for a superior lithium battery anode // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 4750.
- [5] Yu D.Y.W., Prikhodchenko P.V., Mason C.W., Batabyal S.K., Gun J., Sladkevich S., Medvedev A.G., Lev O. High-capacity antimony sulphide nanoparticle- decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries // *Nature Commun.* 2013. V. 4. P. 2922.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00279), Советом по грантам Президента Российской Федерации (МК-5847.2014.3).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РОТОРЫ НА ОСНОВЕ БОРДИПИРРИНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ – КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Меркушев Д.А., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический Университет, Иваново, Россия

marfin@isuct.ru

Одним из перспективных классов химических соединений являются молекулярные роторы, к которым относятся соединения, состоящие как минимум из двух частей, способных к свободному вращению друг относительно друга, обеспечивая тем самым возможность для безызлучательного рассеяния энергии возбужденного состояния люминофора. Причём, данная возможность находится в зависимости от свойств среды. Повышение динамической вязкости раствора затрудняет вращение частей молекулы, увеличивая интенсивность флуоресценции красителя. Возможность определения динамической вязкости раствора без непосредственного вмешательства в исследуемый образец обуславливает перспективность использования молекулярных роторов для контроля динамической вязкости жидкофазных систем, аморфных тел, для измерения вязкости *in vivo*, мониторинга вязкостных потоков, а также для контроля процессов полимеризации и поликонденсации. Таким образом, использование молекулярных роторов является новым, перспективным методом исследования веществ и материалов.

В ходе работы было изучено изменение фотофизических свойств данных красителей в системах из двух растворителей. Изменение вязкости раствора достигалось путем изменения соотношения его компонентов, а также температуры смеси. Были разделены вклады состава растворителя и его температуры в спектральные характеристики флуорофоров. Полученные в работе данные согласуются с уравнением Ферстера–Хоффмана и имеют вид линейной зависимости. Было проведено компьютерное моделирование ряда родственных бордипирриновых комплексов. Определено, что значительный вклад в энергетические характеристики молекул вносят положение, а также природа объемных заместителей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 14-03-31888), а также стипендии Президента РФ № № СП-1742.2013.1.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

*Никитина А.В.¹, Николаев В.А.², Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.², Суриков П.В.¹,
Шембель Н.Л.¹, Севастьянов В.Г.², Кузнецов Н.Т.²*

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова

²Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

Как известно, в настоящее время в связи с активным развитием авиа-, ракето- и реакторостроения всё более востребованными являются высокотемпературные материалы, способные длительно эксплуатироваться в экстремальных условиях. Карбид титана благодаря сочетанию высокой температуры плавления (выше 3000°C), фазовой стабильности до $t_{пл}$, широкой области гомогенности, а также исключительно высокой твёрдости является одним из наиболее перспективных компонентов подобных материалов. В связи с этим разработка способов его синтеза, в частности в высокодисперсном состоянии – очень актуальная и практически важная задача. В качестве перспективного направления синтеза тугоплавких карбидов металлов, в том числе сложного состава, в ИОНХ РАН развивается ряд подходов, основанных на золь-гель технологии [1, 2]. Данный приём также позволяет синтезировать нанокристаллический диоксид титана. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса получения пористой керамики на основе карбида титана при карботермическом восстановлении диоксида титана, синтезированного золь-гель методом и имеющего различное кристаллическое строение (анатаз и рутил). С использованием порошков анатаза и рутила, синтезированных золь-гель методом при гидролизе тетрабутоксититана, и необходимого количества фенолформальдегидного связующего были изготовлены полимерные композиционные материалы. Далее при пониженном давлении производилась термообработка образцов при 450°C для карбонизации углеводородных фрагментов. Уточнение количества углерода в полученных материалах TiO_2/C происходило с применением совмещённого ТГА/ДСК анализа в токе воздуха. После этого в условиях пониженного давления при температурах 1200-1900°C следовало карботермическое восстановление TiO_2 с образованием пористой керамики на основе карбида титана. Полнота

конверсии оксида титана и углерода и термическое поведение продуктов изучались с помощью ТГА/ДСК анализа. Фазовый состав реагентов и полученной керамики определялся методом рентгенофазового анализа. Изменение микроструктуры вещества в ходе синтеза карбида титана изучалось с помощью сканирующей электронной микроскопии. В результате работы были определены условия получения пористой керамики на основе карбида титана с использованием в качестве реагентов высокодисперсных порошков диоксида титана с различной кристаллической структурой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1435.2013.3.

- [1] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Yu.S. Ezhov, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2011, **56**, 661-672.
- [2] E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, N.P. Simonenko, Yu.S. Ezhov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2011, **56**, 1681-1687.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КИНЕТИКУ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

vitnik68@mail.ru

Сегодня на фоне активно развивающейся химической промышленности существует большая потребность в современных термостойких материалах, в том числе обладающих каталитическими и сенсорными характеристиками. Как известно, одним из наиболее востребованных веществ в данной области является диоксид титана, проявляющий фотокаталитические свойства, сочетание которых с достаточно высокой температурой плавления (выше 1800°C) позволяет считать его перспективным термостойким катализатором. Кроме того, TiO_2 , являясь полупроводником, очень востребован в качестве компонента газовых сенсоров. При этом характеристики данного соединения, как и многих других, существенно зависят от дисперсности, характера морфологии и кристаллической структуры. Поэтому задача направленного синтеза диоксида титана, обладающего заданными свойствами, является очень актуальной и практически важной. Одним из наиболее универсальных способов получения наноматериалов является золь-гель метод, позволяющий в значительной степени контролировать кинетику процесса синтеза и, соответственно, влиять на свойства продуктов.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса золь-гель синтеза диоксида титана и определение факторов, влияющих на кинетику гелеобразования.

В данной работе методом ротационной вискозиметрии изучался процесс гелеобразования растворов бутоксиацетилацетоната титана в н-бутаноле при гидролизе. При этом варьировался состав координационной сферы титана путём замещения бутокси-групп на различное количество $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ -лигандов. Также определялось влияние на реологические свойства растворов концентрации воды и титана. В результате определено влияние каждого из указанных факторов на кинетику гелеобразования растворов при гидролизе, что позволяет в дальнейшем варьировать скорость данного процесса, от которой зависят различия в структуре получаемых гелей и синтезируемого на их основе диоксида титана.

ТОНКИЕ ПЛЁНКИ CdS ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

*Петухов И.А.*¹, *Зуев Д.А.*², *Шорохова А.В.*², *Новодворский О.А.*², *Храмова О.Д.*², *Лотин А.А.*²,
*Путилин Ф.Н.*¹, *Козловский В.Ф.*¹, *Иванов В.К.*³, *Румянцева М.Н.*¹, *Гаськов А.М.*¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3.

² Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, 140700, Московская область, г. Шатура, ул. Святоозерская, 1.

³ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

Тонкие плёнки A^2B^6 -полупроводников служат компонентами многослойных тонкоплёночных структур, на основе которых производят солнечные батареи второго поколения. CdS является полупроводником n-типа и используется в качестве эмиттера в р-п переходе (CdS/CdTe).

Целями работы были синтез тонких плёнок CdS методом импульсного лазерного осаждения и исследование структурных и оптических свойств плёнок, осаждённых при различных температурах подложки. В качестве подложек использовалось покрывное стекло.

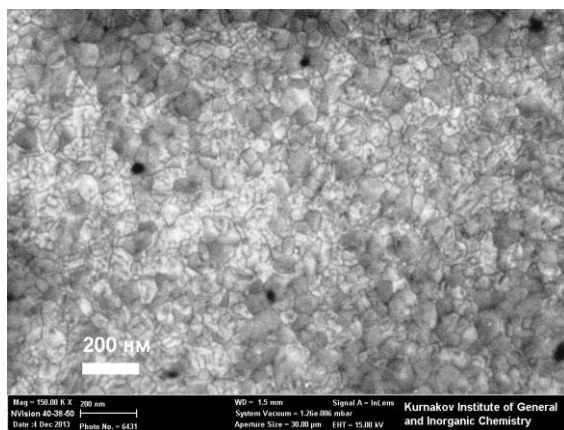


Рис. 1. Микрофотография поверхности плёнки CdS, полученной методом импульсного лазерного осаждения при температуре подложки $T_s = 500^\circ\text{C}$.

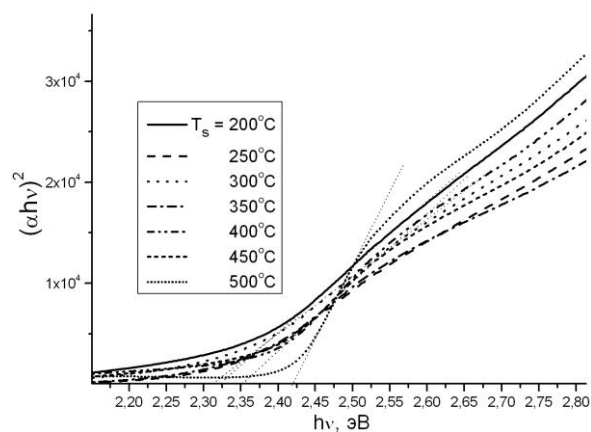


Рис. 2. Оптические спектры поглощения плёнок CdS, синтезированных лазерным методом при различных температурах ($T_s = 200 \div 500^\circ\text{C}$).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что плёнки CdS представляют собой смесь двух фаз: кубической фазы со структурой сфалерита и гексагональной фазы со структурой вюрцита. На микрофотографиях плёнки CdS, осаждённой при температуре подложки $T_s = 500^\circ\text{C}$, наблюдаются крупные (до 100 нм) кристаллиты и границы зёрен (рис.1). Ширина запрещённой зоны оценена оптическим методом из спектров поглощения образцов (рис.2).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-02-33022 мол_а_вед, 14-07-00688 А, 14-07-00408 А.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ NAFION, МОДИФИЦИРОВАННОЙ SiO_2 И $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (M – K, Rb, Cs)

Прихно И.А.^{1,2}, Сафронова Е.Ю.¹

¹Сектор Ионного переноса ИОНХ РАН

² МГУ им.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

ivan_prikhno@russia.ru

Перфторированные катионообменные мембраны типа Nafion находят широкое применение в таких областях промышленной и научной деятельности, как электрохимический синтез, очистка воды и создание низкотемпературных топливных элементов, которые являются экологически чистым источником энергии. Для улучшения свойств подобных мембран (проводимость и влагосодержание) используется подход, основанный на их модификации путем введения неорганических допантов. Кристаллогидраты фосфорно-вольфрамовой гетерополиоксикислоты (ФВК) на сегодняшний день являются одними из самых высокопроводящих неорганических соединений. Однако ввиду высокой растворимости при использовании ФВК в качестве допанта в мембране требуется ее стабилизация, например, путем сорбции на поверхности SiO_2 и перевода в мало- и нерастворимые кислые соли щелочных металлов.

Целью данной работы стал синтез мембран Nafion, модифицированных диоксидом кремния, ФВК и ее кислыми солями калия, рубидия, цезия, и исследование их транспортных свойств.

Модификацию мембран Nafion 117 проводили методом *in situ* (внедрением допанта в матрицу готовой мембраны). По данным ПЭМ было показано, что гибридные материалы содержат наночастицы размером 3-5 нм. По данным элементного анализа доля SiO_2 в мембране составляет около 1 мас. %, а ФВК и ее солей ~2 мас.%. Модификация мембран приводит к увеличению влагосодержания на 2-3% по сравнению с исходным образцом Nafion 117, а также к значительному увеличению ионной проводимости, в особенности, при низкой относительной влажности. Материалы, содержащие малорастворимые кислые соли ФВК, обладают более низкой проводимостью, чем материал, содержащий кислоту, однако являются более стабильными (рис. 1). Установлено, что диффузионная проницаемость

раствора HCl в системах $\text{Nafion}+\text{SiO}_2+\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ниже, чем в $\text{Nafion}+\text{SiO}_2$ и дополнительно понижается с ростом ионного радиуса катиона. Понижение диффузионной проницаемости связано с формированием второго Дебаевского слоя на поверхности допанта за счет диссоциации солей ФВК, препятствующего диффузии анионов через мембрану (рис. 2).

Таким образом, введение частиц оксида кремния и кислых солей ФВК в матрицу мембраны Nafion позволяет увеличить скорость переноса катионов, особенно в условиях пониженной относительной влажности и понизить скорость переноса анионов.

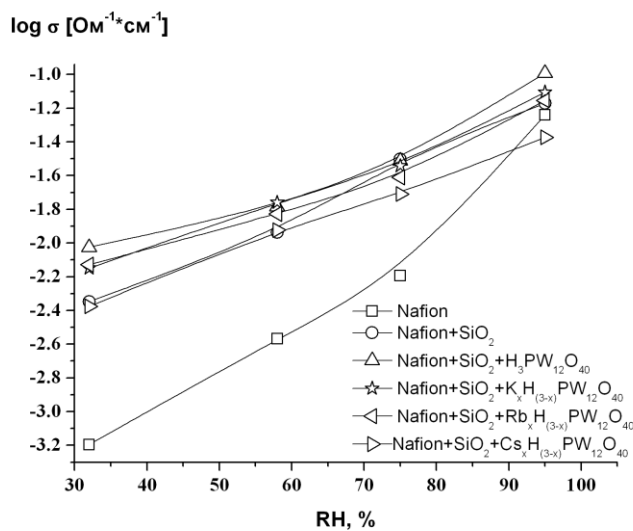


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости от относительной влажности

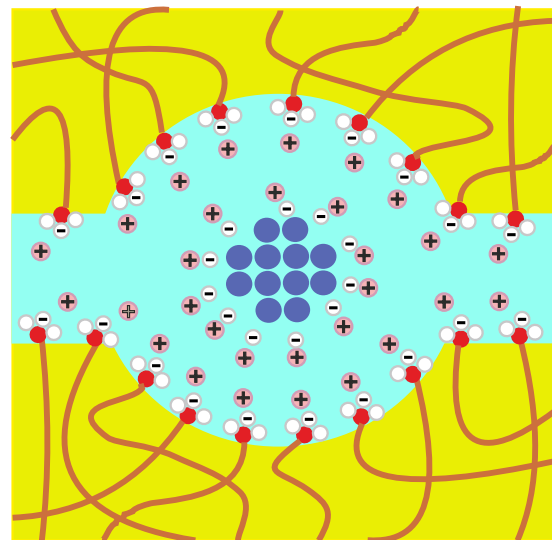


Рис. 2. Схема строения поры гибридной мембраны, содержащей кислые соли ФВК.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЫШЬЯКА (V) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Родионова С.А.¹, Мельников И.О.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений,
сектор прикладной экологии воды, ИОНХ РАН

sofya.rodionova@gmail.com

В последние годы загрязнение поверхностных и грунтовых вод, являющихся источниками питьевой воды, соединениями мышьяка рассматривается в качестве одной из актуальных проблем мирового масштаба. Употребление воды, загрязненной мышьяком, оказывает крайне неблагоприятное влияние на здоровье человека. Традиционно используемые в настоящее время технологии промышленной водоподготовки вследствие ряда причин не обеспечивают эффективного удаления соединений мышьяка из питьевой воды. Одним из наиболее перспективных способов решения данной проблемы является доочистка питьевой воды с использованием малогабаритных водоочистных устройств. Основными особенностями таких устройств является малый объем сорбента и малое время контакта сорбента с очищаемой водой. В этой связи в мировой практике активно разрабатываются и внедряются гибридные мышьякселективные сорбенты (ГМС), которые обладают как свойствами ионообменных смол, так и свойствами неорганических сорбентов. Такое уникальное сочетание свойств в одном материале должно приводить к высоким степеням извлечения мышьяка из водных растворов даже при малых временах контакта.

В работе представлены результаты исследования микроструктуры и сорбционных свойств гибридных мышьякселективных сорбентов (ГМС) в сравнении с мышьякселективным неорганическим сорбентом (МНС). Методами СЭМ и ПЭМ было установлено, что исследуемые сорбенты в качестве неорганического компонента содержат оксиды и/или гидроксиды железа. При этом материалы отличаются содержанием железа и размерными характеристиками железосодержащих частиц, внедрённых в полимерную матрицу (таблица 1).

Для изученных сорбентов установлено, что скорость и эффективность извлечения As(V) из водных растворов определяется наличием и свойствами полимерной матрицы, а

также содержанием и размерными характеристиками частиц железосодержащего компонента.

Таблица 1. Характеристики сорбентов

Материал	ГМС I	ГМС II	ГМС III	МНС
Тип матрицы	Макропористая		гелевая	-
Свойства матрицы	Сильноосновный анионит	Слабоосновный анионит	Сильноосновный анионит	-
Fe, %	40	25	30	55
Металлосод. компонент	Fe_2O_3	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}(\text{OH})$	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}(\text{OH})$
Размер частиц, нм	10-100	10-200	2-10	10-180

Показано, что в статических условиях испытаний, ГМС II демонстрирует наиболее высокую скорость извлечения $\text{As}(\text{V})$ из раствора с $\text{pH } 6,60 \pm 0,05$. В результате исследования динамической сорбционной ёмкости материалов на модельных растворах с концентрацией $\text{As}(\text{V})$ 98 ± 8 и 285 ± 45 мкг/л и $\text{pH } 6,60 \pm 0,05$ и $8,60 \pm 0,10$, установлено, что МНС, содержащий 55% железа, характеризуется наименьшей эффективностью сорбции $\text{As}(\text{V})$. В свою очередь, ГМС I и III, с макропористой и гелевой матрицей, соответственно, и сильноосновными функциональными группами, содержащие 40÷30% железа, демонстрируют наиболее стабильную эффективность извлечения $\text{As}(\text{V})$. При этом размеры железосодержащих частиц в ГМС I и III различны. ГМС II на основе макропористой полимерной матрицы со слабоосновными функциональными группами и содержанием железа 25%, характеризуется

более высокой эффективностью сорбции, но более низкой сорбционной ёмкостью в сравнении с ГМС I, III и МНС (рис. 1). Необходимо отметить, что варьирование концентрации мышьяка и pH модельного раствора существенно не влияет на эффективность сорбции $\text{As}(\text{V})$ ГМС I и III, в отличие от ГМС II и МНС в динамических условиях испытаний.

Таким образом, ГМС по сорбционным характеристикам более эффективны, чем МНС и могут быть использованы для доочистки питьевой воды от соединений мышьяка в бытовых водоочистных устройствах.

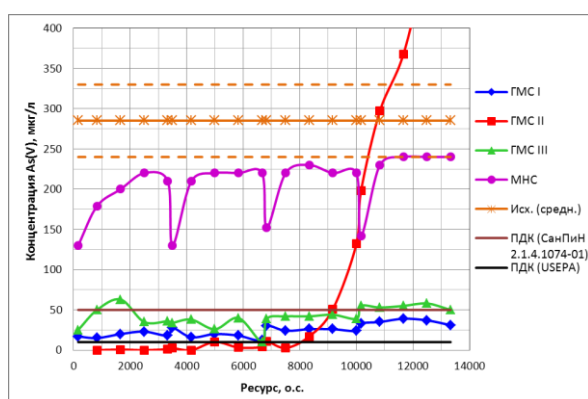


Рис 1. Зависимость изменения концентрации $\text{As}(\text{V})$ в фильтратах от ресурса в динамических условиях испытаний ($C(\text{As}^{5+}) = 285 \pm 45$ мкг/л, $\text{pH} = 8,60 \pm 0,10$)

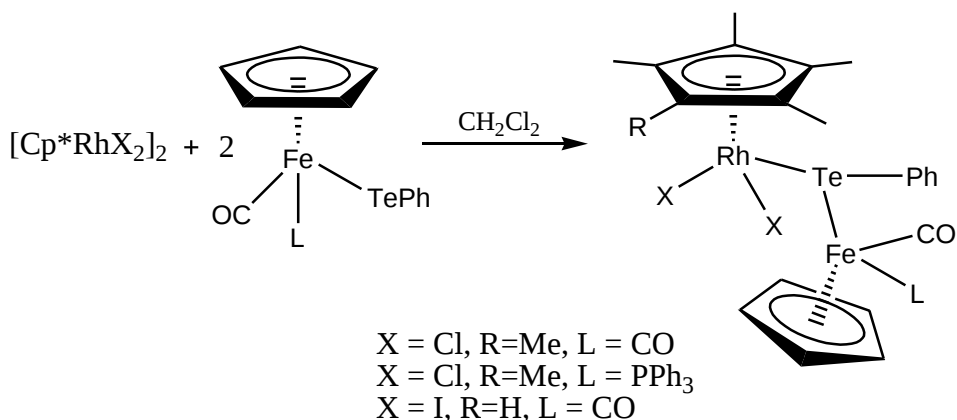
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ТЕЛЛУР-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Ромадина Е.И., Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Пасынский А.А.

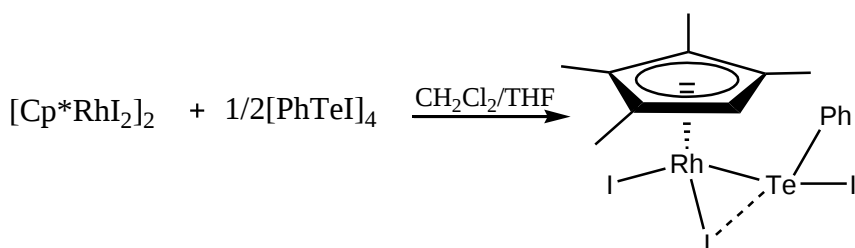
Сектор химии обменных кластеров, лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

Romadina-Lena@mail.ru

Реакцией цикlopentadiенил галогенидных димеров родия $[\text{Cp}^*\text{RhX}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{HMe}_4$, $\text{X} = \text{I}$) с теллурофенолятными комплексами железа $\text{CpFe}(\text{CO})\text{LTePh}$ ($\text{L} = \text{CO}$, PPh_3) были получены новые гетерометаллические родий-железные комплексы $\text{Cp}^*\text{RhX}_2\text{TePhFeL}(\text{CO})\text{Cp}$.



При действии на комплекс $[\text{Cp}^*\text{RhI}_2]_2$ фенилтеллурийодида был получен новый комплекс $[\text{Cp}^*\text{RhI}_2\text{TePhI}]$ (где $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{HMe}_4$). Координация PhTeI фрагмента осуществляется



за счет образования короткой связи Te-Rh (2.5578(3) Å) и дополнительного взаимодействия Te-I с атомом йода, координированным с родием ($\text{Te}\cdots\text{I}$ 3.2648(3) Å).

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Руднев П.О.¹, Гайтко О.М.²

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

²Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

pa-rud@yandex.ru

Соединения со структурой типа пироклор изучаются на протяжении последних 20 лет [1,3]. Однако, благодаря гибкости структуры и возможности широкого варьирования состава соединений, и как следствие, изменения их функциональных свойств, интерес к данным соединениям не угасает. Соединения со структурой пироклора в зависимости от состава могут проявлять фотокаталитические, электрооптические, диэлектрические, пьезоэлектрические свойства, ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнитосопротивление, полупроводниковые свойства, металлическую и ионную проводимость [1-5]. В последнее время особый интерес исследователей связан с поиском и изучением тройных пироклоров, в частности сложных пироклоров висмута с "идеальными" формулами $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}})\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{II}}_{2/3}\text{M}^{\text{V}}_{4/3})\text{O}_7$. Благодаря кристаллохимическим особенностям иона Bi^{3+} соединения, соответствующие "идеальным" формулам, не существуют. Пироклоры висмута реализуются в широкой области твёрдых растворов при частичном замещении ионов висмута M^{III} и M^{II} катионами [4,5]. Из-за подобной разупорядоченности структуры пироклоры висмута, содержащие магнитные ионы, могут служить модельным объектом для изучения такого явления, как магнитная фрустрация [2,3].

Ранее [2] была исследована система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$. Было показано, что соединение со структурой типа пироклора реализуется при замещении висмута ионами железа в интервале от 7 до 25% позиций. Интересная особенность этих твердых растворов была связана с их магнитными свойствами, а именно, с переходом в состояние спинового стекла при температуре 14К. Как продолжение этой работы, было бы интересно рассмотреть влияние состава и дисперсности поликристаллических образцов на свойства этих соединений. Таким образом, целью работы стало определение границ твердого раствора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ и разработка методики синтеза нанокристаллических образцов.

Методом твердофазного синтеза были получены новые соединения состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) и показано существование непрерывного твёрдого раствора между железо- и галлийсодержащими пирохлорами. Установлено, что зависимость параметра кристаллической ячейки от состава отклоняется от закона Вегарда, что связано с неравномерным замещением железа галлием в двух различных позициях, что подтверждено данными Мессбауэровской спектроскопии.

Из-за высоких температур и долгих времен синтеза основной метод получения висмутсодержащих пирохлоров, твердофазный синтез, не позволяет получить нанокристаллические образцы. Поэтому чрезвычайно важным было разработать методику низкотемпературного синтеза данных соединений. В качестве подходящего и простого в технической реализации метода было выбрано соосаждение с последующим отжигом. Задача соосаждения разных по своей химической природе элементов, таких как висмут, железо и сурьма, является нетривиальной, требует тщательного выбора исходных прекурсоров, растворителя и осадителя и других условий. Показано, что использование в качестве растворителя соляной кислоты, а осадителя – раствора аммиака или моноэтаноламина дает наилучшие результаты. Оптимизация условий позволила получить не только поликристаллические образцы с размерами частиц 10-30 нм, а также снизить температуру синтеза на 450°C и сократить время термической обработки до 4 часов, по сравнению с 50-100 часами нагрева при твердофазном синтезе.

Литература

- [1] D.P. Cann, C.A. Randall, T.R. ShROUT. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores. *Solid State Commun.* 100 (1996) 529–534.
- [2] A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Yu.V. Maksimov, V.D. Volodin et al. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_x$ system. *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 311–314.
- [3] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, Magnetic pyrochlore oxides, *Rev. Mod. Phys.* Vol.82 (2010) 53–107.
- [4] L. Minervini, R.W. Grimes. Disorder in Pyrochlore Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 83 (2000), No. 8, pp. 1873-1878.
- [5] Huiling Du, Xiang Shi, Yu Cui. Defect structure and electrical conduction behavior of Bi-based pyrochlores. *Solid State Communications.* Vol.150 (2010), pp.1213-1216.

ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК VO₂ С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Садыков И.И., Макаревич А.М., Адаменков А.А., Кауль А.Р.

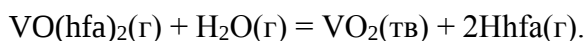
Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии,
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия

sadykov1994ilia@mail.ru

В последнее время широко исследуются материалы на основе VO₂, который претерпевает переход металл-изолятор при температуре, близкой к комнатной - 68°C (монокристалл). Такие материалы обладают термохромными (в ИК- в ТГц-областях), электрохромными и другими свойствами, позволяющими использовать их в качестве сенсоров, метаматериалов [1,2]. Скорость перехода исчисляется сотнями фемтосекунд, что является очень хорошим параметром для электронных и оптических переключателей. Большой интерес представляют эпитаксиальные пленки с толщиной 20-200 нм, поскольку они не уступают по свойствам монокристаллам, а по механическим свойствам даже превосходят их.

Характеристики фазового перехода (ширина и амплитуда гистерезиса, критическая температура) зависят от структурной эпитаксии и ориентации кристаллитов в пленке, которые можно менять, варьируя условия получения (скорость осаждения, реагенты, используемые подложки и пр.).

Пленки диоксида ванадия можно получать физическими методами (ионным распылением, импульсным лазерным осаждением) и химическими – золь-гель методом, химическим газофазным осаждением. Для снижения температуры получения пленок и использования среднего вакуума (10⁻¹-10⁻³ мм рт. ст.) при осаждении из газовой фазы, используют метод химического газофазного осаждения [3,4,5] с использованием металл-органических прекурсоров (MOCVD) [2]. Поскольку стабилизировать степень окисления V(IV) при осаждении таким методом трудно, мы использовали процесс пиролизиса с использованием прекурсора гексафторацетилацетоната ванадила, при этом происходит реакция



Нами была предложена методика синтеза прекурсора $\text{VO(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный комплекс исследовали набором физико-химических методов анализа. Мы провели серию осаждений пленок на подложки из r-сапфира при температуре реактора 400°C с подачей паров воды в токе аргона с дополнительным отжигом при 600°C . Пленки анализировали методами рентгеновской дифракции и РСМА, электронной, оптической микроскопии. Фазовый переход изучали по спектрам оптического поглощения при различной температуре и по кривой зависимости сопротивление-температура. Наблюдали зависимость структуры пленок и наличия примесей пятивалентного ванадия в зависимости от условий осаждения, что позволило подобрать оптимальные условия осаждения пленок, демонстрирующие петлю гистерезиса с величиной перехода 10^4 при ширине 1° .

- [1] Granqvist C.G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review// Solar energy materials & solar cells. 2007. № 91. P. 1554-1563.
- [2] Yang Z., Ko C., Ramanathan S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions// Annual review of materials research. 2011. № 41. P. 337–361.
- [3] Joyeeta N., Haglund J. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles// Journal of physics: condensed matter. 2008. № 20. P. 1-10.
- [4] Sahana M.B., Subbanna G.N., Shivashankar S.A. Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO_2 deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition// Journal of applied physics. 2002. № 92. P. 6495-6504.
- [5] Tsung-Han Y., Ravi A., Alok G. et al. Semiconductor-metal transition characteristics of VO_2 thin films grown on c- and r-sapphire substrates// Journal of applied physics. 2010. № 107. 053514.
- [6] Barreca D., Depero L. E. et al. Vanadyl precursors used to modify the properties of vanadium oxide thin films obtained by chemical vapor deposition// Journal of the electrochemical society. 1999. № 146. P. 551-558.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ.

Сафронихин А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

safronikhin@yandex.ru

Химическое модифицирование поверхности – широко используемый подход для получения различных функциональных материалов (сенсоры, сорбенты, наполнители, гетерогенные катализаторы и др.) на основе металлов, неметаллов (в том числе углеродных материалов), оксидов (в первую очередь SiO_2), полимеров. [1]. В данной работе на примере наночастиц фторидов лантана и европия изучены процессы модифицирования поверхности кристаллитов неорганических солей разными методами: постсинтетическое модифицирование (пропитка, сорбция и механохимическая активация) и модифицирование в ходе синтеза кристаллитов (*in situ*). При воздействии органическими модификаторами (β -дикетоны, кислоты, о-фенантролин, ПАР, ксиленоловый оранжевый) происходит формирование поверхностных (гетерогенных) комплексов между лигандом и ионами металла на поверхности кристаллита. Показано, что такие поверхностные комплексы близки по структуре соответствующим гомогенным комплексам. Первые имеет более медленную кинетику образования, но при этом большую устойчивость, чем вторые.

Постсинтетическое модифицирование наночастиц EuF_3 β -дикетонами и о-фенантролином приводит к росту интенсивности люминесценции образца за счет передачи энергии от лиганда иону Eu(III) в поверхностных комплексах (сенсibilизация лигандом), как показано на рис. 1. При этом плотность прививки модификатор варьирует от 0,3 до 1,5 молекул/ nm^2 и, как можно заключить из полученных данных, зависит от метода модифицирования и размера молекулы модификатора.

В случае модифицирования *in situ* можно наблюдать в разы более высокие степени прививки модификаторов, чем при постсинтетическом модифицировании. Результаты исследований позволяют заключить, что лимонная кислота координируется на поверхности

фторидов РЗЭ преимущественно бидентатно только одной карбоксильной группой, две другие карбоксильные группы остаются несвязанными и обеспечивают стабилизацию наночастиц в нейтральной и щелочной средах за счет зарядов. При понижении pH до 3 наночастицы выпадают в осадок за счет протонирования карбоксильных групп и снятия заряда. Эти процессы коагуляции и диспергирования многократно обратимы при варьировании pH. Несвязанные карбоксильные группы способны координировать ионы металлов, формируя биметаллические поверхностные комплексы [2].

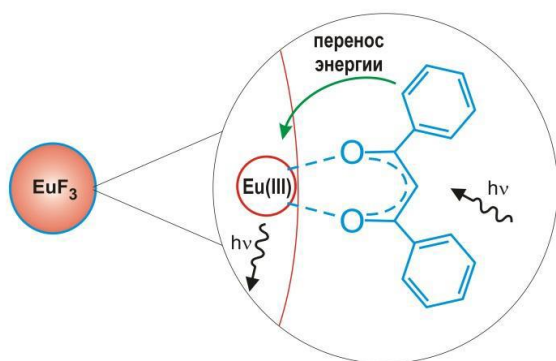


Рис. 1. Схема переноса энергии в поверхностном комплексе дибензоилметана и иона Eu(III).

Лимонная и аминокислоты при модифицировании *in situ* влияют на размер и форму образующихся кристаллитов. Добавки модификатора приводят к уменьшению размеров кристаллитов и их агрегатов. Можно заключить, что лимонная и аспарагиновая кислота селективно сорбируются на поверхностях (001), снижая скорость роста частиц в соответствующем направлении, что приводит к в 2 раза большим площадям базальных поверхностей и к в 2 раза меньшей толщине частиц.

Наночастицы, модифицированные триптофаном, проявляют характерные для данной аминокислоты люминесцентные свойства и могут быть использованы как люминесцентные метки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00875-а и № 12-03-00396-а).

[1] Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.

[2] Safronikhin A., Shcherba T., Ehrlich H., Lisichkin G. Preparation and colloidal behaviour of surface-modified EuF_3 // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 7990.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ ПРИ СИНТЕЗЕ ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

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

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

saharoff05@mail.ru

Синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов является сегодня важной и актуальной задачей для решения проблем современного материаловедения [1]. Такие характеристики веществ, как высокая температура плавления, низкая теплопроводность, фазовая стабильность и, следовательно, возможность циклической эксплуатации материалов на их основе при больших температурных перепадах важны как по отдельности, так и в комплексе. Цирконаты и гафнаты лантаноидов с общей формулой $A_2B_2O_7$, имеющие кубическую кристаллическую решётку со структурным типом пирохлора, а также твёрдые растворы на их основе, благодаря особенностям своего строения, химической инертности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления (преимущественно $>2000^\circ\text{C}$) являются перспективными соединениями для получения термостойкой оксидной керамики, защитных покрытий, а также создания оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов. При этом синтез оксидов более сложного состава ($Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$) позволяет варьировать целевые свойства в более широком диапазоне. Таким образом, целью работы являлось изучение процесса кристаллизации высокодисперсных тугоплавких оксидов со структурой пирохлора состава $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ при синтезе гликоль-цитратным методом.

В качестве реагентов использовались оксихлориды циркония и гафния, оксид лантана, лимонная кислота, этиленгликоль, концентрированная азотная кислота и водный раствор гидрата аммиака. После приготовления растворов, содержащих необходимое соотношение металлов, происходило упаривание системы до вязкого состояния. В результате дальнейшего нагрева при температуре около 250°C происходило инициирование окислительно-восстановительной реакции и самораспространяющегося синтеза с образованием оксидов, обладающих низкой насыпной плотностью (около $0,12 \text{ г/см}^3$) и содержащих остаточное количество углерода, который далее удалялся путём прокаливании на воздухе при 700°C в

течение 2 часов. Далее порошки подвергались прокаливанию при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 часов, что приводило к дополнительному структурированию и формированию кубической кристаллической решётки типа пирохлора. Фазовый состав продуктов, содержащих различное соотношение циркония и гафния, изучался методом рентгенофазового анализа. Микроструктура порошков изучалась с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Таким образом, в рамках работы изучен процесс кристаллизации высокодисперсных тугоплавких оксидов со структурой пирохлора состава $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ при синтезе гликоль-цитратным методом и установлена зависимость их структурных параметров от химического состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и гранта РФФИ 12-03-33005 мол_a_вед.

[1] Vladimir G. Sevast'yanov, Elizaveta P. Simonenko, Nikolai P. Simonenko, Konstantin A. Sakharov and Nikolai T. Kuznetsov. *Mendeleev Communications*, 2013, **23**, 17-18.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАГОТОВОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ КЕРАМИКИ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Семенов Е.А.¹, Козерожец И.В.¹, Панасюк Г.П.¹

¹Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, сектор дисперсных материалов ИОНХ РАН

irina135714@yandex.ru

Изучение процессов получения керамических и композиционных материалов на основе Al_2O_3 , которые включают синтез исходных порошков, их формование, компактирование и спекание, является актуальной задачей современного материаловедения.

Сущность технологии формирования заготовок для создания керамики с заданными свойствами заключается в приготовлении смеси порошков, состоящих из разных массовых соотношений коммерческого гидраргиллита марки МДГА (производства Пикалевского объединения «Глинозем») и электрокорунда марки F 320. Гидротермальная обработка данной смеси проводится в автоклавах объемом 18 см³ и 1000 см³. Смесь порошков помещается в стальной контейнер, который располагается в автоклаве и заливается 1,5% раствором HCl. Герметизированные автоклавы помещаются в разогретую электрическую печь и выдерживаются на воздухе при постоянной температуре при 200°C в течении 12 часов.

При гидротермальной обработке только гидраргиллита марки МДГА формируется заготовка для создания пористой керамики. Согласно результатам РФА при гидротермальной обработке происходит полный переход гидраргиллита ($Al(OH)_3$) в бемит ($AlO(OH)$) игольчатого габитуса с размером частиц до 300 нм. Полученная заготовка имеет плотность от 1,7 г/см³. Дальнейший прогрев до 1200°C не приводит к увеличению размера частицы, однако они принимают округлую форму за счет чего формируется развитая пористость.

При гидротермальной обработке в 1,5 % растворе HCl в течении 6 часов смеси порошков, состоящих из разных массовых соотношений гидраргиллита марки МДГА и электрокорунда марки F 320 формируются заготовки с плотностью от 2,5 г/см³, при этом бемит выполняет функцию связки. Дальнейший прогрев до 1200°C приводит к постепенному увеличению плотности образующейся керамики.

Разработанная технология формирования заготовок для создания керамики путем обработки в гидротермальных условиях позволяет получать керамику с различными свойствами, путем изменения состава исходной смеси порошков.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ, С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

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

Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

Оксид циркония, стабилизированный иттрием, является одним из наиболее востребованных компонентов термобарьерных покрытий и других материалов, эксплуатирующихся при высоких температурах. Благодаря широкому спектру функциональных свойств данное вещество также является востребованным в энергетике, медицине, катализе и сенсорике. При этом золь-гель метод позволяет синтезировать высокодисперсные оксиды в виде порошков, плёнок и матриц композитов [1-3].

С использованием в качестве реагентов ацетилацетонатов циркония и иттрия в ходе термообработки их раствора в изоамиловом спирте исследован процесс деструктивного замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы с образованием смешаннолигандных гидролитически активных прекурсоров. При их гидролизе методом ротационной вискозиметрии определена зависимость реологических свойств полученных растворов от состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов металлов. Полученные прозрачные гели подвергались сушке при пониженном давлении с образованием ксерогелей, которые применялись для исследования процесса кристаллизации оксида 8мол.% Y_2O_3 -92мол.% ZrO_2 . При этом ксерогель предварительно подвергался термообработке в токе аргона с формированием композиционного порошка, состоящего из оксидных частиц, распределённых в углеродной матрице. После этого производился нагрев в токе воздуха, что приводило к окислению углерода и формированию пористого оксидного порошка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол_а, 14-03-00983 А.

- [1] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 307-312.
- [2] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem*, 2012, **57**, 1521-1528.
- [3] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЛИТИЯ-ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА И МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Скопец В.А.^{1,2}, Новикова С. А.¹

¹Сектор ионного переноса ИОНХ РАН

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

scopetcv@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее энергоемкими среди известных перезаряжаемых электрохимических систем, поэтому ЛИА находят все большее применение в портативных и телекоммуникационных средствах. В настоящее ЛИА наиболее распространенным катодным материалом является кобальтит лития LiCoO_2 , который характеризуется хорошей циклируемостью и приемлемыми значениями емкости. Однако LiCoO_2 является достаточно токсичным и дорогим. Поэтому ведутся разработки альтернативных катодных материалов на основе LiFePO_4 со структурой оливина - он обладает высокой стабильностью, удельной емкостью $170 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, но он имеет и существенные недостатки: характеризуется низкой электронной и ионной проводимостями. Для увеличения электронной составляющей проводимости осуществляют нанесение углеродного покрытия. Увеличения ионной проводимости неорганических твердых электролитов возможно добиться путем гетеровалентного или гетерогенного допирования.

В данной работе для модификации LiFePO_4 использовали такой подход, как гетерогенное допирование оксидом кремния и оксидом алюминия.

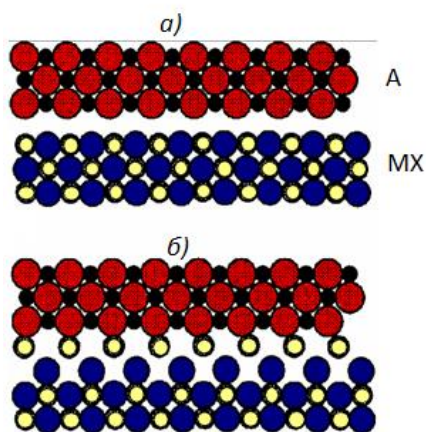


Схема образования дефектов в зоне контакта фаз оксида (А) и ионной соли (МХ). Исходные поверхности (а), межфазная граница (б) [Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. Успехи химии, 2001. Т. 70. С.307-329.].

Исходный фосфат LiFePO_4 получали золь-гель методом. Формирование композитов с оксидами, осуществляли несколькими способами: механическим способом с использованием предварительно синтезированного оксида, с помощью осаждения оксида из ТЭОС или нитрата алюминия, нанесенного на поверхность частиц LiFePO_4 . Содержание оксида варьировали от 0 до 7 wt.%. Полученные вещества были аттестованы при помощи рентгенофазового анализа, сканирующей электронной с рентгеноспектральным микроанализом, просвечивающей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии. Показано, что LiFePO_4 кристаллизуется в орторомбической модификации; на рентгенограммах композитов с SiO_2 помимо рефлексов орторомбической модификации LiFePO_4 присутствует гало, соответствующее аморфному оксиду кремния. Содержание мелкодисперсных оксидов в композите подтверждалось данными рентгеноспектрального микроанализа. Методом импедансной спектроскопии была исследована ионная проводимость. Полученные данные для некоторых из исследованных материалов приведены в Таблице 1. Как можно видеть, проводимость композитов полученных механическим способом меньше или равна проводимости исходного фосфата лития железа. А проводимость композитов, полученных осаждением оксида кремния на поверхность частиц фосфата лития-железа, увеличивается. Так для образца $\text{LiFePO}_4/4\text{wt \% SiO}_2$ (осаждение) наблюдается увеличение ионной проводимости до $2 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ по сравнению с $7 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для LiFePO_4 . Наибольшее значение проводимости получено для образца $\text{LiFePO}_4/4\text{wt \% Al}_2\text{O}_3$ (осаждение) ($5,8 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Таблица 1.

Ионная проводимость полученных материалов

Материал	Ионная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
LiFePO_4	$(7,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-12}$
$\text{LiFePO}_4 + 4\% \text{ SiO}_2$ (механический способ)	$(9,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$
$\text{LiFePO}_4 + 4\% \text{ SiO}_2$ (осаждение)	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$
$\text{LiFePO}_4 + 4\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ (механический способ)	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$
$\text{LiFePO}_4 + 4\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ (осаждение)	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$

Наиболее вероятной причиной повышения проводимости композитов, содержащих оксиды и фосфат лития железа, является сорбция ионов лития на гетерогенной поверхности. В результате на границе раздела фаз мелкодисперсных оксидов и LiFePO_4 возникает тонкий дебаевский слой с высокой ионной подвижностью. Именно за счет присутствия этого слоя и наблюдается рост проводимости в композите.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ НА ПОДЛОЖКАХ Si С БУФЕРНЫМИ СЛОЯМИ SiO_2 И TiO_2

Смирнова М.А.¹, Гераськин А.А.^{1,2}

¹ИОНХ РАН

²МГТУ МИРЭА

В докладе представлены результаты синтеза и исследований магнитных полупроводниковых пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на подложках Si с буферными слоями SiO_2 и TiO_2 . Необходимость исследований связана с поиском гомогенных магнитных полупроводниковых материалов, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур, для устройств магнитоэлектроники [1].

Как известно, порошкообразный твердый раствор состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ [1-2], характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой Кюри 430 К, а также величиной намагниченности насыщения/ M_S , превышающей M_S для феррита MgFe_2O_4 .

В тоже время M_S закристаллизованной при 1173 К пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на Si (свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой) не сопоставима с M_S гомогенного порошка аналогичного состава [2]. Значение магнитного момента насыщения составляет 16 % от намагниченности насыщения объемного материала. Низкие значения M_S пленки замещенного феррита обусловлены нежелательными процессами взаимодействия материала пленки и подложки на межфазной границе в условиях кристаллизации.

Анализ данных литературы [3] показал, что такого рода взаимодействия возможно избежать используя барьерные слои SiO_2 или TiO_2 , которые наносятся на подложку Si перед нанесением пленки. При этом наиболее высокими функциональными характеристиками обладает гетероструктура $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{Si}$ с барьерным слоем SiO_2 . Согласно термодинамическим расчётам, энергии Гиббса ΔG°_T предполагаемых реакций взаимодействия между компонентами гетероструктуры в интервале 298 ÷ 1200 К характеризуются отрицательными значениями величин, что свидетельствует о возможности протекания реакций. При этом с точки зрения термодинамики, барьерный слой TiO_2 является более эффективным по сравнению с SiO_2 .

В тоже время следует отметить, что при анализе пленочных структур методы термодинамических расчетов равновесий имеют свои ограничения. Во-первых, имеющиеся термохимические данные слишком неполны. Во-вторых, они относятся обычно к чистым и стехиометрическим соединениям. В-третьих, фазовые равновесия предельно чувствительны к неопределенности в величине свободной энергии участвующих в реакциях фаз.

Для визуальной оценки стабильности межфазных границ были исследованы поперечные срезы исследуемых структур с помощью электронной микроскопии. РЭМ-изображение поперечного среза закристаллизованной пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на Si свидетельствует о том, что в процессе отжига происходит взаимодействие пленки с подложкой с образованием, по-видимому, силицидов, состав которых не идентифицировался. Области взаимодействия приобретают каплеобразную форму, количество которых зависит, по-видимому, от времени кристаллизации.

РЭМ-изображение поперечного среза пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ с Si с буферным слоем TiO_2 показывает, что межфазная граница содержит отдельные участки поверхности наноразмерного уровня гладкости, не подверженные термической деградации, а также участки, на которых отчетливо видны нарушения буферного слоя. При этом, судя по измерению цвета, в образующихся полостях происходит взаимодействие пленки с подложкой.

По-видимому, это можно объяснить тем обстоятельством, что в процессе высокотемпературной (1173 К) кристаллизации гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ вследствие больших напряжений, обусловленных значительными различиями коэффициентов термического расширения и параметров решеток компонентов структуры, происходит локальное разрушение сплошного слоя TiO_2 .

Анализ поперечных сечений закристаллизованной гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ показывает, что защитная пленка SiO_2 на межфазной границе является гладкой без дефектов и отслоений. По-видимому, процессы взаимодействия компонентов пленки и подложки на межфазной границе в этом случае минимизированы.

Такое стабильное состояние пленки, по-видимому, связана с тем, что в условиях повышенного давления кристаллизуется кубическая решетка SiO_2 , удвоенный параметр которой в пределах 10% совпадает с параметром решетки исследуемых пленок.

Таким образом, при создании пленочных структур с востребованными функциональными свойствами состояние межфазной границы имеет определяющее значение. Исследования магнитных свойств и РЭМ-изображения полученных образцов показали, что для гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{Si}$ наиболее оптимальным вариантом является использование в качестве барьерного слоя SiO_2 .

Литература

- [1] Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. // Успехи химии. 2012. № 5. С.458–475.
- [2] А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 490–496.

НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Соловьева А.Ю.¹, Васильева Н.А.², Запорожец М.А.¹, Буслаева Е.Ю.¹, Губин С.П.¹

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

² Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

solov5565@rambler.ru

В настоящее время активно исследуются процессы нанесения на поверхность графена (Г) наночастиц (НЧ) каталитически активных металлов (Pt, Au, Pd и др.), полупроводниковых оксидов (ZnO, TiO₂, SnO₂ и др.) и магнитных наночастиц (Fe₃O₄, Ni, Co и др.) в связи с перспективностью таких композитов для применения в катализе, топливных элементах, магнитных носителях информации и других областях науки и техники.

В связи с этим целью данной работы было получение нанокompозита Г/ Fe₃O₄, в котором на поверхности графена будут зафиксированы НЧ Fe₃O₄.

Синтез образцов проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО) в изопропанолe используя модифицированный метод Хамерса. Затем, в инертной атмосфере, диспергировали полученный ГО в N-метил-пирролидоне, и добавляли раствор Fe(acac)₃. Далее систему ГО/Fe₃O₄ восстанавливали до Г/Fe₃O₄ в сверхкритическом изопропанолe (СКИ). Из предыдущих исследований, которые проводились в данной лаборатории, следует, что Fe₃O₄ не восстанавливается в СКИ, но при этом происходит укрупнение частиц за счет высокотемпературной обработки.

Для характеристики НЧ использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), а также проводили исследования магнитных характеристик полученного нанокompозита.

Методом ПЭМ установлено, что полученные образцы содержат наночастицы с близкой к сферической формой. Средний размер НЧ Fe₃O₄ в нанокompозите ГО/Fe₃O₄ составил ≈ 5 нм, а в нанокompозите Г/Fe₃O₄ частицы укрупнились до размера $\approx 27,5$ нм.

Анализ картин рентгеновской дифракции выявил наличие в образцах двух фаз: Fe₃O₄ с кубической структурой кристаллической решетки – шпинели (JCPDS 85-1436) и ГО в первом случае; Fe₃O₄ (с аналогичной структурой) и Г – во втором.

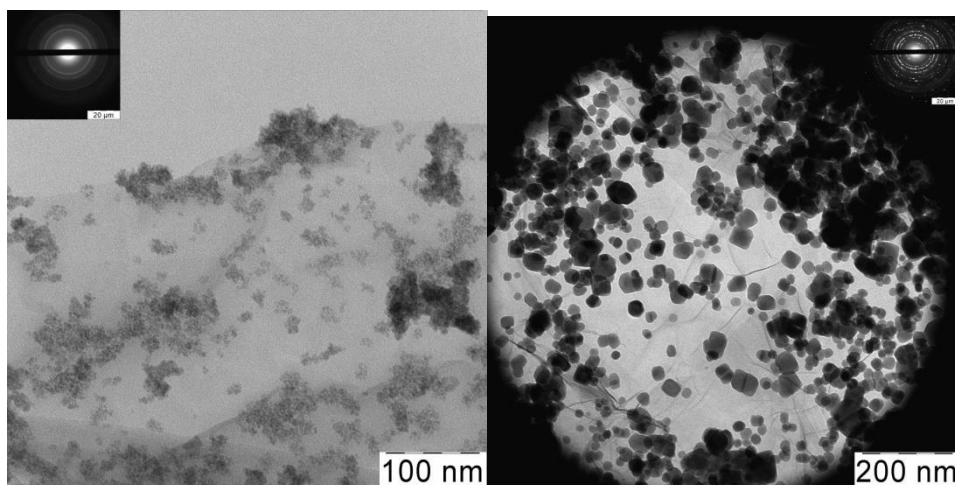


Рис.1 Микрофотографии ПЭМ для нанокompозитов: слева - ГО/Fe₃O₄, справа - Г/Fe₃O₄

В ходе магнитных измерений был определен магнитный гистерезис шпинели Fe₃O₄ и нанокompозита Г/Fe₃O₄. По петлям гистерезиса были рассчитаны коэрцитивная сила, остаточная и предельная намагниченность веществ. Эти данные приведены в табл. 1.

Параметр Образец	Коэрцитивная сила (H _к), Oe	Предельная намагниченность (M _s), а.е.	Остаточная намагниченность (M _R), а.е.
Fe ₃ O ₄	20	22*10 ⁻⁴	9*10 ⁻⁴
Г/Fe ₃ O ₄	60	0,32	0,21

Табл. 1. Магнитные характеристики исследованных образцов.

Таким образом, в данной работе был разработан новый метод получения магнитных наночастиц Fe₃O₄ на поверхности графена восстановлением нанокompозита ГО/ Fe₃O₄ в сверхкритическом изопропанолe. Полученный нанокompозит имеет высокую коэрцитивную силу и намагниченность по сравнению с Fe₃O₄ (шпинелью).

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 14-03-32009 мол_а «Композиционные материалы на основе наночастиц оксидов железа и церия на поверхности графена.», РФФИ грант № 13-03-12249 офи_м «Синтез металлосодержащих нанокompозитов на основе графена с помощью сверхкритического изопропанола»).

ПОИСК МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СРЕДИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ С ФЕНАНТРОЛИНОМ

Солодухин Н.Н.¹, Уточникова В.В.^{1,2}

¹Лаборатория химии координационных соединений Химического факультета МГУ им.

М.В.Ломоносова, Россия

²ФИАН им. П.Н.Лебедева РАН, Россия

Nikolay.Solodukhin@gmail.com

В последнее время возрастает интерес к применению люминесцирующих материалов в качестве люминесцентных меток, и особое место среди таких соединений занимают соединения с температурно-зависимой люминесценцией. Для ряда применений необходимы вещества, интенсивность люминесценции которых увеличивалась бы при охлаждении. В качестве таких веществ могли бы выступать Tb(L)₃(Q), где HL – анион, которой отвечает за сенсбилизацию люминесценции, а Q – нейтральный лиганд, который является тушителем люминесценции при комнатной температуре.

Целью данной работы стал поиск материалов с эффектом температурного тушения люминесценции среди РЛК состава Tb(L)₃(Q), где Q = phen – 1,10-фенантролин, а L⁻ - анион неорганической или ароматической карбоновой кислоты или бета-дикетонат-анион. В задачи работы входили синтез таких РЛК и изучение факторов, влияющих на соотношение интенсивностей люминесценции (I₇₇/I₃₀₀) при комнатной температуре (300 K) и температуре жидкого азота (77 K).

Синтезированы серии разнолигандных комплексов состава Tb(L)₃(phen)(H₂O)_x [HL = бензойная кислота (HL¹), салициловая кислота (HL²), 3-гидроксibenзойная кислота (HL³), 4-гидроксibenзойная кислота (HL⁴), 2,4-дигидроксibenзойная кислота (HL⁵), а также дипивалоилметан Hdrpm]. Для выявления роли фенантролина и групп-тушителей люминесценции тербия были проведены прямые измерения интенсивности люминесценции при разной температуре параллельно с измерением времени жизни возбужденного состояния. Показано, что тушение люминесценции происходит при увеличении числа OH- и СН-групп. Влияние фенантролина на гашение люминесценции иона тербия было выявлено при сравнении интенсивности соответствующих гидратов и РЛК. Показано, что именно

сочетание обоих факторов приводит к многократному увеличению температурного эффекта, для которого предложена схема переноса энергии с участием уровней колебательных групп, а достигнутые величины I_{77}/I_{300} составили $I_{77}/I_{300}=80$ (рис.1) для $\text{Tb}(\text{L}^5)_3(\text{phen})$, и $I_{77}/I_{300}=1200$.



Рис. 1. а) Схема гашения люминесценции $\text{Tb}(\text{L})_3(\text{phen})$. б) Спектры люминесценции $\text{Tb}(\text{L}^5)_3(\text{phen})$ при комнатной температуре и 77К

ЛЕГКИЙ СПОСОБ ПЕРЕНОСА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ИЗ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ОРГАНИЧЕСКУЮ.

Степанова И.А.¹, Иони Ю.В.², Губин С.П.²

¹ Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

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

irishka16007@mail.ru

Получение и исследование наночастиц (НЧ) золота в настоящее время является актуальной задачей. Они привлекают повышенное внимание благодаря их вкладу в развитие нанотехнологии, который обусловлен их уникальными оптическими, электрическими, физико-химическими и химическими свойствами.

Наиболее простой и распространённый метод получения НЧ Au – восстановление $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе в присутствии стабилизирующих лигандов. Роль лигандов сводится к изменению поверхностных свойств НЧ, гидрофобно-гидрофильных характеристик, положения максимума поглощения полосы плазмонного резонанса. Органические лиганды делают наночастицы стабильными и диспергируемыми в неводных средах с помощью стерического отталкивания. В отличие от необратимой агрегации электростатически стабилизированных наночастиц в воде, НЧ золота, покрытые алкан-тиолами настолько стабильны, что они могут быть высушены в порошок и редиспергированы в растворителе без изменения размера. Наиболее часто для стабилизации наночастиц используют тиолы с длинными неразветвлёнными углеводородными радикалами.

Поэтому целью данной работы была разработка метода переноса НЧ Au из водного раствора в органический, с покрытием их лигандом.

Синтез проводили в две стадии. Сначала наночастицы золота в воде получали восстановлением $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ боргидридом натрия. Такие наночастицы имеют малые размеры (3-5 нм), однако из-за отсутствия лигандной оболочки через некоторое время происходит их агломерация до 16 нм (Рис.1). Для стабилизации наночастиц к полученному раствору ярко-красного цвета добавляли 5 мл ацетонитрила. Ацетонитрил является промежуточным веществом в процессе фазового переноса. Он является доступным

растворителем, легко смешивается с водой, и практически не смешивается с гексаном, поэтому в процессе переноса ацетонитрил выступает как промежуточный лиганд.

Затем в полученную систему добавили раствор 0,5 мкмоль додекантиола в 5мл гексана. После непродолжительного перемешивания фаза вода-ацетонитрил стала бесцветной, а гексан стал темно-розовым из-за переноса наночастиц золота, покрытых гидрофобным лигандом. После завершения синтеза все побочные продукты реакции остаются в фазе вода-ацетонитрил. В результате реакции были получены наночастицы золота, покрытые додекантиолом, с узким распределением по размерам, средний размер наночастиц составил 4 нм (Рис.2).

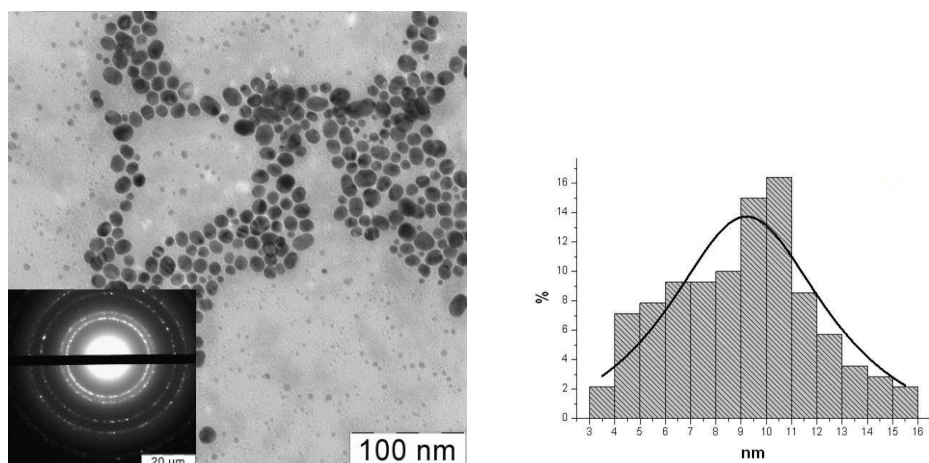


Рис. 1. ПЭМ изображение и распределение по размерам дисперсии НЧ Au в воде

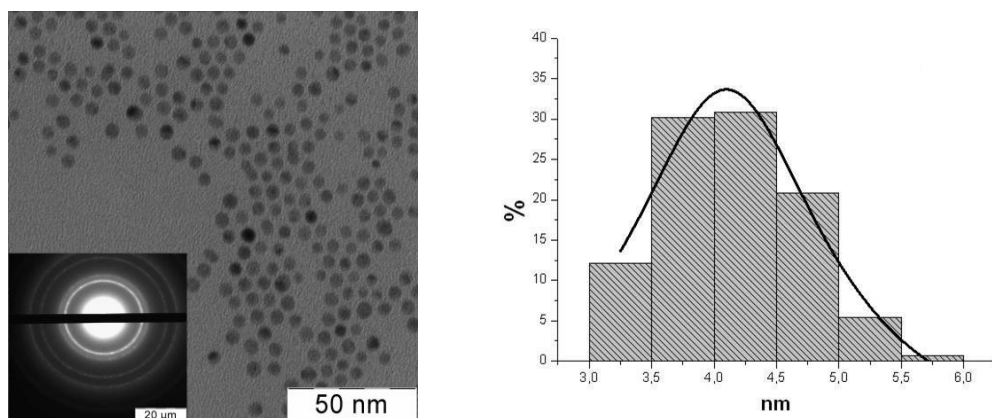


Рис. 2 ПЭМ изображение и распределение по размерам дисперсии НЧ Au в гексане

Таким образом, мы получили стабильные наночастицы золота со средним размером 4нм путем переноса наночастиц из водной фазы в органическую при использовании ацетонитрила как промежуточного растворителя.

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 14-03-31813 мол_a).

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ GaSb-MnSb МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Тимофеев А.В.¹, Бунцевич Р.Л.²

¹ Кафедра технологии материалов электроники, НИТУ МИСиС

² Кафедра радиоэлектронных средств, Белорусский Государственный университет
информатики и радиоэлектроники (БГУИР)

atimofeev2010@rambler.ru

hanxi@mail.ru

В настоящей работе синтезированы пленки ферромагнитного композита GaSb-MnSb. Интерес к таким материалам, известным в литературе как гранулированные структуры, обусловлен возможностью обнаружения в них эффекта гигантского магнитного сопротивления (ГМС). Материалы обладающие таким эффектом представляют значительный интерес для устройств спинтроники

Импульсным лазерным осаждением, с использованием механической сепарации капель, синтезированы пленки композита GaSb-MnSb толщиной 80-130 нм на лейкоапатитовых подложках. В качестве исходного материала для напыления использовался эвтектический сплав системы GaSb-MnSb, содержащий 41 мол.% MnSb и 59 мол.% GaSb. Пленки были однородны согласно данным электронной и атомно-силовой микроскопии, для пленок характерен дырочный тип проводимости. Электрические свойства пленок зависели от технологических условий получения. Лучшие образцы пленок имели удельное сопротивление $7 \cdot 10^{-3}$ ом·см, концентрацию $8,1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и подвижность носителей заряда $1 \cdot 10^2$ см²·В⁻¹·с⁻¹. Для пленок, синтезированных при подогреве подложки до 300°C, характерно отрицательное магнитное сопротивление, величина которого падала с ростом сопротивления пленки. Насыщение на кривых намагниченности происходило в магнитном поле $\sim 0,1$ Т. Оценка коэрцитивной силы по магнито-полевым зависимостям показывало, что пленки относятся к мягким магнетикам с величиной коэрцитивной силы не более $8 \cdot 10^3$ А/м. Для пленок выращенных при температуре 100°C коэрцитивная сила увеличивалась, составляя величину порядка $2,5 \cdot 10^4$ А/м. Насыщение намагниченности зависело от ориентации магнитного поля относительно плоскости образца и достигалось при 0,1 -0,5 Т [1].

[1] *Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Аранзон Б.А. и др.* Синтез магнитных пленок композита системы GaSb-MnSb методом импульсного лазерного осаждения // Ж.неорг.мат., 2014, Т.50, №9, С.

ФЕНИЛТЕЛЛУРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАРАЦИМЕНРУТЕНИЙ ДИИОДИДА

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

Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

Сектор химии обменных кластеров

olga_tikhonova12@mail.ru

Ареновые комплексы рутения используются в качестве катализаторов метатезиса олефинов [1] и противораковых препаратов [2]. На фоне большого количества серасодержащих комплексов [3] теллуросодержащие комплексы недостаточно хорошо изучены.

При взаимодействии $[(\text{сумен})\text{RuCl}_2]_2$ с KI в ацетоне образуется димерный комплекс $[(\text{сумен})\text{RuI}_2]_2$, который легко экстрагируется хлористым метиленом. При добавлении раствора комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ в CH_2Cl_2 происходит образование нового соединения (рис. 1). Пригодные для РСА кристаллы комплекса $(\text{сумен})\text{RuI}_2(\mu\text{-TePh})\text{CpFe}(\text{CO})_2$ были выделены последующей кристаллизацией из бензола.

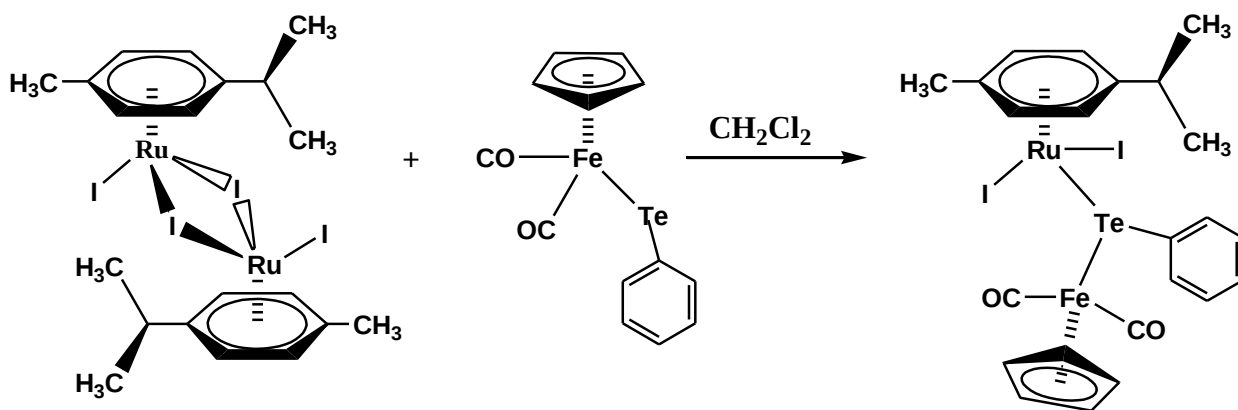


Рис. 1

По данным РСА длина связи Ru-Te 2.6782(5) Å укорочена в сравнении с суммой ковалентных радиусов примерно на 0.2 Å ($R_{\text{Ru}} + R_{\text{Te}} = 1.46 + 1.38 = 2.84$ Å). Длины связей Ru-I также укорочены по отношению к сумме ковалентных радиусов ($R_{\text{Ru}} + R_{\text{I}} = 1.46 + 1.39 = 2.85$) и составляют 2.7427(6) и 2.7185(5) Å. [4]

При обработке $[(\text{cymen})\text{RuCl}_2]_2$ KI в ацетоне с последующим действием фенилтеллуриодида, полученного при взаимодействии дифенилдителлура и элементарного иода, получается комплекс $(\text{cymen})\text{RuI}_2(\text{ITePh})$ (рис. 2), который был выделен в виде монокристаллов.

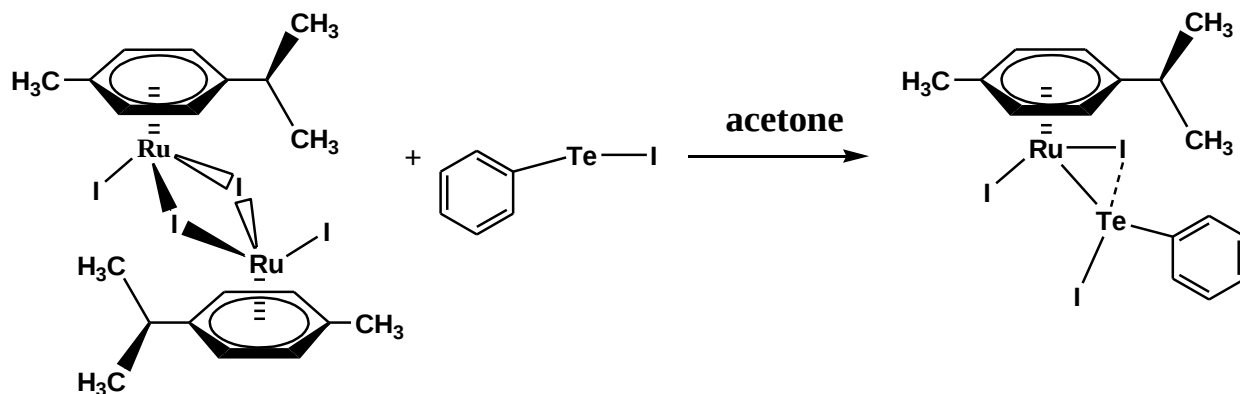


Рис. 2

По данным РСА длины связей Ru-Te и Ru-I (2.5983(18) Å и 2.7421(18) Å соответственно), меньше в сравнении с суммой ковалентных радиусов ($R_{\text{Ru}} + R_{\text{Te}} = 1.46 + 1.38 = 2.84$ Å, $R_{\text{Ru}} + R_{\text{I}} = 1.46 + 1.39 = 2.85$), что позволяет говорить о мостиковом положении атома иода [4].

- [1] Dias E.L., Grubbs R.H. Synthesis and investigation of homo- and heterometallic ruthenium olefin metathesis catalysts exhibiting increased activities – *Organometallics*, 1998, P. 2758–2767.
- [2] Page S. Ruthenium compounds as anticancer agents – *Education in Chemistry*, 2012, P.26-29
- [3] Shin R.Y., Bennett M.A., Goh L.Y. et al. Arene-ruthenium complexes of an acyclic thiolate-thioether and tridentate thioether derivatives resulting from ring-closure reactions – *Inorg. Chem.*, 2003, P. 96-106.
- [4] Cordero B., Gromez V., Platero-Prats A. E. et al. Covalent radii revisited – *Dalton Trans.*, 2008, P. 2832–2838.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕДАЧИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ РЕКТИФИКАЦИЕЙ В ОБЛАСТИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ

Трубьянов М.М., Мочалов Г.М., Воротынцев В.М., Перевезенцев А.А.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Нижний Новгород

m.trubyanov@yandex.ru

Ректификация при повышенном давлении все чаще используется для разделения смесей, концентрирования изотопов и глубокой очистки сжиженных газов [1, 2]. Это связано с актуальной проблемой снижения энергоёмкости технологий разделения и глубокой очистки веществ. Увеличение давления в ректификационной колонне позволяет повысить температуру процесса, отказаться от криогенных теплоносителей и существенно снизить энергозатраты на ректификацию. Кроме того, с повышением давления в колонне возрастает пропускная способность насадки, что позволяет увеличить производительность [2, 3]. Однако повышение температуры и давления в колонне приводит к существенному изменению как фазового равновесия, так и кинетики массопередачи, что обуславливает необходимость исследования одновременного влияния температуры, давления и нагрузки на общую эффективность разделения.

В настоящей работе рассматривается поведение маломасштабных ректификационных колонн с высокоэффективной спирально-призматической насадкой при глубокой очистке сжиженных газов в области повышенных давлений. Изменение кинетики массопередачи и фазового равновесия с повышением давления и температуры исследуется на примере систем на основе высокочистого моносилана и высокочистого аммиака с примесями углеводородов, имеющих близкий к единице коэффициент разделения жидкость-пар.

Получены экспериментальные зависимости фактора разделения и высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от температуры (давления) в стационарном безотборном режиме при работе колонны с нагрузкой, равноудаленной от предельной. Показано, что с ростом температуры и давления условия массопередачи улучшаются

благодаря увеличению времени контакта фаз за счет снижения скорости пара, уменьшению диффузионного сопротивления жидкой фазы, а также увеличению межфазной поверхности. С другой стороны, повышение температуры в колонне неблагоприятно влияет на фазовое равновесие – коэффициент разделения жидкость-пар монотонно приближается к единице, что снижает разделительный эффект. Взаимодействие двух противоположно направленных эффектов обуславливает экстремальный характер температурной зависимости фактора разделения колонны, обнаруженный экспериментально для разбавленных растворов на основе моносилана и на основе аммиака.

Экспериментальные и расчетные данные показывают хорошее согласие. Поведение системы на основе высокочистого аммиака также смоделировано для случая менее эффективной нерегулярной насадки в виде колец Рашига. Расчет показывает аналогичность общего характера температурных зависимостей ВЭТТ и фактора разделения, однако выявлены отличия в поведении параметров массопередачи (частных коэффициентов массоотдачи в жидкой и паровой фазах, а также поверхности контакта фаз) по сравнению с высокоэффективной спирально-призматической насадкой.

Результаты проведенных исследований представляют интерес для оптимизации процесса ректификационной очистки сжиженных газов по температуре (давлению). Показано, что повышение температуры и давления в ректификационной колонне при глубокой очистке сжиженных газов позволяет сохранить высокую эффективность разделения по сравнению с ректификацией при атмосферном давлении, а также существенно снизить энергозатраты и повысить производительность.

- [1] M. Assaoui et al. Distillation under high pressure: a behavioral study of packings // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. № 6. P. 702.
- [2] A. Laurent Separation operations and equipment. In High pressure process technology: Fundamentals and Applications. (Eds. A. Bertucco and G. Vetter), Vol. 9, Industrial Chemistry Library, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [3] C.W. Fitz et al. Performance of structured packing in a commercial-scale column at pressures of 0.02-27.6 bar // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 30 P. 512.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЮИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С СИЛИКАГЕЛЕВЫХ И ГРАФИТОВОГО СОРБЕНТОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Усович О.И., Покровский О.И., Леменовский Д.А., Паренаго О.О., Лунин В.В.

Сектор химических процессов в сверхкритических средах лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН

oleggnutiigus@mail.ru

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) - перспективный метод препаративной очистки природных и синтетических веществ. Особые транспортные свойства сверхкритических флюидов позволяют реализовывать хроматографическую очистку в СФХ с большей скоростью по сравнению с жидкостной хроматографией. Однако СФХ в своём классическом варианте не вполне приспособлена к работе с полярными водорастворимыми соединениями, такими как соли аммония. В ней эти вещества элюируются с большими временами удерживания и с очень существенными отклонениям форм пиков от гауссовой.

Одной из главных причин сильного уширения хроматографических пиков в СФХ является частичная или полная ионизация ионогенного аналита. Долгое время единственным способом решения этой проблемы было использование различных ион-парных добавок, роль которых сводилась к полному подавлению ионизации аналита. Это приводило к уменьшению времени удерживания аналита и придаче гауссовой форме получившимся хроматографическим пикам. Однако в работах [1, 2] было показано, что при использовании в качестве неподвижной фазы СФХ сорбентов с пришитыми аминными группами вторичные, третичные и четвертичные амины элюируются с небольшими временами удерживания без использования ион-парных добавок. Исследователями этого коллектива было предложено следующее объяснение этого феномена. Постулируется образование метилугольной кислоты в смеси метанола и диоксида углерода в сверхкритических условиях. Образовавшаяся кислота протонирует аминные группы сорбента. Возникающее электростатическое отталкивание между неподвижной фазой и катионом аналита приводит к искажению формы пиков аммониевых солей с уширением переднего фронта. При вводе в подвижную фазу ион-парной добавки (например, ацетата аммония) напротив слоя аммониевых катионов сорбента

выстраивается слой противоионов (ацетат-анионов). Тем самым хроматографическое разделение переводится в ион-парный режим, вследствие чего формы пиков исправляются, а удерживание солей аммония растёт.

Вышеприведённые предположения не были неопровержимо доказаны, и одной из целей данной работы является их проверка. В данной работе были проведены разделения модельных аммониевых солей в СФХ на различных колонках с использованием сверхкритического диоксида углерода как основного компонента подвижной фазы и метанола как соразтворителя. В качестве модельных соединений выступали фармацевтические субстанции на основе аммониевых солей: сульфат салбутамола и гидрохлорид доксорубина.

В ходе исследования получены любопытные данные. Во-первых, эффект уширения переднего фронта в некоторых условиях обнаруживался и на чистом силикагеле. На первый взгляд, это делает вышеизложенную теорию несостоятельной. Однако в данном случае возможна динамическая модификация колонки сорбцией аммониевого аналита, что может служить причиной такой формы хроматографических пиков. Во-вторых, показано, что уширение переднего фронта наблюдается не при любом содержании метанола в системе, а только по достижении определённых значений, индивидуальных для каждой колонки и каждого тестового вещества. Кроме того, некоторые полученные данные, а также внимательный анализ литературы свидетельствуют не в пользу версии о протонировании аминных сорбентов в среде СФХ при использовании спиртовых соразтворителей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-31661.

Литература

- [1] J. Zheng, L.T. Taylor, J.D. Pinkston. Elution of cationic species with/without ion pair reagents from polar stationary phases via SFC // *Chromatographia*. - 2006. - Vol. 63. - P. 267-276.
- [2] J. Zheng. Supercritical fluid chromatography of ionic compounds: PhD in Chemistry Thesis. - Blackburg, Virginia, USA, 2005. - 148 p.

ОСОБЕННОСТИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ, МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Уточникова В.В.^{1,2}

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

²ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН

valentina@inorg.chem.msu.ru

В докладе будут обсуждены особенности человеческого цветовосприятия, рассмотрены фундаментальные основы люминесценции, основные принципы фото- и электролюминесценции органических и неорганических соединений и материалов. Будет проведено сравнение образования возбужденного состояния и механизмов электролюминесценции органических и неорганических соединений и обсуждены подходы к созданию светоизлучающих диодов и факторы, влияющие на эффективность их работы.

Будут также рассмотрены характеристики основных классов люминесцирующих материалов, их применении и перспективы развития, а также освещены современные задачи в области люминесценции.



Рис. 1. Эволюция источников освещения

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ И HfO_2 : ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В СОСТАВЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ЛЕНТ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Харченко А.В.¹, Чепиков В.Н.², Щукин А.Е.¹, Куимов А.Н.², Григорьев А.Н.¹

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

²Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

kharchenko.andrey@gmail.com

Методом химического осаждения из раствора (*Chemical Solution Deposition, CSD*) можно получать покрытия как аморфных, так и кристаллических оксидов. В этом случае применяют более дешевые, по сравнению физическими методами осаждения тонких пленок, реактивы и оборудование. Поэтому в последнее десятилетие делаются активные попытки применения метода *CSD* в технологии ВТСП-лент второго поколения [1].

Целью настоящей работы было нанесение методом *CSD* высокоориентированных пленок $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и HfO_2 со структурой пирохлора и/или флюорита на протяженные (до 10 метров) биаксиально-текстурированные ленты-подложки из сплава Ni-5%(ат.)W (Ni-5W) как основы для последующего осаждения слоя $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Выбранные оксиды в архитектуре лент выполняют роль буферного слоя, химически инертного по отношению к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Пленки этого материала могут быть эпитаксиально выращены на поверхности биаксиально-текстурированного сплава Ni-5W и, благодаря этому, обеспечивают передачу кристаллографической текстуры от металлической подложки к слою сверхпроводника. Кроме того, при достаточной толщине они могут эффективно предотвращать диффузионное проникновение компонентов подложки в слой ВТСП (было показано для оксида $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [2,3]) и препятствовать ее окислению на этапах высокотемпературной обработки.

Исходные вещества-прекурсоры в методе *CSD* должны при разложении образовывать оксиды и обладать значительной растворимостью. Этим требованиям соответствуют нитраты, некоторые карбоксилаты и другие комплексные соединения металлов с органическими лигандами. Кроме того, важны реологические характеристики растворов, такие как вязкость и угол смачивания поверхности, которые влияют на образование макроскопических дефектов в пленках (поперечные и продольные полосы, пузыри, трещины и др.). В настоящей работе в качестве прекурсоров мы изучали растворы карбоксилатов

(оксалаты, ацетаты, пропионаты, трифторацетаты) в карбоновых кислотах. Их состав и термическую устойчивость подтверждали методами элементного, термического анализа, ИК-спектроскопии и ПМР. Качество полученных после отжига оксидных пленок было охарактеризовано рядом физико-химических методов анализа. Для оценки толщин применялись разномасштабная растровая электронная микроскопия (cross section) и Стратегия – определение толщины по данным рентгеноспектрального микроанализа. С помощью методов рентгеновской дифракции (РФА, ϕ -сканирование, кривые качания) и дифракции обратноотраженных электронов доказан фазовый состав, оценена степень текстурирования и разориентации кристаллитов.

На основе из полученных оксидов методом *CVD* осаждали высокотемпературный сверхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Показано, что такого типа оксидные архитектуры способны демонстрировать сверхпроводящие свойства и могут быть использованы в практических применениях.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-03-00754а, № 14-03-32063.

- [1] Под ред. Гояла А. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников – М.: ЛКИ, 2009.
- [2] Sathyamurthy S., Paranthaman M., Heatherly L., et al. Solution-processed lanthanum zirconium oxide as a barrier layer for high *I*-c-coated conductors // J. Mater. Res. 2006. V. 1. No 4. P. 910.
- [3] Харченко А.В., Григорьев А.Н., Самойленков С.В., Кауль А.Р. Получение из раствора высокоориентированных пленок цирконата лантана – буферных слоев для сверхпроводящих лент на основе ВТСП // Докл. РАН. 2013. Т. 452. № 4. С. 396.

СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (МУНТ) И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Хусаинов Р.Р., Попов В.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Сектор физикохимии высокотемпературных и сенсорных материалов

В настоящее время наблюдается большой интерес исследователей как к углеродным нанотрубкам, так и к покрытиям на основе диоксида олова. Первые, благодаря оптической прозрачности и высокой электропроводности имеют перспективы применения в электронике, в качестве прозрачных электродов для дисплеев и солнечных батарей, проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств; а благодаря низкой плотности и довольно большой механической прочности - в строительстве[1]. Тонкие пленки на основе диоксида олова или ИТО используются как прозрачные электроды для многих устройств, таких как LCD.

Целью работы являлся синтез оптически прозрачных покрытий на основе диоксида олова и МУНТ, а также исследование их электрофизических свойств.

Подложки (предоставлены РХТУ им. Д. И. Менделеева) представляли собой флоат-стекло с МУНТ нанесенными из водной суспензии. Все подложки различались количеством МУНТ (1, 4, 5 слоев). Для сравнения диоксид олова также наносился на стекло без МУНТ. В качестве прекурсора диоксида олова использовалось летучее соединение олова $[\text{Sn}(\text{18K6})\text{Cl}_4]$ [2]. Осаждение проводилось на установке химического парового осаждения при атмосферном давлении (APCVD), в одних и тех же условиях (скорость потока 50 мл/мин, температура подложки 300°C).

Все полученные образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного микроанализа, атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгенофазового анализа (РФА). Были измерены светопропускание в видимом диапазоне и электропроводность образцов. В работе было установлено, что при введении МУНТ в диоксид олова уменьшается сопротивление и светопропускание покрытий.

[1] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

[2] Stoycheva T. T., Vallejos S., Pavelko R.G., Popov V.S., Sevastyanov V.G., Correig X. Aerosol assisted chemical vapour deposition of SnO_2 thin films for gas sensors application // Chemical Vapor Deposition. - 2011. - Vol. 17. - P. 247-252.

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/QD-CdSe

Чижов А.С.¹, Дроздов К.А.², Крылов И.В.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет

art358b@gmail.com

Нанокристаллические широкозонные оксиды металлов, на поверхности которых иммобилизованы полупроводниковые квантовые точки (КТ) известны как эффективные фотокатализаторы, в которых под действием видимого излучения происходит процесс генерации и разделения носителей заряда. В настоящее время обсуждается их применение в качестве функциональных материалов для солнечных батарей и газовых сенсоров. Квантовые точки в данном случае выполняют роль сенсibilизатора, который смещает спектральную чувствительность широкозонных оксидов в область видимого спектра.

В данной работе мы исследовали фотопроводимость и газовую чувствительность нанокристаллического ZnO, сенсibilизированного КТ CdSe. Нанокристаллический ZnO с размером кристаллитов 15-20 нм получен осаждением из водного раствора. КТ CdSe со средним диаметром 2,8 нм получены методом коллоидного синтеза. Сенсibilизацию проводили методом прямой адсорбции из водного золя КТ CdSe, стабилизированных 3-меркаптопропионовой кислотой.

Перенос носителей заряда в нанокомпозитах ZnO/QD-CdSe обусловлен согласованным взаимным расположением энергетических зон полупроводникового оксида и КТ CdSe. При возбуждении КТ светом происходит переход электронов на уровень, лежащий по энергии выше, чем зона проводимости ZnO. Возможность переноса фотовозбужденных электронов от КТ CdSe к ZnO определяется суммарным изменением свободной энергии ΔG системы. Для выбранной системы ZnO/QD-CdSe с размером КТ 2,8 нм величина ΔG отрицательна [1]. Таким образом, облучение нанокомпозитов ZnO/QD-CdSe светом приводит к увеличению концентрации неравновесных носителей заряда в ZnO и как следствие, к возрастанию электропроводности материала. При этом в квантовых точках образуются вакансии, которые могут быть акцепторами электронов в окислительно-восстановительных реакциях на поверхности полупроводникового оксида.

На рис. 1 показаны спектры поглощения КТ CdSe в водном золе (2) и спектр поглощения нанокompозита ZnO/QD-CdSe (3) в сравнении со спектром его фотопроводимости (4). Максимум поглощения КТ CdSe и ZnO/QD-CdSe находится вблизи 540 нм, что также соответствует краю возрастания фотопроводимости ZnO/QD-CdSe. При этом для чистого ZnO край поглощения расположен вблизи 400 нм (1).

Газовая чувствительность нанокompозитов ZnO/QD-CdSe была исследована по отношению к NO₂, при комнатной температуре, в условиях периодической подсветки маломощным светодиодом с $\lambda=532$ нм. Периодичность включения и выключения светодиода составляла 2 минуты. При этом реализуется режим, при котором разница в сопротивлении образца на свету и в темноте, достигаемая за определённый промежуток времени, зависит от концентрации NO₂ (рис. 2). Механизм фотодесорбции NO₂, связанный с изменением электропроводности нанокompозита, по нашему мнению согласуется с моделью, предложенной в [2] для фотодесорбции O₂. Данная работа представляет интерес для разработки газовых сенсоров с низким энергопотреблением, способных детектировать газы-окислители в воздухе при комнатной температуре на уровне ПДК рабочей зоны.

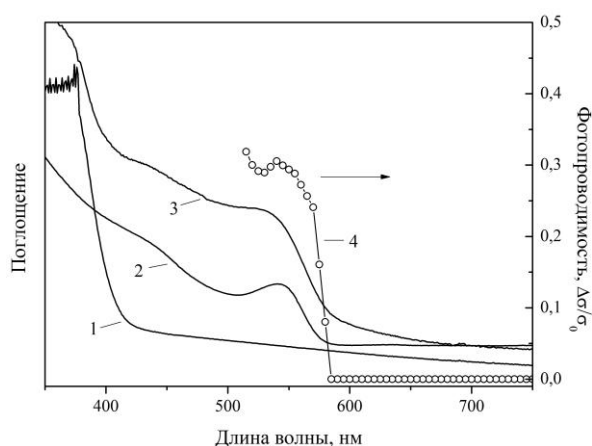


Рис.1

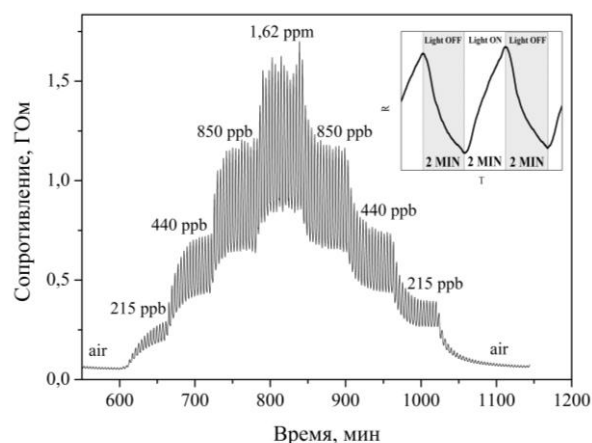


Рис. 2

- [1] Carlson B., Leschkies K., Aydil E.S., Zhy X.-Y. Valence Band Alignment at Cadmium Selenide Quantum Dot and Zinc Oxide (1010) Interfaces // J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 8419-8423
- [2] Hou D., Dev A., Frank K., Rosenauer A., Voss T. Oxygen-Controlled Photoconductivity in ZnO Nanowires Functionalized with Colloidal CdSe Quantum Dots // J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 19604-19610

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ

*Чистяков А.В.¹, Губанов М.А.¹, Жарова П.А.¹, Мурзин В.Ю.^{1,2}, Николаев С.А.³,
Кривенцов В.В.⁴, Цодиков М.В.¹*

¹ИНХС РАН, Москва, Россия

²Российский Научный Центр «Курчатовский Институт», Москва, Россия

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

⁴ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

chistyakov@ips.ac.ru

В настоящее время активные, селективные и стабильные катализаторы, содержащие наноразмерные активные компоненты, играют значительную роль как в области нефтехимии и нефтепереработки, так и в области энергетики, связанной, в том числе, с разработкой каталитических процессов, направленных на получение топливных компонентов на базе возобновляемого сырья. Ввиду постоянного поиска способов увеличения активности и стабильности каталитических систем в области гетерогенного катализа ведутся работы по модифицированию уже созданных катализаторов и разработке новых образцов. Одним из направлений таких работ является создание биметаллических (полиметаллических) катализаторов, т.е. введение второго металла в каталитическую систему. Добавленный металл может изменять электронное строение основного компонента и/или структуру активных центров. Особенно интересными в данном контексте представляются пары металлов обладающие свойством синергизма, т.е. неаддитивного увеличения каталитической активности.

В настоящей работе представлены результаты по разработке биметаллических систем на основе оксида алюминия, модифицированного Au-Ni [1-2], Re-W [3-4], Re-Ta активными компонентами, обладающими ярко выраженным синергизмом каталитического действия в реакциях превращения спиртов во фракцию алифатических углеводородов.

Будут рассмотрены Pd и Zn [5-6] содержащие катализаторы на основе различных носителей, на примере которых будет показано влияние природы носителя на структуру активных центров и свойства каталитической системы в целом.

С использованием комплекса структурных физико-химических методов анализа будет охарактеризован генезис биметаллических катализаторов и выявлены корреляции между структурными данными и каталитической активностью.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы РФФИ (гранты 12-03-00489, 12-03-33062, 13-03-12034, 14-03-31758), Совету по грантам Президента РФ для поддержки молодых учёных грант № МК-5328.2014.3 и ведущих научных школ грант № НШ-5232.2012.3.

[1] Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V. Novel gold catalysts for the direct conversion of ethanol into C₃+ hydrocarbons// J. Catal. 2013. 297.P. 296.

[2] Николаев С. А., Чудакова М.В., Чистяков А.В., Кривенцов В.В., Цодиков М.В. Восстановительная дегидратации этанола в углеводороды на Ni- и Au-содержащих нанокompозитах// Рос. Нанотех. 2012. № 7. С. 327.

[3] Цодиков М.В., Чистяков А.В., Яндиева Ф.А., Кугель В.Я., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И., Дробот Д.В., Петракова О.В. Катализатор и способ получения алкано-олефиновых углеводородов в его присутствии // Патент России. № 2391133. 2010.

[4] Chistyakov A., Tsodikov M., Chudakova M., Gekhman A., Moiseev I. New aspects of Bioethanol One-step Catalytic Conversion to Fuel Components// Chem. Eng. Trans. 2011, V. 24. 175.

[5] Чистяков А.В., Цодиков М.В., Мурзин В.Ю., Яндиева Ф.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Моисеев И.И. Сокаталитический эффект палладия и цинка в реакции конденсации углеродного остова спиртов в углеводороды// Кинет. Катал. 2011. Т. 52. № 2. С. 266.

[6] Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Жарова П.А., Цодиков М.В., Кривенцов В.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Превращение этанола в углеводородные компоненты топлив в присутствии Pd-Zn содержащих катализаторов// Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. 2014. № 1, С. 88.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ХРОМА И ЛИТИЯ-СКАНДИЯ

Чумакова В.Т.

Кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, МГУ им. М.В. Ломоносова

valentina.chum@yandex.ru

В настоящее время в качестве твердых электролитов для применения в аккумуляторных и сенсорных материалах интерес представляют соединения двух близких типов – NASICON и β - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В их структуре катионы M^+ перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса $(\text{M}^{n+}_2(\text{EO}_4^{m-})_3)^{2n-3m}_\infty$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$), образованного октаэдрами $\text{M}'\text{O}_6$ и тетраэдрами EO_4 . Электрофизические свойства и сенсорные характеристики исследуемых фаз можно улучшить, осуществляя частичное замещение в катионной и/или анионной части. Значительный практический интерес представляет получение ион-проводящих материалов с заданной пористостью.

Объекты исследования получили твердофазным методом $(\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$; $x=0,2-1$; $y=3-4$) и методом “self-combustion” $(\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3, \text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3)$. В качестве исходных реактивов использовали следующие соединения Li_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sc_2O_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ квалификации не ниже ч.д.а..

В ходе синтеза твердофазным методом стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе. Отжиг проводили на воздухе при температурах 500-1100°C в алундовых или платиновых тиглях.

В случае метода “self-combustion” реактивы Li_2CO_3 и Sc_2O_3 ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) растворили в избытке концентрированной HNO_3 , затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Sc (Cr) в качестве комплексообразователя и топлива. К полученному раствору прибавляли раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси с испарением оставшейся жидкости и образования промежуточного продукта в виде порошка. Отжиг таких образцов проводили на воздухе при температурах 750-850°C ($\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$) и 1000 °C ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$).

По результатам рентгенофазового анализа образцы $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,2$, $n=2-4$), полученные при температуре отжига 500°C, были неоднородны, но в некоторых из них

присутствовала целевая фаза со структурой типа $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, установленная сравнением дифрактограмм образцов и двойного фосфата лития-хрома. Образцы $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$) в случае $n=2$, как и в случае $\text{M}=\text{Mn}$ и $n=3$ после отжига при 600°C были однофазными и полностью соответствовали целевой фазе. Образцы $\text{Li}_{3,4}\text{Cr}_{1,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{PO}_4)_3$ (отжиг при 1000°C) и $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,6-1$) (отжиг при 1100°C) были неоднородными и содержали примеси, однако в них присутствовали целевые фазы со структурами типов NASICON и $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, их рентгенограммы аналогичны рентгенограммам двойного фосфата лития-индия. Образцы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученные при температурах отжига 850°C и 1000°C , соответственно, были полностью однофазными и соответствовали целевым фазам.

Рентгенограммы образцов с частичным замещением Cr на Mn и Co, содержащие целевую фазу в качестве основной, проиндексировали в предположении моноклинной сингонии. Практически во всех случаях наблюдается возрастание параметров решётки с увеличением радиуса замещающего катиона и повышением степени замещения.

Для изучения электрофизических свойств фаз состава $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ на их основе были получены керамические образцы методом холодного прессования без использования органических связующих с последующим отжигом при температуре синтеза. Полученные керамические «таблетки» имели плотности порядка 95% от рентгенографической. Методом спектроскопии импеданса была определена их удельная проводимость при комнатной температуре. Она составляет $\sim 10^{-7}$ См/см, $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ См/см и $\sim 3,6 \cdot 10^{-7}$ См/см соответственно, что на 2 порядка превышает значения у исходных фаз.

На основе однофазного образца $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ была предпринята попытка получения керамики переменной плотности методом холодного послойного прессования с использованием NiO в качестве инертной матрицы для образования пор. Спрессованный образец был отожжен при температуре синтеза. Его плотность составила 50% от рентгенографической относительно фазы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. При травлении керамики соляной кислотой для удаления NiO, она полностью разрушилась. По аналогичной методике были успешно изготовлены две «таблетки» на основе однофазного образца $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Плотности сплошной и пористой «таблеток» составляют 92% и 63% от рентгенографической, соответственно. Удаление NiO из заготовки при травлении подтверждено методом РСМА. Проводимость сплошной керамики $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет $\sim 3,16 \cdot 10^{-9}$ См/см при комнатной температуре, а проводимость пористой – слишком мала и не может быть корректно измерена в условиях эксперимента.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФАТОВ ЦЕРИЯ (III) И (IV)

Шекунова Т.О.

Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

tasiok@mail.ru

Высокодисперсные материалы на основе фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. Наименее изученными из ряда фосфатов РЗЭ остаются соединения церия. В частности, несмотря на то, что давно известным фактом является образование гелей при смешении фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой, информация о структуре этих гелей, а также о закономерностях их кристаллизации полностью отсутствует.

Целью настоящей работы является получение и изучение структуры церийсодержащих фосфорнокислых гелей, а также процессов их кристаллизации и термических превращений получаемых из них соединений.

Синтез исходных церийсодержащих фосфатных гелей включал в себя растворение высокодисперсного диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды. В некоторых случаях для удаления избытка фосфорной кислоты свежеполученные гели кипятили с обратным холодильником, либо очищали диализом относительно дистиллированной воды. Исследование процесса кристаллизации было проведено в условиях гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси при различных температурах (120-220°C) в течение 10-120 мин. Для анализа твердофазных образцов использовали методы термического и рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также импедансной спектроскопии.

Рентгеновская дифракция исходных и очищенных образцов гелей показала наличие во всех случаях выраженного уширенного пика в области $7,5^\circ(2\Theta)$, что может свидетельствовать о существовании в нем упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием $\sim 1,2$ нм. В продуктах обработки очищенных гелей в воде при температуре 100-180°C происходит образование $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (структура рабдофана). По данным растровой

электронной микроскопии все образцы, полученные из очищенных гелей, состоят из волокон диаметром ~ 20 нм.

В результате гидротермально-микроволновой обработки фосфорнокислых гелей при температуре ($155-220^{\circ}\text{C}$) в течение 10-120 минут были получены порошки, по своему составу представляющие собой фазу $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Методом растровой электронной микроскопии было показано, что порошки, полученные из исходных гелей, состоят из двумерных пластинчатых кристаллов, а также, в некоторых случаях, игольчатых частиц длиной около 200 нм, объединенных в агрегаты круглой формы диаметром 0.5-2 мкм.

Показано, что фаза $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ обладает анизотропией проводимости. Термическое разложение фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ происходит в несколько стадий. До температуры $\sim 400^{\circ}\text{C}$ происходит последовательное удаление молекул воды, а при более высоких температурах регистрируется образование монацита и триполифосфата церия ($\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$). При этом $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ формируется, по-видимому, через стадию образования пирофосфата церия.

Таким образом, в работе осуществлен синтез фаз состава $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ методом кристаллизации аморфных церийсодержащих фосфорнокислых гелей в гидротермальных условиях. Изучена стадийность термического разложения фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)-САМАРИЯ С АНИОНАМИ 1,1-ЦИКЛОГЕКСАНДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ХЕЛАТИРУЮЩИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кискин М.А.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

shmelevma@yandex.ru

Анионы 1,1-циклогександиуксусной кислоты, способные выполнять мостиковую функцию, позволяют получать молекулярные полиядерные соединения разнообразного строения, которые могут быть использованы в качестве исходных блоков для дальнейшего синтеза [1-3]. Введение же дополнительного аниона монокарбоновой кислоты позволяет не только значительно повысить растворимость получаемых комплексов, но и менять их геометрию.

При взаимодействии пивалата меди(II) $[\text{Cu}_2\text{Piv}_4(\text{HPiv})_2]$ с тетрабутиламмонийной солью 1,1-циклогександиуксусной кислоты (NBu_4Chda) в присутствии 1,10-фенантролина (1,10-phen) и пивалата самария(III) (соотношение 3:2:2:1) в MeCN были выделены кристаллы молекулярного тетраядерного комплекса $[\text{Sm}_2\text{Cu}_2(1,10\text{-phen})_2(\mu_3\text{-Chda})_2(\mu\text{-Piv})_6]\cdot 6\text{MeCN}$ (**1**) (рис. 1). Линейный металлоостов **1** образован двумя концевыми атомами меди(II) и двумя центральными атомами самария(III). Атомы металлов связаны между собой мостиковыми пивалат- и 1,1-циклогександиацетат-анионами. Причем атомы меди(II) достраивают свое окружение до тетрагонально-пирамидального связыванием двух атомов азота молекулы 1,10-phen.

Обнаружено, что замена N-донорного лиганда 1,10-фенантролина на 2,2'-дипиридил не приводит к перестройке металлоостова и выделяется комплекс сходного строения $[\text{Sm}_2\text{Cu}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\mu_3\text{-Chda})_2(\mu\text{-Piv})_6]\cdot 2\text{MeCN}$ (**2**).

Отметим, что в кристаллической упаковке обоих соединений **1**, **2** наблюдаются межмолекулярные π - π -взаимодействия между плоскостями ароматических колец N-донорных лигандов.

За счет варьирования как природы аниона кислоты, так и N-донорного лиганда, оказывается возможным влиять на свойства получаемых соединений, в частности, на магнитные.

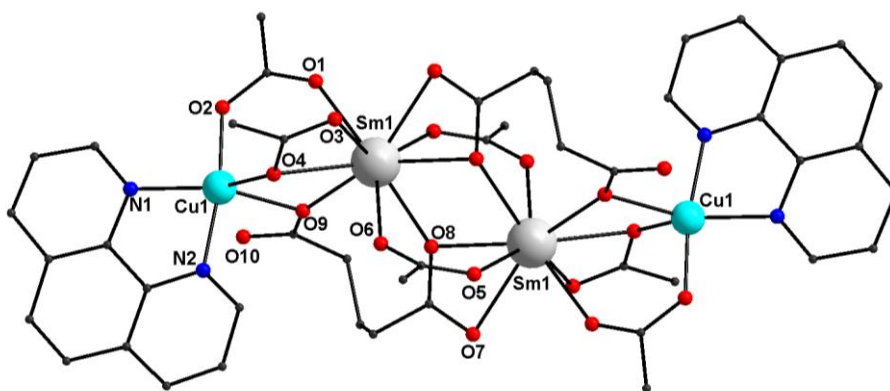


Рис. 1. Строение комплекса Cu(II)-Sm(III) (1)

Полученные соединения были охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, С,Н,N-анализа и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-01116, 14-03-31292, 13-03-12430, 14-03-90423, 14-03-31580), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-2917.2014.3, НШ-4773.2014.3).

- [1] Н. В. Заузолкова, М. Е. Никифорова, А. А. Сидоров, И. А. Аполонская, М. В. Федин, В. В. Минин, А. В. Ротов, Е. А. Уголкова, М. А. Кискин, Г. Г. Александров, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко. Формирование полиядерных архитектур с атомами меди и анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты // Изв. АН., Сер. хим. – 2010. – №6. – С. 1161-1166.
- [2] L. Shen, L.-Cheng Yan, Z.-Min Jin, Y.-J. Zhang Diaqua(cyclohexane-1,1-diacetato- κ^2 O,O')-(phenanthroline- κ^2 N,N')manganese(II) trihydrate //Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2005, 61, m1419.
- [3] M. Shao, M.-X. Li, H. Dai, W.-C. Lu Supramolecular networks constructed by mono-, bi- and polynuclear complexes incorporating uncoordinated 1,10-phenanthroline and water clusters //J. Mol. Struct., 2008, 875, 316.

ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Юрова П.А., Караванова Ю.А.

Сектор ионного переноса, ИОНХ РАН, Москва, Россия

polina31415@mail.ru

От качества воды зависит качество жизни, а чистой воды в современном мире становится всё меньше. В связи с этим крайне актуальной проблемой является водоочистка, в частности, методом электродиализа[1]. С помощью этого метода можно получить достаточно чистую питьевую воду, пропуская ее между катионо- и анионообменными мембранами. Интересной и важной задачей является поиск новых материалов, обладающих лучшей селективностью переноса или асимметричной проницаемостью в различных направлениях [2,3]. Широко распространенным методом улучшения диффузионных параметров мембран является введение модифицирующих присадок в объем мембраны. Также, поскольку в процессах диффузии определяющую роль играет перенос ионов через поверхность мембраны, возможным решением задачи модификации МК-40 представляется изменение ее поверхности [4].

В ходе исследования следующим образом были получены мембраны на основе МК-40 с поверхностным слоем МФ-4СК, объёмно модифицированным оксидом кремния с функционализированной поверхностью. Мономеры МФ-4СК смешивались с тетраэтоксисиланом из расчёта, что образовавшийся в ходе гидролиза $\text{Si}(\text{OEt})_4$ оксид кремния будет составлять 10%

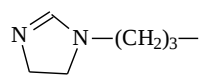
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-$ по массе от модифицирующего слоя. Функционализированность
 поверхности достигалась с помощью добавления 5% (по количеству моль)
 $\text{R}_1\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и $\text{R}_{2,3}\text{Si}(\text{OEt})_3$. Далее модифицирующие растворы наносились
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$ на мембрану МК-40, толщина слоя порядка 10 мкм. Также были получены

Рисунок 1. R_1 , R_2 и образцы МК-40, модифицированные 2, 3 и 4 слоями МФ-4СК с $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

R_3 соответственно

Образцы сушились, кондиционировались и с помощью аммиака гидролизировались до перехода соединений кремния в оксид кремния.

Для полученных образцов были проведены исследования взаимной диффузии, диффузионной проницаемости и проводимости методом импедансной спектроскопии.

Показано, что диффузионная проницаемость NaCl для всех образцов отличается незначительно, кроме образца с 4 слоями, для которого она несколько повышена. Причём

для образцов с $R_{2,3}$ диффузионная проницаемость выше с модифицированной стороны, а для R_1 и многослойных образцов — наоборот.

Таблица 2. Коэффициенты диффузии и взаимной проницаемости образцов

	0,1M HCl		0,1M HCl/0,1M NaCl		0,1M NaCl	
	сторона 1	сторона 2	сторона 1	сторона 2	сторона 1	сторона 2
$\text{SiO}_2 + R_1$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
$\text{SiO}_2 + R_2$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{SiO}_2 + R_3$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
2 слоя	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
3 слоя	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
4 слоя	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$

Для HCl же образцы с радикалами показывают более высокую диффузионную проницаемость, чем многослойные образцы. Также заметна асимметрия проницаемости: для образцов с $R_{1,2}$ выявлено преимущество немодифицированной стороны, для многослойных

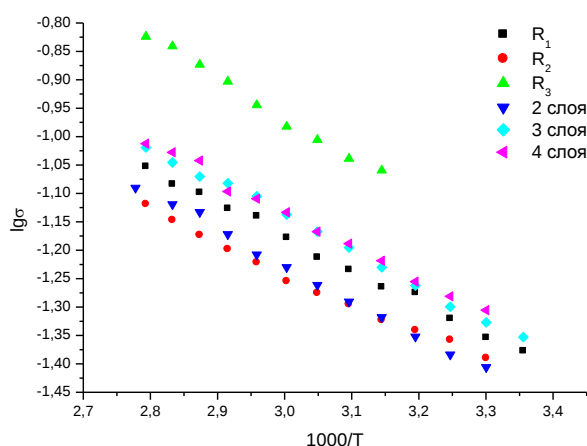


Рисунок 2. Проводимость полученных образцов

образцов — модифицированной. Коэффициенты взаимной диффузии выше для образцов с радикалами. Асимметрия практически отсутствует для всех образцов, кроме R_2 , для которого коэффициент диффузии выше с немодифицированной стороны.

Измерения проводимости показали, что наивысшую проводимость демонстрирует мембрана R_3 , для остальных находится примерно на одном уровне.

На основе проведённых исследований можно сделать вывод, что лучшими свойствами обладают образцы с функционализированной поверхностью.

- [1] Ярославцев А.Б., Заболоцкий В.И., Никоненко, В.В. Успехи химии, 2003, Т. 72. С. 438
- [2] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Chem. Rev., 2004. V 104. P 4587
- [3] А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, Российские нанотехнологии, 2009. №3. Т4. С 44
- [4] Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В., авторское свидетельство №2005101531/15 (001906) от 24.01.2005г

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Якушев И.А.¹, Козицына Н.Ю.¹, Нефедов С.Е.¹, Долгушин Ф.М.², Гехман А.Е.¹

¹ФГБУН ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

²ФГБУН ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

cs68@mail.ru

Палладийсодержащие гетеробиметаллические комплексы палладия представляют собой удобные предшественники наносплавов и нанокатализаторов. Ранее в ИОНХ РАН было получено и охарактеризовано большое число гетероядерных комплексов с различными дополнительными металлами, включая щелочноземельные, переходные и редкоземельные, при этом в большинстве таких комплексов соотношение палладия и дополнительного металла составляет 1:1 [1]. Так же изучены некоторые особенности химических реакций биядерных комплексов с азотсодержащими лигандами различной донорной способности и дентатности, в частности, с пиридином [2], 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридилем, некоторыми органическими кислотами.

С целью синтеза гетерометаллических комплексов с соотношением Pd:M, отличным от 1:1 продуктивными оказались следующие методы: а) синтез пятиядерных комплексов на основе нейтрального комплекса-линкера $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ и б) использование в качестве исходного реагента полимерного ацетата палладия $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_x$; многообразие получаемых форм гетерометаллических соединений показано на примере медьсодержащего комплекса (рис. 1).

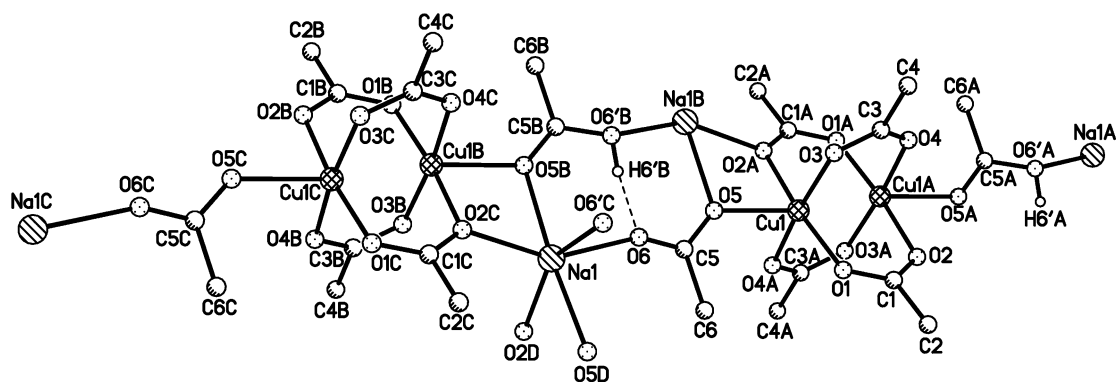


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры для однозарядного медного «фонарика» (возможное наличие других типов комплексов здесь не учитывается).

При термоллизе пятиядерных комплексов в вакууме наблюдается образование дипиридила, при этом количество образующегося дипиридила из внутримолекулярного пиридина зависит как от природы дополнительного металла, так и от особенностей строения мостикового карбоксилата.

Комплекс	Площадь пика Py	Площадь пика dipy	Выход Dipy относительно выхода Py, %
$[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	3493912838	8592357	0.32
$[\text{PdNi}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	3494596718	39563239	1.47
$[\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	1501604777	37690781	3.26
$[\text{PdMn}(\mu\text{-OOCMe})_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OOCMe})_2$	2425360440	214547810	11.5
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	1785794361	16290961	1.2
$[\text{PdCo}(\mu\text{-O}_2\text{CCMe}_3)_5]_2\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2$	следы	следы	—

Кроме того, при термоллизе $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ образуется частица брутто-состава $\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4^+$, не регистрируемая в масс-спектрах продуктов термоллиза трехъядерного ацетата палладия.

[1] Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterodimetallic Pd^{II} -based Carboxylate-Bridged Complexes: Synthesis and Structure of Single-Crystalline $\text{Pd}^{\text{II}}\text{—M}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Ce}^{\text{IV}}$) acetates — *Inorg. Chim. Acta*, V.359, P.2072, 2006.

[2] Sergei E. Nefedov, Ilya A. Yakushev, Natalia Yu. Kozitsyna, Zhanna V. Dobrokhotoва, Vladimir N. Ikorsky, Michael N. Vargaftik, Ilya I. Moiseev. Two-way synthesis of a double-lantern heterobimetallic complex $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Co}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$. — *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 10, Issue 8, pp 948-951, 2007.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ

Япрынцев А.Д.^{1,2}, Баранчиков А.Е.¹

¹Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

²Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

yaprynsev@yandex.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионных глин и во многом аналогичны слоистым двойным гидроксидам (СДГ). Общий состав СГ РЗЭ может быть описан химической формулой $M_2(OH)_5X \cdot nH_2O$, где М – ион редкоземельного элемента, Х – анион. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные анионы, которые могут быть достаточно легко заменены на ионы различных органических и неорганических кислот.

Известные методы синтеза СГ РЗЭ можно разделить на две основные группы. Первая включает в себя осаждение гидроксосоединений редкоземельных элементов из растворов соответствующих солей (нитратов или хлоридов) в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) при температуре 90–100°C. Вторая группа методов основана на осаждении СГ РЗЭ в присутствии щелочей или триэтиламина с последующей гидротермальной обработкой. Основным недостатком существующих методов получения данных соединений является большая продолжительность синтеза.

Целью данной работы является разработка нового эффективного метода получения слоистых гидроксосоединений иттрия, основанного на гидролизе солей иттрия в условиях гидротермально-микроволновой (ГМТВ) обработки в присутствии гексаметилентетрамина.

Синтез слоистых гидроксосоединений иттрия (СГИ) проводили следующим образом. К 0.1 М водному раствору $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ прибавляли водный раствор $NaNO_3$ и заданное количество ГМТА. Полученную смесь подвергали ГМТВ обработке при температурах 150–210 °C и в течение 1–120 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все полученные образцы представляют собой хорошо закристаллизованные слоистые гидроксонитраты иттрия, при этом даже в образце, полученном в результате ГМТВ обработки в течение 1 мин,

отсутствовали заметные количества рентгеноаморфных фаз. Снижение концентрации NaNO_3 в исходной реакционной смеси приводило к формированию двухфазной смеси слоистых гидроксонитратов иттрия, различающихся межплоскостным расстоянием в направлении [001].

По результатам РЭМ показано, что в результате высокотемпературной ГТМВ обработки ($> 180^\circ\text{C}$) СГИ образуются в виде структур, представляющих собой гексагональные пластинки с латеральным размером ~ 2 мкм и толщиной 10–100 нм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером до ~ 10 мкм.

Показано, что полученные нами СГИ обладают анионообменными свойствами. В частности в их структуру были успешно интеркалированы сульфонат-анионы RSO_3^- ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). При этом на рентгенограммах продуктов интеркалирования происходило закономерное изменение положений линий семейства {001} в сторону меньших углов с увеличением длины углеводородной цепи сульфонат-аниона.

Использование предложенного нами подхода позволяет осуществить синтез слоистых гидроксосоединений иттрия с высоким выходом ($>80\%$) за время порядка нескольких минут. Указанный метод не имеет аналогов и может быть распространен на синтез слоистых гидроксосоединений других редкоземельных элементов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00907).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрамов П.А., **3**, 23
Агафонов А.В., **37**
Адаменков А.А., 110
Адонин С.А., **5**
Аминов Т.Г., 70
Андрюхина Е.Ю., **7**
Аникин С.А., 78
Антонов Д.О., **9**
Арапова О.В., **10**
Аронов А.Н., **12**
Бажина Е.С., **14**
Баранчиков А.Е., 153
Барулин А.В., 46
Беспрозванных Н.В., **16**
Блохин А.И., **18**
Бобров А.В., **19**
Бойцова О.В., 21
Бунцевич Р.Л., 128
Буслаева Е.Ю., 27, 122
Бушмаринов И.С., 41
Быков М.А., 33
Быков М.В., **23**
Валеев Д.В., **25**
Васильев Р.Б., 85
Васильева Н.А., 27, 122
Васильцов К.С., **28**
Вашурин А.С., 31, 49
Воробей А.М., **29**
Воронина А.А., **31**
Воротынцев В.М., 131
Гавриков А.В., **33**
Гайтко О.М., **35**, 108
Галкина О.Л., **37**
Гаськов А.М., 93, 101
Гераськин А.А., 120
Гехман А.Е., 60, 151
Гоголева Н.В., **39**, 62, 147
Головешкин А.С., **41**
Голубенко Д.В., **43**
Голубь А.С., 41
Горобцов Ф.Ю., **45**
Григорьев А.Н., 136
Григорьева А.В., **46**, 58
Губанов М.А., **47**, 60, 141
Губин С.П., 27, 122, 126
Гудилин Е.А., 46, 58
Дао Тхе Нам, **49**
Демишев С.В., 46
Денисов Г.Л., **51**
Дербенёв А.В., **53**
Дихтяр Ю.Ю., **54**
Доброхотова Ж.В., 33, 59
Долгушин Ф.М., 151
Дроздов К.А., 139
Дубасова В.С., 64
Егорышева А.В., 35
Ерастов А.А., **56**
Ёров Х.Э., **58**
Ефимов Н.Н., 14, 35, **59**, 62
Жарова П.А., 47, 60, 141
Жданов А.П., 72
Зайцев К.В., 54

Запорожец М.А., 122
 Зорина-Тихонова Е.Н., **62**
 Зотова А.Е., **64**
 Зуев Д.А., 101
 Иванов В.К., 37, 101
 Иванова Ю.Б., 49
 Илюхин А.Б., 33
 Иони Ю.В., 126
 Ишанов К.П., **66**
 Калякина А.С., **68**
 Караванова Ю.А., 43, 91, 149
 Кауль А.Р., 110
 Квашнин С.Я., 89
 Кесслер В.Г., 37
 Кирдянкин Д.И., **70**
 Кискин М.А., 14, 39, 62, 147
 Кисляков И.В., 76
 Климашин А.А., 83
 Клименко А.А., **21**
 Клюкин И.Н., **72**
 Козерожец И.В., 116
 Козицына Н.Ю., 151
 Козловский В.Ф., 101
 Константинов Г.И., 10, **74**
 Корлюков А.А., 41
 Коротеев П.С., 59
 Костанян А.Е., 56
 Кривенцов В.В., 141
 Кривецкий В.В., **76**
 Кривопалова Е.В., **78**
 Крицкая А.П., **79**
 Крылов И.В., 139
 Кубасов А.С., **81**
 Кузнецов Н.Т., 45, 53, 98, 100, 114, 117, 138
 Кузьмин И.А., 31
 Куимов А.Н., 136
 Кулов Н.Н., 89
 Кульбакин И.В., 83
 Курдюмов С.С., 74
 Кучаева С.К., 16
 Лазарева Е.П., **85**
 Лев О., 95
 Лелет М.И., **87**
 Леменовский Д.А., 133
 Лотин А.А., 101
 Лунин В.В., 29, 133
 Лупачев Е.В., **89**
 Макаревич А.М., 110
 Макулова С.А., **91**
 Марикуца А.В., **93**
 Марфин Ю.С., 19, 97
 Матвеев Е.Ю., 81
 Махонина Е.В., 64
 Медведев А.Г., **95**
 Мезенцева Л.П., 16
 Мельников И.О., 105
 Меркушев Д.А., **97**
 Михайлов А.А., 95
 Моисеев И.И., 47, 60
 Мочалов Г.М., 131
 Мурзин В.Ю., 141
 Нефедов С.Е., 151
 Никитина А.В., 66, **98**
 Николаев В.А., 98, **100**
 Николаев С.А., 141
 Новикова С. А., 118
 Новодворский О.А., 101
 Новоторцев В.М., 59, 95

Осипов А.В., 16
Павлова А.В., 51
Панасюк Г.П., 116
Паренаго О.О., 29, 133
Пасынский А.А., 107, 129
Пахомова М.В., 23
Перевезенцев А.А., 131
Передерий М.А., 10, 74
Петров С.А., 16
Петухов И.А., **101**
Плотников Д.А., 46
Покровский О.И., 133
Попов В.С., 138
Прихно И.А., **103**
Приходченко П.В., 95
Прусаков В.Е., 46
Путилин Ф.Н., 101
Пуховская С.Г., 31, 49
Разумов М.И., 49
Родионова С.А., **105**
Ромадина Е.И., **107**
Руднев П.О., **108**
Румянцев Е.В., 19, 97
Румянцева М.Н., 93, 101
Савилов С.В., 29
Садыков И.И., **110**
Сафронихин А.В., **112**
Сафронова Е.Ю., 103
Сахаров К.А., **114**
Сахаров С.Г., 107, 129
Севастьянов В.Г., 45, 53, 98,
100, 114, 117, 138
Сейсенбаева Г.А., 37
Семено А.В., 46
Семенов Е.А., **116**
Сидоров А.В., 58
Симоненко Е.П., 45, 53, 98, 100, 114, 117
Симоненко Н.П., 45, 53, 98, 100, 114, **117**
Синельщикова О.Ю., 16
Скабицкий И.В., 107, 129
Скопец В.А., **118**
Смагин В.Б., 18
Смирнова М.А., **120**
Соколикова М.С., 85
Соловьева А.Ю., 27, **122**
Солодухин Н.Н., 54, **124**
Степанова И.А., **126**
Суриков П.В., 98
Суслов Д.С., 23
Тимофеев А.В., **128**
Тихонова О.Г., **129**
Ткач В.С., 23
Трипольская Т.А., 95
Трубянов М.М., **131**
Уваров В., 9
Усович О.И., **133**
Устинович К.Б., 29
Уточникова В.В., 54, 124, **135**
Федоров С.В., **83**
Федотов А., 9
Фомина И.Г., 33
Хаддаж М.Х., 66
Харченко А.В., **136**
Храмова О.Д., 101
Хусаинов Р.Р., **138**
Цодиков М.В., 9, 10, 47, 60, 74, 141
Чепиков В.Н., 136
Чижов А.С., **139**

Чистяков А.В., 10, 47, 60, 74, **141**

Чумакова В.Т., **143**

Шабунина Г.Г., 70

Шаповалов С.С., 129

Шекунова Т.О., **145**

Шембель Н.Л., 98

Шмелев М.А., 39, **147**

Шорохова А.В., 101

Щукин А.Е., 136

Эллерт О.Г., 9, 35

Юрова П.А., **149**

Якушев И.А., **151**

Япрынцев А.Д., **153**