

**Учреждение Российской академии наук  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Научно-образовательный центр по общей и неорганической химии  
Совет молодых ученых ИОНХ РАН**



# **I КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*19 – 21 апреля 2011 года  
г. Москва*

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Москва, 2011 г.**

# КАРБОНИЛКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Анкудинова П.В.<sup>a,b</sup>

Лаборатория энергоемких веществ и материалов

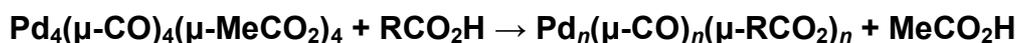
<sup>a</sup> Высшая школа фундаментальной химии РАН (при РХТУ им. Менделеева)

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

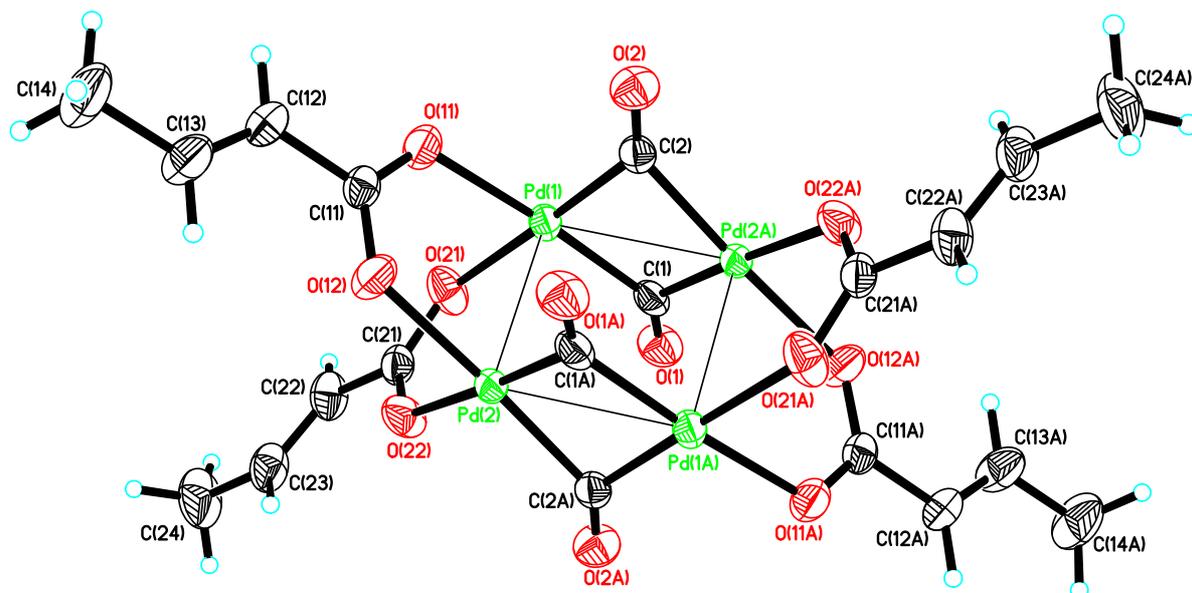
[polina.ankudinova@mail.ru](mailto:polina.ankudinova@mail.ru)

В координационной химии в последние десятилетия активно исследуется обширный класс полиядерных, в том числе кластерных, комплексов палладия. Интерес к химии комплексов палладия, содержащих карбоксилатные группы, обусловлен их высокой активностью в гомогенном катализе. Ранее была изучена каталитическая активность карбонилкарбоксилатов палладия в реакции циклопропанирования олефинов диазосоединениями [1]. Было установлено, что катализатор разлагает этил диазоацетат с образованием свободного азота, а также карбена, который далее вступает в реакцию циклоприсоединения. При изучении реакции было обнаружено, что в состав катализатора входит карбоксилатный лиганд и олефин. В связи с этим возникла идея об объединении олефина и карбоксилата в одном лиганде, то есть использование непердельных карбоновых кислот.

Синтез новых карбонилкарбоксилатных кластеров Pd(I) (состава  $[Pd(\mu-CO)(\mu-RCO_2)]_n$ , где R – заместитель, содержащий двойную связь) с непердельными карбоновыми кислотами, а именно кротоновой, коричной и дибромкоричной проводили путем замещения ацетатных групп анионами соответствующих кислот:



Реакция протекает с 1.5-кратным избытком кислоты в среде толуола. Согласно данным элементного анализа полученные соединения содержат один карбонильный и один карбоксилатный лиганд на один атом палладия. Полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа. Структура одного из комплексов – карбонилкротоната палладия была исследована методом рентгеноструктурного анализа. Кластер  $Pd_4(CO)_4(MeCH=CHCO_2)_4$  имеет плоский прямоугольный металлоостов, по сторонам которого поочередно координированы пары карбонильных и карбоксилатных лигандов. На основании сопоставления спектральных характеристик аналогичная структура была приписана карбонилкарбоксилатам  $[Pd_2(\mu-CO)_2(\mu-RCO_2)_2]_n$ , где R = PhCH=CH, PhCBr=CBr.



Состояние новых карбонилкарбоксилатных кластеров палладия в растворе исследовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Результаты исследования позволили сделать вывод о неизменности строения комплексов в растворе по сравнению с твердым веществом..

Ранее было теоретически показано [2], что для непредельных карбоновых кислот предпочтительной является координация металлом карбоксилатной группы, что было продемонстрировано на примере бинарного карбоксилата палладия (II)  $\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCH=CHCO}_2)_6$ . Полученные нами данные о строении карбонилкарбоксилатов палладия  $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_4$  ( $\text{R} = \text{MeCH=CH}$ ,  $\text{PhCH=CH}$ ,  $\text{PhCBr=CBr}$ ) позволяют утверждать, что та же закономерность выполняется для смешаннолигандных комплексов палладия.

1. O.N. Shishilov, T.A. Stromnova, J. Campora et al. // *Dalton Trans.*, **2009**, P. 6626.
2. К.Ю. Монахов, Т.А. Стромнова // *Ж. общей химии*, **2007**, Т. 77, №11, С. 1841.

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ОКСОВАНАДИЯ(IV) С ИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

*Бажина Е.С., Никифорова М.Е.*

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

[evgenia-vo@mail.ru](mailto:evgenia-vo@mail.ru)

В данной работе изучено формирование новых полимерных гетерометаллических комплексов оксованадия(IV) с ионами бария и стронция, связанных мостиковыми анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой и бутилмалоновой кислот. Соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа\* и ИК-спектроскопии. Найдено, что из водного раствора, содержащего бариевую или стронциевую соль циклопропан-1,1-дикарбоновой или бутилмалоновой кислоты и сульфат ванадила(IV), кристаллизуются соединения следующего состава:  $\{[(\text{H}_2\text{O})_8\text{Ba}_2(\text{VO})_2(\text{Cpdc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (1),  $\{[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Sr}(\text{VO})(\text{Cpdc})_2]\}_n$  (2),  $\{[(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Ba}_3(\text{VO})_3(\text{ButMal})_6]\}_n$  (3) и  $\{[(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Sr}_3(\text{VO})_3(\text{ButMal})_6]\}_n$  (4) (где Cpdc – дианион циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты, а ButMal – дианион бутилмалоновой кислоты).

Характерной особенностью полученных соединений является наличие в их составе мооядерных бис-хелатных металлофрагментов с атомом ванадия(IV), находящемся в искажённом октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода двух хелатно связанных дикарбоксилатных дианионов, одного атома кислорода молекулы воды и ванадильного атома кислорода.

Комплексы 1 и 2 имеют 3D-полимерное строение, которое упрощённо можно представить в виде «слоёв», в плоскости которых находятся зигзагообразные цепи ионов Ba или Sr, связанных между собой атомами кислорода мостиковых молекул воды. Связь цепей в слое, а также слоёв в единую каркасную структуру происходит за счёт атомов кислорода карбоксильных групп циклопропан-1,1-карбоксилатных дианионов ванадильных фрагментов. Кристаллические упаковки полученных нами соединений различаются способом связывания мономерных ванадильных фрагментов друг с другом посредством ионов щелочноземельных металлов. В случае соединения 1 ионы щелочноземельного металла и атомы ванадия

---

\* Рентгеноструктурные исследования выполнены Г. Г. Александровым в ИОНХ РАН (г. Москва)

соединяются между собой за счёт атомов кислорода обоих карбоксилатных дианионов бис-хелатного ванадильного фрагмента, а в случае соединения **2** – только одного.

Соединения **3** и **4** представляют собой 1D-полимерные цепи, элементарные звенья которых состоят из трёх ионов щелочноземельного элемента, связанных между собой атомами кислорода мостиковых молекул воды и карбоксильных групп дианионов бутилмалоновой кислоты бис-хелатных ванадильных фрагментов. Анионы дикарбоновой кислоты в этих соединениях проявляют различные способы хелатно-мостиковой координации, за счёт чего формируются объёмные полимерные цепи. Эти цепи укладываются параллельно друг другу, но никак не связаны между собой вследствие стерических затруднений, вызванных объёмными заместителями бутилмалоновой кислоты. Кристаллические упаковки комплексов **3** и **4** различаются способом укладки и ориентацией цепей в пространстве.

Таким образом, можно заключить, что на структуру и, в первую очередь, размерность координационных полимеров оказывает влияние объём заместителя малоновой кислоты, а на плотность их упаковки – размер иона щелочноземельного металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00735-а), целевой программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», фонда Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-3672.2010.3)) и Министерства науки и образования (государственный контракт № 14.740.11.0363).

# РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Баранчиков А.Е.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН,

[a.baranchikov@yandex.ru](mailto:a.baranchikov@yandex.ru)

Растровая (сканирующая) электронная микроскопия – метод анализа поверхности при сканировании выделенного участка образца сфокусированным потоком ускоренных электронов. РЭМ – один из основных методов анализа поверхности, позволяющий получать информацию о ее рельефе и элементном составе.

Принцип растровой микроскопии состоит в том, что сфокусированный пучок электронов перемещается (сканирует) по поверхности в 2-х координатах. Пучок последовательно проходит заданную область по горизонтали и по вертикали с варьируемым временем задержки в каждой точке. Изображение строится последовательно, точка за точкой, каждая из которых обусловлена сигналом, возникающим при взаимодействии сфокусированного пучка электронов с объектом. Уникальность этого метода обусловлена наличием широкого диапазона сигналов, которые возникают при взаимодействии пучка электронов с поверхностью.

Растровая электронная микроскопия позволяет получать изображение практически любой твердой поверхности. К образцам, исследуемым методами РЭМ, предъявляются обычно следующие требования: во-первых, образец должен быть проводящим, во-вторых, он должен быть стабильным в условиях глубокого вакуума и в условиях облучения пучком электронов. Эти ограничения, казалось бы, должны существенно ограничить применимость РЭМ для изучения биологических объектов, органических веществ и непроводящих образцов, однако, существуют приемы, позволяющие с успехом исследовать и такие типы объектов.

Настоящий доклад посвящен методическим основам растровой электронной микроскопии и направлен на то, чтобы дать общее представление о данном методе и его возможностях. Особое внимание в сообщении уделено примерам использования электронного микроскопа Carl Zeiss NVision40, находящегося в распоряжении ИОНХ РАН, для решения конкретных материаловедческих задач.

# НОВЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК С ТЕМПЕРАТУРОЙ КЮРИ ВЫШЕ 500 К НА ОСНОВЕ $ZnSnSb_2$ .

*Васюнькин В.И., Федорченко И.В.*

Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения  
(сектор «Анизотропные полупроводники»)

Ключевой проблемой создания устройств спинтроники является инжекция спин-поляризованных электронов в полупроводник. В настоящее время наиболее перспективным для решения этой проблемы является создание структур ферромагнетик–полупроводник. Обычно эти структуры получают с помощью эпитаксиальных методов. Для успешной эпитаксии необходимо структурное соответствие эпитаксиального слоя с материалом подложки, поэтому актуальной проблемой является синтез ферромагнетиков, структурно совместимых с полупроводниками. В данной работе с целью решения такой задачи был выбран полупроводник  $ZnSnSb_2$ , кристаллизующийся в пространственной группе I4-2D с параметрами  $a=6,275$  и  $c=12,55$ . Так как отношение  $c/a$  близко к 2, данную структуру можно рассматривать как алмазноискажённую, близкую к структуре известных полупроводников.

Анализ физико-химических свойств показывает, что  $ZnSnSb_2$  плавится по перитектической реакции при  $T=362^\circ\text{C}$  с возможным фазовым превращением кубической модификации в тетрагональную при  $T=348^\circ\text{C}$ . Исходя из этого для выращивания монокристаллов мы выбрали методы, позволяющие получать монокристаллы при температурах ниже температуры перитектической реакции. Для получения крупноблочных кристаллов  $ZnSnSb_2$  использовали отжиг при температуре ниже перитектического плавления этого соединения. Выращивание монокристаллов  $ZnSnSb_2$  проводили из раствор-расплава.

Отжиг осуществляли на образцах, синтезированных из высокочистых Zn, Sn и Sb, взятых в стехиометрическом отношении согласно формуле  $ZnSnSb_2$  при температурах свыше  $600^\circ\text{C}$ . Согласно данным РФА и рентгеновского микроструктурного анализа эти образцы представляли собой сплавы бинарных соединений Zn с Sb и Sn с Sb. Отжиг проводили при  $T=350^\circ\text{C}$  в течение 72 часов с последующим охлаждением со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{час}$  до  $T=250^\circ\text{C}$ . После отжига

наблюдали согласно данным РФА и микроструктурных исследований (рис.1 – 2) образование крупноблочных ограниченных кристаллитов  $ZnSnSb_2$ .

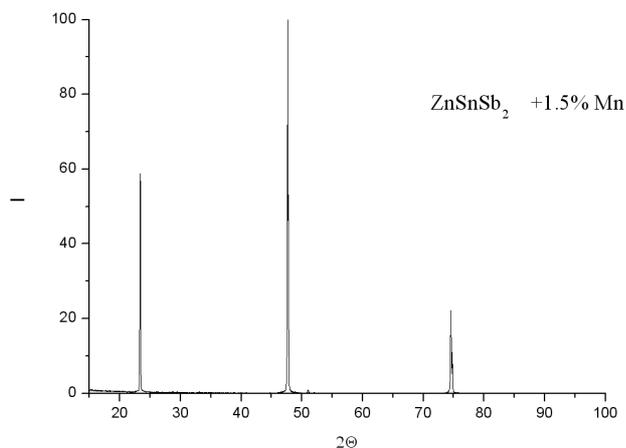


Рис.1 Дифрактограмма  $ZnSnSb_2 + 1,5\%Mn$

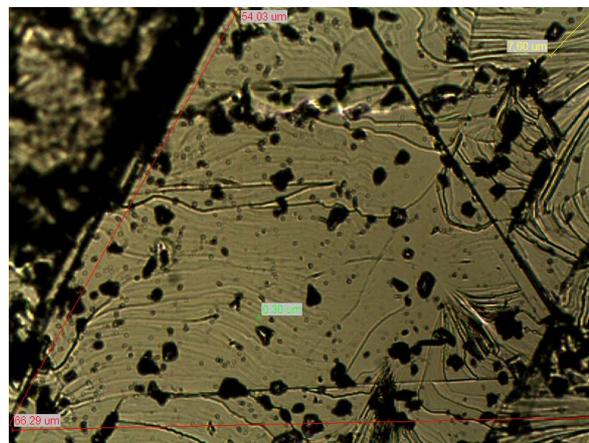


Рис.2 Поверхность скола

Для получения монокристаллов  $ZnSnSb_2$  был использован метод выращивания из раствор-расплава. С этой целью в предварительно синтезированные образцы добавляли в качестве растворителя Sn в соотношении на 1 моль  $ZnSnSb_2$  – 4 моль Sn, что позволяло использовать температурный интервал охлаждения при кристаллизации от 350°C до 250°C. Удаление растворителя проводилось путём обработки раствором 0,1M HCl. Согласно рентгеноструктурным исследованиям полученные кристаллы имели кубическую сингонию. Допирование Mn крупноблочных и монокристаллических образцов  $ZnSnSb_2$  согласно кривым намагниченности приводило к появлению в них ферромагнитных свойств с температурой Кюри выше 500 К.

1. В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, А.В. Кочура «Физико-химические основы синтеза новых ферромагнетиков из халькопиритов  $A^{II}B^{IV}C^V_2$ », Неорг. химии, 2010, Т.55, №11, с.1868-1880
2. Andreas Tenga, F. Javier Garcia-Garcia, Yang Wu, N. Newman and Ulrich Haussermann, «Metal–nonmetal transition in the sphalerite-type solid solution  $[ZnSnSb_2]_{1-x}[2(InSb)]_x$ », Journal of Solid State Chemistry, Volume 182, Issue 6, June 2009, Pages 1438–1442

# СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ $\text{NaYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ И $\text{KYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Гайтко О.М.

Лаборатория синергетики ИОНХ им. Курнакова РАН

[oly.rpk@rambler.ru](mailto:oly.rpk@rambler.ru)

В последнее время в научной литературе все чаще появляется информация, указывающая на высокий технологический потенциал антистоксовых люминофоров на основе  $\text{NaYF}_4$  и  $\text{KYF}_4$  в развитии технологий трехмерного изображения, полупроводниковой электронике (создание светодиодов с люминофорным покрытием), а также в биохимии и медицине (биоимиджинг, биомаркеры, нанотермометры и др.). Дополнительным преимуществом наноматериалов на основе  $\text{NaYF}_4$  и  $\text{Na}(\text{K})\text{YF}_4:(\text{Ln}, \text{Yb})$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  и т.д.) является их низкая токсичность и высокая биологическая совместимость. Ценным достоинством этих наночастиц является не только способность поглощать в ИК-области, а излучать в видимой, но и независимость положения максимума люминесценции и полосы поглощения от размера частиц.

Следует отметить, что для эффективной антистоксовой люминесценции нанолюминофоры на основе  $\text{NaYF}_4$  или  $\text{KYF}_4$  должны обладать гексагональной кристаллической структурой, а для применения в биотехнологиях и медицине – характеризоваться размерами частиц не более 50 нм. Эти условия не так-то легко выполнить одновременно, поскольку в наносостоянии гексагональная модификация теряет устойчивость и в большинстве случаев переходит в кубическую даже при температурах синтеза значительно более низких, чем равновесная температура фазового превращения.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка методики гидротермально-микроволнового синтеза нанокристаллических порошков однофазных твердых растворов состава  $\text{NaYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$  и  $\text{KYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$  с гексагональной структурой, характеризующихся низкой степенью агрегированности и интенсивной люминесценцией.

В результате выполнения работы была создана одностадийная методика гидротермально-микроволнового синтеза нанопорошков приведенного выше состава, позволяющая существенно сократить продолжительность и снизить температуру синтеза. Установлено, что данная методика позволяет синтезировать нанодисперсные порошки гексагональной модификации фаз  $\text{NaYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$  и  $\text{KYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$  с узким распределением частиц по размерам. При этом размер и форма наночастиц порошка определяются в первую очередь составом образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН\_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

# СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ И ЦИНК-ЛАНТАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОКСИЛАТ-АНИОНАМИ

Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Лермонтов А.С.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН,  
Лаборатория магнитных материалов  
[skvorann@mail.ru](mailto:skvorann@mail.ru)

Цинковые и цинк-лантанидные комплексы с ароматическими лигандами интересны благодаря своим фотолюминесцентным свойствам. Люминесценция комплексов  $d^{10}$  металлов обусловлена внутрелигандными электронными переходами [1], в гетерометаллических соединениях Zn-Ln она носит название сенсibilизированной и вызвана D→F переходами редкоземельного элемента [2].

В данной работе были получены новые пента-, трехъ- и биядерные  $\alpha$ , и  $\beta$ -нафтоатные комплексы  $Zn^{II}$  с N-донорными лигандами: 2,3-лутидином (lut), 1,10-фенантролином (phen), 5,5'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридиллом (dtb-bpy) –  $[Zn_3(lut)_2(OOCR)_6]$  (**1**),  $[Zn_3(phen)_2(OOCR^1)_6]$  (**2**),  $[Zn_2(phen)_2(OOCR^1)_4]$  (**3**),  $[Zn_3(dtb-bpy)_2(OOCR^1)_6]$  (**4**),  $[Zn_2(lut)_2(OOCR^2)_4]$  (**5**),  $[Zn_5(phen)_2(OOCR^2)_8(OH)_2]$  (**6**) ( $^1RCOO^-$ ,  $^2RCOO^-$  - анионы  $\beta$ - и  $\alpha$ -нафтойных кислот,  $C_{10}H_7COOH$ ).

Положение карбоксильного заместителя в ароматической системе оказывает определяющее влияние на строение образующихся соединений. Так,  $\beta$ -нафтоатные комплексы **1**, **2** с lut и phen имеют трехъядерный линейный металлоостов, в случае же  $\alpha$ -нафтоат-анионов в идентичных условиях формируются соответственно биядерный комплекс **5** и пентаядерное соединение **6** с плоским металлокаркасом.

В кристалле молекулы соединений упорядочиваются за счет взаимно компланарного расположения ароматических фрагментов и их стеклинг взаимодействий. В комплексе **3** в результате внутри- и межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий наблюдается формирование супрамолекулярной цепочки.

Спектр испускания люминесценции соединения **3** представляет собой суперпозицию трех полос, обусловленных электронными переходами phen, с максимумами при 368, 389 и 403 нм. За счет комплексообразования наблюдается незначительный батохромный сдвиг по сравнению со спектром свободного лиганда.

Были разработаны методики синтеза ряда  $\alpha$ -нафтоатных гетерометаллических тетраядерных комплексов Zn–Eu и Zn–Tb:  $[\text{Zn}_2\text{Eu}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{OOCR}^2)_{10}]$  (**7**),  $[\text{Zn}_2\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{OOCR}^2)_8]$  (**8**),  $[\text{Zn}_2\text{Tb}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2(\text{OOCR}^2)_8]$  (**9**), молекулы которых имеют симметричное строение, а в кристаллической упаковке также наблюдаются признаки взаимодействия ароматических фрагментов.

В спектре испускания комплекса **7** присутствуют две интенсивные полосы, соответствующие переходам иона европия  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (610-630 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (690-700 нм) и обуславливающие яркую красную эмиссию.

Наряду с нафтоатными, были получены перспективные для фотолюминесцентных исследований трехядерные комплексы Zn–Ln с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты ( $^3\text{RCOOH} = \text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{COOH}$ ) и phen  $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{OOCR}^3)_6]$  (Ln= Eu (**10**), Tb (**11**)), а также цепочечный координационный полимер с  $\gamma,\gamma$ -бипиридилем ( $\gamma,\gamma\text{-bpy}$ )  $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\gamma,\gamma\text{-bpy})(\text{NO}_3)(\text{OOCR}^3)_6]_n$  (**12**).

1. S. Wang. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **215**, 79-98.
2. Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, J. Jin. *Inorg. Chim. Act.*, 2009, **362**, 3821–3828.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-90435), Совета по грантам при Президенте РФ (МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0161).

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КВАЗИДВОЙНЫХ И КВАЗИТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

*Долгополова Е.А., Иванова О.С.*

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

dolgopolova.e.a@gmail.com

Нанокристаллический диоксид церия является многофункциональным материалом, широкий спектр применений которого связан прежде всего с его уникальными физико-химическими свойствами, включающими ярко выраженную зависимость таких параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и электрофизические свойства, от размера частиц  $\text{CeO}_{2-\delta}$ . Зависимостью кислородной нестехиометрии от размеров частиц наиболее ярко проявляется при их уменьшении до 5-10 нм. Дополнительного увеличения кислородной нестехиометрии нанокристаллического диоксида церия можно добиться за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами.

На данный момент существует большое число способов получения твердых растворов на основе диоксида церия, допированного различными элементами, включая РЗЭ. Все они позволяют получить твердые растворы с размерами частиц от 15 до 60 нм. В свою очередь, методы, позволяющие получать твердые растворы с размерами частиц менее 10 нм, практически отсутствуют.

В связи с этим, целью данной работы явилось исследование возможности получения широкого круга нанокристаллических твердых растворов диоксида церия с различным содержанием лантанидов гомогенным гидролизом водных растворов  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  и  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$ .

В настоящей работе методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина были получены твердые растворы на основе диоксида церия, допированные РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) в различной концентрации (5, 10, 15, 20%). Установлено, что при увеличении концентрации допанта от 0 до 20 мольных процентов размер частиц  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм). Согласно полученным результатам, при увеличении концентрации допирующих элементов от 0 до 20% параметр кристаллической решетки линейно увеличивается в соответствии с законом Вегарда. Показано, что полученные зависимости параметра кристаллической решетки от концентрации допанта хорошо

согласуются с корреляционными зависимостями, описывающими влияние допирования на параметры кристаллических ячеек твердых растворов со структурой флюорита. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, в состав образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$  (Me= La, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается. Поскольку для образцов состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  использование РСМА для количественного определения состава малоинформативно, концентрация допанта была проанализирована методом лазерной масс-спектрометрии.

Так же в рамках данной работы были получены бидопированные твердые растворы на основе диоксида церия состава  $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  (M= Er, Yb). По зависимости параметра кристаллической решетки от концентрации допанта, установлено, что увеличение содержания элемента с меньшим радиусом приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки твердых растворов. Согласно результатам РСМА в состав образцов входят соответствующие катионы обоих РЗЭ, концентрации которых несильно отличаются от номинального значения.

*Работы выполнены в рамках гранта Президента РФ для молодых ученых (проект МК-4829.2010.3).*

# РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И ПОЛИМЕРОВ 3D МЕТАЛЛОВ

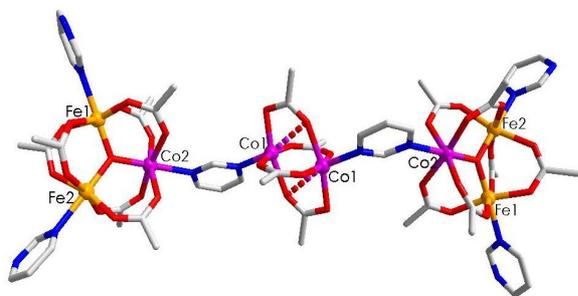
*Евстифеев И.С., Кискин М.А.*

*Лаборатория координационных соединений платиновых металлов*

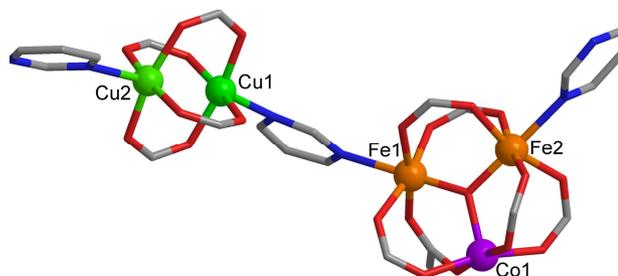
[i.evstifeev@gmail.com](mailto:i.evstifeev@gmail.com)

В работе исследуется возможность получения гетерометаллических соединений на основе карбоксилатов высокоспиновых 3d металлов, с целью поиска новых комплексов, обладающих свойствами молекулярных магнетиков.

Нами обнаружено, что для синтеза систем  $\{Fe^{III}-M^{II}\}$  ( $M = Co, Ni, Mn$ ) могут быть использованы соединения кобальта(II), никеля(II) и марганца(II), содержащие анионы пивалиновой кислоты. Влияние на строение конечного продукта реакции оказывает как выбор металл, так и выбор исходного металлсодержащего комплекса. Показано, что из пивалатов кобальта и никеля образуются трехъядерные молекулярные комплексы  $Fe_2M(\mu_3-O)(Piv)_6(HPiv)_3$  ( $M = Co$  (1),  $Ni$  (2)). Использование модифицированных пивалатов переходных металлов, полимерных комплексов  $[Co_2(\mu-OH_2)(Piv)_4(\mu-L)_2]_n$  (3) и  $[Ni_2(\mu-OH_2)(Piv)_4(\mu-L)(L)_2]_n$  (4,  $L$  – пиримидин) приводит к образованию



**Рис. 1.** Строение комплекса 5 (метильные группы *трет*-бутильных заместителей не показаны).



**Рис. 2.** Фрагмент полимерной цепочки соединения 9 (*трет*-бутильные заместители при карбоксилатных группах не показаны).

октаэдрического молекулярного комплекса  $\{[Co_2(Piv)_4][CoFe_2(\mu_3-O)(Piv)_6(\mu-L)(L)_2]_2\}$  (5, Рис. 1) и координационного полимера  $[Fe_2Ni(\mu_3-O)(Piv)_6(\mu-L)(L)]_n$  (6) соответственно. Показано, что замещение молекул пивалиновой кислоты в комплексах 1 и 2 на пиримидин приводит к образованию молекулярных систем  $Fe_2M(\mu_3-O)(Piv)_6(L)_3$  ( $M = Co$  (7),  $Ni$  (8)).

Обнаружено, что полимеризация октаядерного комплекса **5** происходит при взаимодействии с  $\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2$  или с  $\text{LiPiv}$ , в результате образуются цепочечные координационные полимеры  $\{[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4][\text{CoFe}_2(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{L})_3]\}_n$  (**9**, Рис.2) и  $\{[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6][\text{Fe}_2\text{Co}(\text{O})(\text{Piv})_6(\text{L})_3]\}_n$  (**10**) соответственно.

Установлено, что в реакции пивалата марганца(II)  $[\text{Mn}(\text{Piv})_2(\text{EtOH})]_n$  и хлорида железа(III) происходит образование гексаядерного комплекса  $\text{Mn}_4\text{Fe}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{MeCN})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (**11**). Полученный комплекс **11** является структурным аналогом известных гексаядерных комплексов марганца(II,III)  $\text{Mn}_6(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\text{L}_4$  (R = Ph,  $\text{Bu}^t$ , L = THF, Py, EtOH, HPiv).

Структуры соединений определены методом РСА и подтверждены данными элементного анализа. Проведены исследования методами магнетохимии и ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-90405), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-1185.2011.3, НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академия наук.

## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ЭПР ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И ТРОЙНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{CuGaSe}_2\text{:Mn}$

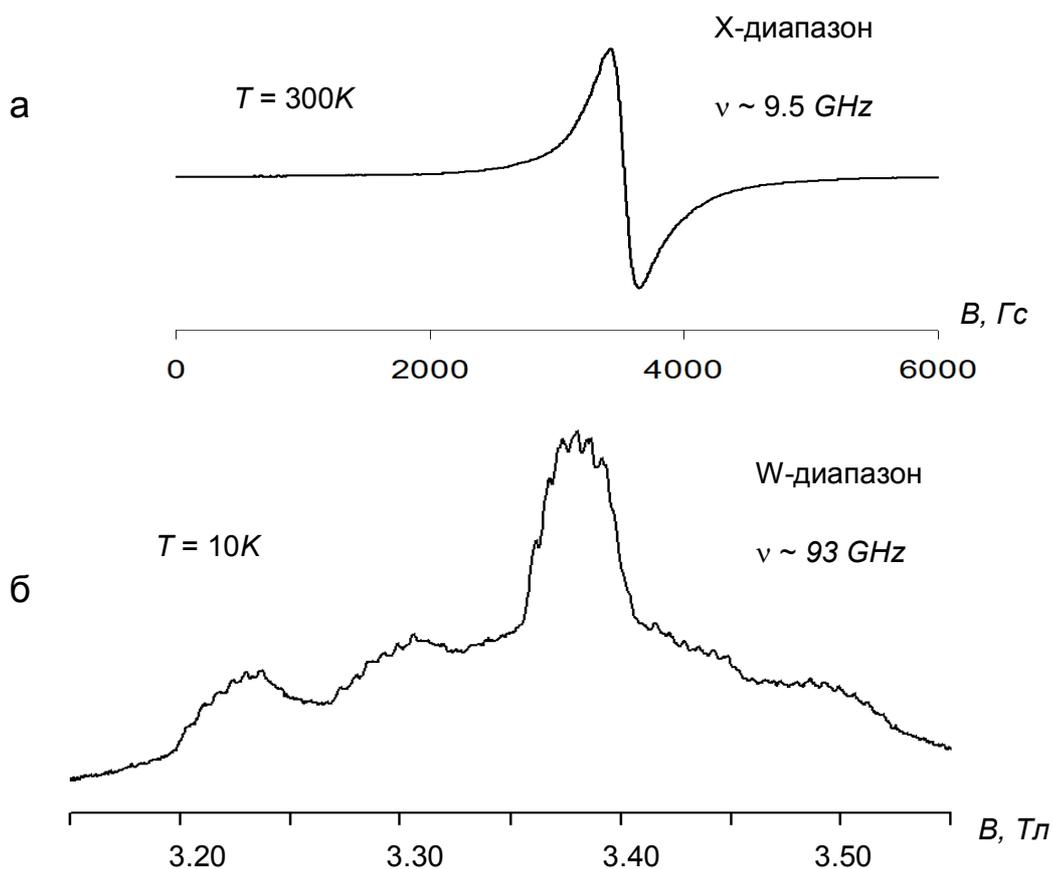
*Ефимов Н.Н., Уголкина Е.А., Заузолкова Н.В., Сидоров А.А., Шабунина Г.Г.,  
Минин В.В., Аминов Т.Г., Еременко И.Л., Новоторцев В.М.*

Лаборатория магнитных материалов  
[minin@igic.ras.ru](mailto:minin@igic.ras.ru)

ЭПР является одним из наиболее прямых и информативных методов исследования магнитных ионов в координационных соединениях, а также ЭПР хорошо зарекомендовал себя как метод обнаружения и идентификации ионов Mn в структуре халькопирита. В последнее время все больший интерес исследователей привлекает высокочастотная ЭПР спектроскопия.

В работе при помощи радиоспектрометра ELEXSYS E-680X фирмы BRUKER изучены спектры ЭПР полиядерных комплексов меди(II), представляющих собой обменно-связанные димеры, и тройного алмазоподобного полупроводника  $\text{CuGaSe}_2$ , легированного марганцем.

Вид и информативность спектров ЭПР существенно зависит от соотношения между параметром расщепления в нулевом поле  $D$  и энергией кванта СВЧ  $h\nu$  спектрометра ЭПР. Если  $|D| \geq h\nu$ , зарегистрировать весь спектр удастся не всегда. Так, при исследовании полиядерных пивалатных соединений меди(II), применение ЭПР спектрометра X-диапазона (частота  $\sim 9.5$  ГГц) не позволяет зарегистрировать спектр целиком. Использование радиоспектрометра ELEXSYS E-680X со сверхпроводящим магнитом и рабочей частотой  $\sim 93$  ГГц (W-диапазон) позволило зарегистрировать все линии поглощения. При исследовании тройного алмазоподобного полупроводника, легированного марганцем, спектр ЭПР в X-диапазоне представляет собой широкую синглетную линию с  $g \sim 1.99$  (рис. а), а в случае использования высокочастотного W-диапазона в спектре отчетливо наблюдается пять линий ТС по шесть линий СТС в каждой (рис. б). Такого вида спектр ЭПР является типичным для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , спин  $S = 5/2$  с расщеплением энергетических уровней в нулевом поле, что позволяет наблюдать переходы между уровнями с разным значением проекции спина.



Параметры спинового гамильтониана и отнесение линий, в случае полядерных соединений меди(II), были получены путем компьютерного моделирования. Спиновой гамильтониан диагонализировался численно, поскольку, если начальное расщепление  $D$  по величине сравнимо с величиной  $h\nu$ , теория возмущений не применима. Численные расчеты резонансных полей спинового гамильтониана для построения теоретического спектра проводились с помощью метода Белфорда.

Использование высокочастотной ЭПР спектроскопии позволяет получить более полную и точную информацию о параметрах спинового гамильтониана и природе переходных элементов в исследуемых соединениях.

Работа выполнена при поддержке «Научной школы» НШ – 8503.2010.3

1. Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. *Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений*. Наука, М. 1993. 399с.

## СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Жарикова Е.Ф., Заузолкова Н.В., Зорина Е.Н., Кискин М.А., Доброхотова Ж.В.,  
Новоторцев В.М., Еременко И.Л.*

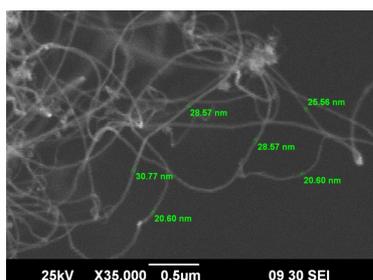
Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

[EvgeniyaZharikova@yandex.ru](mailto:EvgeniyaZharikova@yandex.ru)

В настоящее время интенсивно развивается химия наноуглеродных материалов, в частности химия углеродных нанотрубок (УНТ), которые благодаря уникальным физико-химическим свойствам (прочность, электронные и оптические свойства и др.), являются одним из наиболее исследуемых объектов. Варьирование условиями синтеза позволяет получать одно-, двух- и многослойные УНТ различной длины и диаметра.

Целью данной работы является разработка и оптимизация простого и перспективного метода синтеза многослойных УНТ каталитическим пиролизом метана на металлсодержащих катализаторах. Для получения больших количеств вещества нами был использован кобальтсодержащий катализатор (Заявка на ИЗ № 2010119606), который позволил получать трубки диаметром 20-40 нм массой около 73 грамм на 1 грамм катализатора (конверсия метана составила около 35%).

Также была исследована возможность использования гетероядерного комплекса  $Ni_2Mg(Piv)_6(bpy)_2$  для получения УНТ. Было показано, что при пиролизе в инертной атмосфере при температуре 500°C образуется твердый продукт, состоящий из смеси окислов MgO и NiO, а при пиролизе на воздухе при температуре 400-500°C – смесь  $MgNiO_2$  и NiO. После предварительного термораспада комплекса  $Ni_2Mg(Piv)_6(bpy)_2$  в инертной атмосфере были получены УНТ диаметром 20-50 нм массой 120 грамм на 1 грамм катализатора (конверсия метана составила около 35%). Ниже приведена микрофотография СЭМ полученных УНТ.



## НОВЫЕ 1,1-ЦИКЛОГЕКСАНДИАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II): СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

*Заузолкова Н.В., Аполонская И.А., Федин М.В., Богомяков А.С., Кискин М.А.*

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

[zauzolkovanv@rambler.ru](mailto:zauzolkovanv@rambler.ru)

Анионы дикарбоновых кислот, имеющие одинаковую длину углеродного мостика, связывающего карбоксильные группы и различающиеся только заместителями в нем, имеют существенные отличия в комплексообразующих свойствах. Так дианион 1,1-циклогександиуксусной кислоты, весьма склонен к образованию координационных полимеров, но может давать в определенных условиях также и островные соединения [1].

Выделен ряд комплексов меди(II) и кобальта(II) с анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты ( $H_2CHDA$ ). Взаимодействие нитрата меди(II) и калиевой соли 1,1-циклогександиуксусной кислоты в EtOH позволяет выделить полимерный комплекс  $\{[(\eta^1-EtOH)_2Cu_2(\mu_4-CHDA)_2] \cdot EtOH\}_n$  (**1**), образованный сшитыми между собой биядерными тетракарбоксилатными металлофрагментами  $\{(EtOH)_2Cu_2(CHDA)_4\}$ .

Введение в реакционную смесь  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - K_2CHDA$  нехелатирующего N-донорного лиганда (пиридина) в среде EtOH-MeCN ведет к образованию необычного гетероядерного комплекса  $[K_2(\eta^1-H_2O)_6(\eta^1-Py)_8Cu_{16}(\eta^1-OH)_2(\mu_4-CHDA)_{16}] \cdot EtOH \cdot MeCN \cdot 3H_2O$  (**2**). Медь-содержащий карбоксилатный фрагмент в комплексе **2** образован восемью эквивалентными биядерными тетракарбоксилатными фрагментами,  $\{Cu_2(Py)(X)(\mu-OOC-)_4\}$  ( $X = H_2O$  или  $OH$ ). При этом каждый дианион  $CHDA^{2-}$  биядерного фрагмента за счет второй карбоксильной группы связан с четырьмя аналогичными биядерными фрагментами  $\{Cu_2\}$ . Результатом такого связывания является макрополициклическая трехмерная система, металлоостов которой подобен каркасу квадратной антипризмы, образованной атомами меди. В полости антипризмы, открытой со стороны квадратных граней, входят два иона калия. По отношению к ионам калия шестнадцатиядерный дианион выступает в роли сложного металлосодержащего бис-макроциклического лиганда.

При действии 2,2'-дипиридила и пивалата лития на раствор шестиводного нитрата меди(II) (или кобальта(II)) и **K<sub>2</sub>CHDA**, выделены трехъядерные комплексы  $[(\eta^2\text{-}2,2'\text{-bipy})_2\text{Cu}_3(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_3,\eta^2\text{-CHDA})_2]\cdot 2\text{EtOH}$  (**3**) и  $[\text{Co}_3(\eta^2\text{-}2,2'\text{-bipy})_2(\eta^1\text{-EtOH})_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_3,\eta^2\text{-CHDA})_2]$  (**4**), соответственно. Металлоцентры лежат на прямой линии, центральный атом попарно связан с концевыми двумя  $\mu_3,\eta^2$ -циклогександиацетатными анионами и двумя  $\mu$ -триметилацетат-анионами. Каждый концевой атом металла координирует молекулу 2,2'-bipy (**3**, **4**) и молекулу EtOH (**4**).

При взаимодействии **3** с триметилацетатом самария(III) металлоостов перестраивается и образуется линейное тетраядерное соединение  $[(\eta^2\text{-}2,2'\text{-bipy})_2\text{Cu}_2\text{Sm}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\mu,\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\mu_3,\eta^2\text{-CHDA})_2]\cdot 2\text{MeCN}$  (**4**), где два центральных атома самария связываются между собой и с концевыми атомами меди(II) двумя  $\mu_3,\eta^2$ -дианионами **CHDA**<sup>2-</sup> и триметилацетат-анионами. Окружение каждого атома меди достраивается до тетрагонально-пирамидального атомами азота молекулы 2,2'-bipy.

Изучены особенности строения и магнитного поведения выделенных комплексов (по данным РСА, магнетохимии и ЭПР-спектроскопии).

В докладе акцент будет сделан на структурных особенностях комплексов, содержащих дианионы 1,1-циклогександиуксусной кислоты, их отличиях от триметилацетатных и глутаратных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00556, 11-03-00735), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

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. *Изв. АН., Сер. хим.*, 2010, **6**, 1161-1166.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

*Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В.*

Лаборатория химии благородных и цветных металлов,  
[yz@igic.ras.ru](mailto:yz@igic.ras.ru)

До настоящего времени подробно исследовалась бинарная экстракция солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) в основном сильных минеральных кислот [1]. Монокарбоновые кислоты являются слабыми кислотами и, очевидно, закономерности распределения в системах с бинарными экстрагентами должны быть другими.

В настоящей работе проведен анализ основных закономерностей межфазного распределения монокарбоновых кислот в системах с бинарными экстрагентами на основе ЧАО( $R_4NA$ ).

Бинарную экстракцию монокарбоновой кислоты  $HX$ , присутствующей в водных растворах преимущественно в виде недиссоциированной формы, можно представить в общем виде следующим уравнением:



Изотерма бинарной экстракции слабой кислоты в условиях постоянства коэффициентов активности компонентов в водной и органической фазах имеет вид:

$$C_{HX(o)} = (\bar{K}_{HX} \cdot C_{R_4NA(o)} \cdot C_{HX(в)} )^{1/2}, \quad (2)$$

где  $C_{HX(o)}$  и  $C_{HX(в)}$  – равновесная аналитическая концентрация экстрагируемой кислоты в органической и водной фазе соответственно;  $C_{R_4NA(o)}$  – равновесная концентрация бинарного экстрагента;  $\bar{K}_{HX}$  – концентрационная константа экстракции.

В отличие от изотерм экстракции сильных кислот бинарным и нейтральным экстрагентами изотермы экстракции монокарбоновой кислоты имеют вид экспоненциальных кривых и с уменьшением концентрации экстрагируемой кислоты в водном растворе наблюдается увеличение коэффициентов распределения слабой кислоты  $D_{HX}$ . Это может иметь практическое значение, например, при извлечении слабых кислот бинарными экстрагентами из разбавленных водных растворов.

В условиях стехиометрии суммарных концентраций протонов ( $C_{HX(e)} + C_{H^+(e)}$ ) и анионов  $X^-$  ( $C_{HX(e)} + C_{X^-(e)}$ ) в водных растворах (отсутствие высаливателей,

гидроксидов металлов) и в органической фазе ( $C_{R_4NX(o)} = C_{HA(o)}$ ) зависимость  $D_{HX}$  от концентрации экстрагента можно рассчитать по уравнению:

$$\lg \frac{D_{HX}^2}{1 + D_{HX}} = \lg \bar{K}_{HX} - \lg C_{HX(вст)} + \lg C_{R_4NA(o)} \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3) зависимость имеет криволинейный характер с  $\text{tg} \alpha = 1$  в области высоких значений коэффициентов распределения ( $D_{HX} \gg 1$ ) и  $\text{tg} \alpha = 0.5$  в области низких значений коэффициентов распределения ( $D_{HX} \ll 1$ ).

Равновесие слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами в условиях нестехиометрии в водной фазе (высаливание, изменение значений pH) и в органической фазе (избыток одного из экстрагируемых соединений) описывается коэффициентами распределения анионов или протонов.

Следует отметить, что добавление в систему избытка органической кислоты, на основе которой получен бинарный экстрагент, приводит к снижению коэффициентов распределения  $D_X$ , что может быть использовано при реэкстракции.

При экстракции слабых кислот бинарными экстрагентами на межфазное распределение существенное влияние могут оказывать дополнительные взаимодействия между двумя экстрагируемыми соединениями. Образующаяся в процессе экстракции органическая кислота HA, обладая протондонорными свойствами, может образовывать H-связи с анионом  $X^-$ , имеющим электронодонорные свойства. Образование H-связей наиболее характерно для кислородсодержащих HA и HX.

В случае образования прочной H-связи экстракционное равновесие описывается уравнением:



При этом закономерности распределения полностью совпадают с таковыми, полученными для экстракции слабой кислоты нейтральным экстрагентом.

Таким образом, показаны существенные отличия экстракционных зависимостей от состава водной и органической фаз для слабых кислот по сравнению с сильными кислотами в системах с бинарными экстрагентами, а также по сравнению со слабыми кислотами в системах с нейтральными экстрагентами.

#### Литература

1. Холькин А.И., Кузьмин В.И., Протасова Н.В. Бинарная экстракция кислот // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 5. С. 1245–1249.

## ПОЛИАДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАЛОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

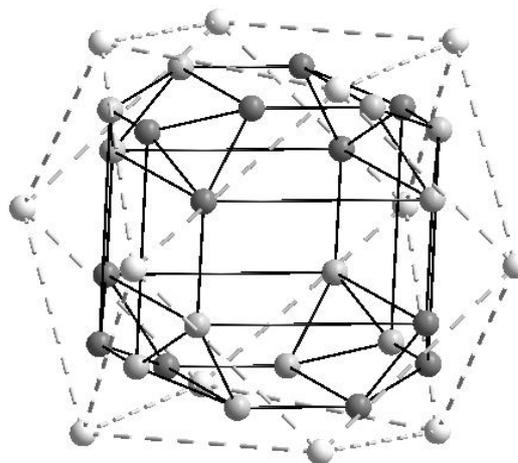
*Зорина Е.Н., Кискин М.А., Лермонтов А.С.*

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов

Комплекс состава  $[K_8Co_{36}(OH)_{20}(DMM)_{30}] \cdot 58H_2O$  (DMM=дианион диметилмалоновой кислоты) был получен действием твердого пивалата кобальта  $Co(piv)_2$  на раствор диметилмалоновой кислоты в этаноле с последующей перекристаллизацией выпавшего осадка из водного раствора.

Комплекс представляет координационный 3D-полимер, элементарное звено которого состоит из 36 атомов кобальта и 8 атомов калия, связанных друг с другом дианионами диметилмалоновой кислоты и гидроксомостиками. Каждое звено связано с восемью другими звеньями через ионы калия, координирующиеся через атомы кислорода диметилмалоновой кислоты, формируя каркасную ионную структуру.

В металлоостове комплекса можно выделить «внешние» (12 атомов) и «внутренние» (24 атома) атомы кобальта. «Внешние» атомы кобальта расположены в вершинах искажённого кубооктаэдра, а внутренние атомы лежат в плоскостях параллельных треугольным граням кубооктаэдра. «Внутренние» атомы кобальта являются вершинами искажённого ромбокубооктаэдра.



Координационное окружение каждого атома кобальта сформировано хелатным дианионом диметилмалоновой кислоты, достраиваясь до октаэдрического кислородами других дианионов, гидроксо-мостиками и молекулами воды. В состав комплекса входит  $\mu_4$ -мостиковый дианион кислоты, что нехарактерно для данных объектов в отсутствие N-донорных лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00556, 11-03-00735), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (грант НШ-3672.2010.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

## КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

*Зотова А.Е., Махонина Е.В., Первов В.С.*

Лаборатория химии фторидов

Sonho@inbox.ru

Работа направлена на создание новых вариантов материала положительного электрода (катода) для энергоемких литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Актуальность работы состоит в том, что на данный момент, рабочие характеристики ЛИА в основном зависят от качества катодного материала. Предлагаемые в работе пути его совершенствования – это усложнение состава, усложнение структуры (формирование композитов), наноструктурирование и стабилизация поверхности наноструктурированных материалов. Синтезированы и исследованы образцы смешанного оксида  $\text{Li}_x\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  со слоистой структурой и композиционный материал на основе соединений с разными структурами ( $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Разработаны способы их получения, включающие помимо оптимизации обычно контролируемых условий синтеза поиск оптимальных параметров ультразвуковой и механической обработки. Синтезированные образцы охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Проведены электрохимические испытания в лабораторных ячейках с литиевыми противозэлектродом и электродом сравнения в гальваностатическом режиме при плотностях тока  $0.15\text{--}10.0\text{ mA/cm}^2$  в интервале напряжений от 3.0 до 4.5 В.

Исследовано влияние концентрации лития в смешанных оксидах  $\text{Li}_x\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  ( $x = 1.0\text{--}1.22$ ) на их электрохимические характеристики. Определен оптимальный состав смешанного оксида  $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  с лучшими электрохимическими характеристиками в ряду исследованных. Изучен эффект ультразвуковой обработки на дисперсность, морфологию, удельную плотность и конечные электрохимические свойства смешанных оксидов; найден режим, позволяющий существенно повысить насыпную плотность образцов смешанного оксида, являющуюся одной из важнейших характеристик энергоемких ЛИА.

Исследована эффективность нанесения нанопокровтий на поверхность синтезированных катодных материалов. Разработан метод получения нанопокровтия смешанного состава на основе оксидов алюминия с включением электропроводящей добавки (нанодисперсная ацетиленовая сажа) на поверхность композита  $\text{LiCoO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  с равномерным распределением использованных компонентов на поверхности. Нанесенное покрытие улучшает циклируемость композита. Получено нанопокровтие из аморфного углерода на образцы состава  $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  с использованием активированных коллоидных графитовых препаратов, получаемых по технологии разработанной в НИИЭИ (г. Электроугли). Исследовано влияние условий нанесения на морфологию и равномерность образующегося покрытия в области концентраций угля от 1 до 5.1 % вес. Первичные испытания образца оксида  $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  с равномерным углеродным покрытием 2.4 % вес. также показали улучшение его циклируемости по сравнению с исходными образцами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-00507, 08-03-00465 и 09-03-13541\_офи-ц).

**ЛЕТУЧИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**  
**ТРАНС-[M(18-КРАУН-6)(ГФА)<sub>2</sub>] ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ**  
**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ CVD**

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

Лаборатория энергоемких веществ и материалов  
[ignatovpetr@gmail.com](mailto:ignatovpetr@gmail.com)

Химия прекурсоров играет ключевую роль в процессах осаждения пленок и покрытий с заданными свойствами, т.к. параметры процессов и дизайн MOCVD-установок определяются совокупностью физико-химических свойств используемых соединений. Нахождение общих закономерностей изменения свойств, в свою очередь, связано с решением вопросов целенаправленного синтеза летучих соединений металлов с заданными характеристиками.

Ранее в работах [1, 2, 3] на основании структурно-термохимического подхода [4] и экспериментальных данных было доказано, что координационные соединения общей формулы *транс*-[M(18-краун-6)(ГФА)<sub>2</sub>], где M = Ca, Sr, Ba, Pb; 18-краун-6 = 1,4,7,10,13,16 – гексаоксациклооктадекан; ГФА = 1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,4-пентандион, плавятся в близких температурных интервалах и начинают сублимировать (~10<sup>-2</sup> мм рт. ст) при одной температуре, переходя в газовую фазу без разложения. Синтез координационных соединений по аналогичной методике, где в качестве центрального атома выступали d-металлы в степени окисления +II, привел к образованию комплексов общей формулы *цис*-[M(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ГФА)<sub>2</sub>](18-краун-6), которые в свою очередь оказались нелетучими и разлагались при температуре 50 °С и давлении 10<sup>-2</sup> мм рт ст [5].

Целью работы являлись синтез новых летучих координационно насыщенных соединений металлов общей формулы *транс*-[M(18-краун-6)(ГФА)<sub>2</sub>], где M = Mn, Co, Cd, обладающих равной летучестью, и их апробация для получения оксидных покрытий в процессе химического осаждения из газовой фазы.

Синтез соединений проводился в инертной атмосфере в смеси безводных растворителей CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>3</sub>OH. Идентификация осуществлялась с использованием химического анализа на металл, элементного CHN-анализа, ИК-спектрокопии, РФА. Термическое поведение соединений исследовано на термоанализаторе STD Q600 в токе аргона, установлены интервалы плавления, температуры термодеструкции.

Определен интервал температур начала препаративной сублимации синтезированных комплексов, который составил 93-96 °С (давление  $10^{-2}$  мм рт ст).

Синтезированные координационные соединения использовались в качестве прекурсоров для получения тонких пленок металлов и оксидов металлов методом химического осаждения из газовой фазы. Морфология полученных покрытий исследовалась с использованием методов атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии; установлен средний размер частиц.

[1]. Т.М. Polyanskaya, М.А. Chistyakov, Е.Р. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 5133-5138.

[2]. В.Г. Севастьянов, М.А. Чистяков, Е.П. Симоненко, Г.К. Фукин, Н.Т. Кузнецов. *Коорд. химия*. 2008, **34**, 163-172.

[3]. М.А. Chistyakov, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov, Е.Р. Simonenko. *Rus. J. Coord. Chem.* 2006, **32**, 693-700.

[4]. D. V. Sevast'yanov, V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, T. Kemmitt, G. J. Gainsford, N. T. Kuznetsov. *Thermochimica Acta*, 2002, **381**, 173-180.

[5]. М.А. Чистяков, Е.Р. Симоненко, Г.К. Фукин, Н.Т. Кузнецов. *The 38th International Conference on Coordination Chemistry – ICCS, Jerusalem, Israel, July 20 – 25, 2008*, 337.

## СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

*Ильин А.Б., Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Новикова С.А.*

Лаборатория химии фосфатов,  
сектор редких элементов и неорганических полимеров.

[Novsel25@yandex.ru](mailto:Novsel25@yandex.ru)

Насиконы (NASICON) представляют собой соединения общей формулой  $AM_2(PO_4)_3$ , где  $A = H, Li, Na, Cu(0,5), H_3O, NH_4$ , а  $M = Zr, Ti$ . Они состоят из соединённых углами тетраэдров  $PO_4$  и октаэдров  $MO_6$  и имеют два типа пустот, которые либо заняты атомами  $A$ , либо вакантны. Ввиду особенности их структуры, они являются ионными проводниками и весьма перспективны для применения в электрохимических устройствах, таких как литий-ионные аккумуляторы, электрохимические сенсоры и суперконденсаторы. Возможность замещения атомов во всех позициях позволяет варьировать многие свойства этих соединений, в том числе и каталитические.

В ходе данной работы твердофазным, гидротермальным и золь-гель методами были получены соединения со структурой NASICON состава  $(H_3O)Zr(PO_4)$ ,  $LiZr_2(PO_4)_3$ ,  $Li_{1+x}Zr_{2x-1}In_x(PO_4)_3$  ( $x=0.1, 0.2$ ) и  $Li_{x-1}Zr_{2x-1}Nb_x(PO_4)_3$  ( $x=0.1$ ).

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью метода рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, которые подтверждают, что образцы являются однородными, однофазными и принадлежат к структурному типу NASICON. Исследована каталитическая активность полученных материалов при проведении реакции дегидратации и дегидрирования спирта.

Было показано, что синтезированные соединения являются активными катализаторами преобразования этанола в углеводороды. При температуре ниже 573K основных продуктов конверсии этанола являются углеводороды и диэтиловый эфир. Дальнейшее повышение температуры до 673K приводит к образованию до 95% углеводородов  $C_3-C_6$  в зависимости от типа катионов и кислотности катализаторов. Образцы состава  $LiZr_2(PO_4)_3$  показали наилучшие результаты в конверсии этанола и оказались наиболее селективными в отношении образования  $C_3+$  и бензола.

## Получение люминесцентных углеродсодержащих наночастиц

*Иони Ю.В., Губин С.П.*

Лаборатория Химии наноматериалов

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

В последнее время квантовые точки (люминесцентные наночастицы) являются предметом интенсивных исследований из-за их уникальных свойств: высокая химическая стойкость, сопротивление к фотодеградациии и корректируемые оптические свойства [1,2]. Использование люминесцентных наночастиц, таких как CdSe и CdTe, весьма перспективно для применения их в биологических сенсорах, однако есть серьезное препятствие этому – высокая токсичность. Люминесцентные наночастицы на основе углерода могут стать альтернативой известным квантовым точкам (CdSe, CdTe), так как также обладают фотолюминесценцией и нетоксичны [3,4].

Люминесцентные наночастицы получали путем термического разложения лимонной кислоты при добавлении гексадециламина в качестве пассивирующего реагента в высококипящем растворителе при температуре 185-200°C в течение 4 часов. Полученный раствор темно-коричневого цвета трижды промывали ацетоном, после чего получали дисперсию углеродсодержащих наночастиц в толуоле, которую исследовали методом ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, люминесцентной спектроскопии. Сухой остаток наночастиц углерода был изучен методом элементного C-H-N анализа и рентгенофазовым анализом (РФА).

Из элементного анализа видно, что люминесцентные наночастицы на основе углерода содержат: 67,48 – 67,67%С; 17,06 – 17,89% Н; 4,08 – 4,14% N. Присутствие атомов азота объясняется наличием гексадециламина, который добавляется в качестве пассивирующего реагента.

Из ИК-спектров получены следующие пики: 1670 $\text{см}^{-1}$ , 1710 $\text{см}^{-1}$  и 2840-3000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям С=О, С-О-N- и –CH<sub>2</sub>- и –CH<sub>3</sub> групп.

При исследовании диаграммы рентгенофазового анализа наблюдаются пики в области  $2\theta = 20\text{-}24^\circ$ .

На рис.2а представлен спектр поглощения дисперсии углеродсодержащих наночастиц в толуоле. На рис. 2б – спектр люминесценции дисперсии. Из спектра люминесценции дисперсии наночастиц на основе углерода в толуоле видно, что люминесценция сильная, спектр широкий, пик в области 570 нм (Рис. 2). Для возбуждения люминесценции использовался аргоновый лазер, длина волны 488 нм.

При прохождении импульсного лазерного излучения через кювету с толуолом, а затем через кювету с дисперсией углеродсодержащих наночастиц в толуоле отчетливо видна яркая люминесценция дисперсии наночастиц (Рис.3).

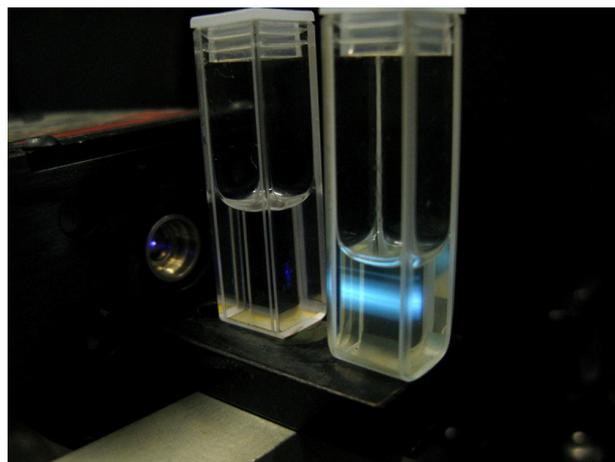
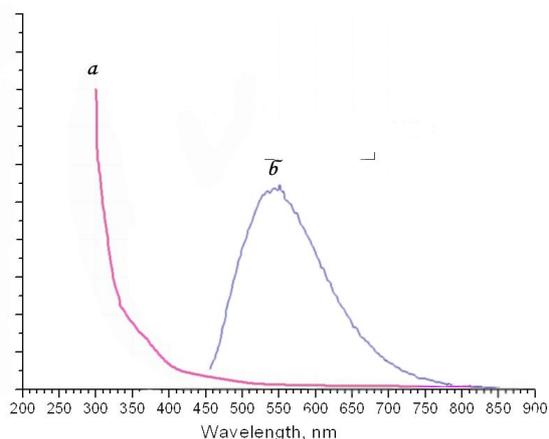


Рис. 2 Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) углеродсодержащих наночастиц в толуоле

Рис. 3 Фотолюминесценция углеродсодержащих наночастиц в толуоле под действием лазерного излучения.

Таким образом, в результате выполненной работы показана возможность синтеза люминесцентных углеродсодержащих наночастиц путем термического разложения лимонной кислоты.

#### Литература

1. A.P Alivisatos // The use of nanocrystals in biological detection// Nat. Biotechnol. 2004, 47-49.
2. Alan G. Joly, Wei Chen // Upconversion luminescence of CdTe nanoparticles // Phys. Review B 2005, 71, 165304
3. Y.-P. Sun, B. Zhou, et al. // Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence // J. Am. Chem. Soc. 2006, 128 (24), 7756.
4. Haitao Li, Xiaodie He Dr. et al. // Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design // Angewandte Chemie International Edition 2010, 49 (26), 4430–4434

# СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4\text{-ZnCr}_2\text{S}_4$ , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4\text{-Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4\text{-Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

*Кирдянкин Д.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Новоторцев В.М.*

Лаборатория магнитных материалов

[kird.den@rambler.ru](mailto:kird.den@rambler.ru)

В последние годы в магнитном материаловедении получили интенсивное развитие работы, связанные с новыми эффектами, обусловленными взаимодействием "магнитных" электронов с искусственно созданными наноразмерными структурами. В разработанных на этих принципах устройствах используется комбинация магнетизма и электроники, что позволяет говорить о рождении новой области магнетизма и техники — магнитоэлектроники или, более узко, спинтроники. Одним из эффектов, который обеспечивает прогресс магнитоэлектроники, является гигантское магнитосопротивление, обнаруженное в магнитных мультислоях и гранулированных магнитных структурах, а также некоторых массивных магнетиках.

Спиновая или магнитная электроника – качественно новый этап в развитии традиционной электроники. Считается, что в перспективе устройства спинтроники смогут в значительной степени заменить обычные электронные устройства, особенно в новых областях: квантовых вычислениях, при квантовой передаче информации, а также в устройствах использующих эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) или основанных на изменении магнитных свойств под действием электрического поля или освещения. Одновременное использование в устройствах спинтроники ферромагнитных и полупроводниковых свойств материала, то есть спина и заряда его электронов, выдвигает на первый план задачу поиска и синтеза новых высокотемпературных ферромагнитных полупроводников с высокоподвижными поляризованными носителями тока.

Работа посвящена синтезу и исследованию магнитных свойств ряда твердых растворов на основе тиошпинели  $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , обладающей уникальной особенностью, которая выделяет ее среди других хромовых халькогенидных шпинелей, а именно: сочетанием температуры ферромагнитного упорядочения выше комнатной и одновременно полупроводниковым типом проводимости, отсутствующим у других высокотемпературных, в основном, медных хромхалькогенидных шпинелей.

В данной работе определены условия получения трех новых твердых растворов на основе высокотемпературного ферримагнетика  $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  при разбавлении антиферромагнетиком, установлены границы их существования. Показано, что при замещении на цинк происходит разрыв сплошности параметра решетки в области составов 0,05-0,12 по  $x$ , что связано с переходом от  $F4-3m$  к  $Fd3m$  структуры. Были изучены кристаллохимические параметры новых фаз, заключающиеся в расчете межатомных расстояний в легированных шпинелях, а также области кристаллографического упорядочения ионов в тетраэдрических позициях по наличию и интенсивности пиков (200) и (420).

Магнитные измерения проводили в широком интервале полей и температур с помощью SQUID-магнитометра, изучены температурные и полевые зависимости намагниченности новых магнитоактивных фаз в сильном и слабом поле, а также при охлаждении в поле и без поля. По характеру концентрационных магнитных фазовых переходов в новых системах, включающий промежуточную фазу спинового стекла, установлено, что во всех случаях магнитное разбавление приводит к появлению неоднородного магнитного состояния и образованию новых магнитных фаз типа спиновое стекло из-за флуктуации знаков и величин обменных взаимодействий между магнитными ионами при случайном расположении ионов в тетраэдрических позициях шпинели. Построены магнитные фазовые диаграммы для всех исследованных твердых растворов, отображающие зависимости типа «состав-свойство». На этих диаграммах обнаруживаются четыре области: ферримагнетик (наибольший по интервалу составов), спиновое стекло, небольшая область антиферромагнетика и парамагнитное состояние. Из магнитных измерений были рассчитаны магнитные моменты на молекулу в зависимости от состава соединения. Концентрационный ход кривых магнитного момента позволил сделать некоторые предположения о кристаллохимии полученных твердых растворов. При замещении на  $\text{Zn}^{2+}$  магнитный момент подчиняется двум механизмам: при слабом замещении наблюдается рост момента за счет ослабления влияния  $A$  - подрешетки; при больших замещениях на  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдается линейное уменьшение момента, из-за ослабления  $A$ - $B$ -обмена. В случае других замещений наблюдаются более сложные механизмы.

*Работа выполнена при содействии РФФИ (проект № 09-03-00645) и Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-8503.2010.3).*

# СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЙОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кобелев А.В.

Лаборатория структуры водных растворов

sumkin@amik.ru

В ряду йодидов щелочных металлов ярко проявляются закономерности молекулярно-кинетических изменений гидратации ионов с положительной и отрицательной гидратацией. Под положительной и отрицательной гидратацией понимается уменьшение или увеличение подвижности молекул воды в первой сфере ионов (в терминах Самойлова). Представляет интерес выяснить, как эти особенности проявляются в диэлектрических релаксационных характеристиках растворов.

Для этих целей было проведено подробное исследование СВЧ-диэлектрических свойств в расширенном температурном интервале (288-323К). Это позволяет рассчитать активационные характеристики молекулярно-кинетических процессов и получить добавочные параметры, которые более прямо отражают особенности гидрофильной гидратации ионов и их отличия от гидрофобной гидратации.

В области дисперсии диэлектрической проницаемости воды изучена комплексная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) водных растворов LiI (1.0-4.0 м), NaI (0.5-4.2 м), KI (0.5-4.0 м) и CsI (0.5-2.75 м). Измерения выполнены методом тонкого диэлектрического стерженька в волноводе на частотах 7.5, 10, 13, 16, 19, 22 и 25 ГГц. Нами данный метод был впервые использован для систематических исследований при повышенных температурах (до 323К). Показана его применимость при изучении диэлектрических и релаксационных параметров водно-электролитных систем в температурном интервале 288-323К. Измерена низкочастотная (1 кГц) электропроводность указанных растворов, необходимая для расчёта ионных потерь на высоких частотах. Для анализа частотной зависимости диэлектрической проницаемости использовалась релаксационная модель Коула-Коула. С её помощью определялись значения статической диэлектрической

константы ( $\epsilon_S$ ) и времени диэлектрической релаксации ( $\tau$ ). Из полученных температурных зависимостей  $\tau$  с использованием теории абсолютных скоростей реакций Эйринга рассчитана энтальпия ( $\Delta H_{\epsilon}^{++}$ ) активации процесса диэлектрической релаксации.

С ростом концентрации в растворах йодидов щелочных металлов происходит падение значений  $\epsilon_S$ . Для концентрированных растворов при 298K величина  $\epsilon_S$  составляет  $\sim 40$ , а не  $\sim 80$ , как в чистой воде. Падение  $\epsilon_S$  увеличивается в ряду катионов  $\text{Cs}^+ - \text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{Li}^+$  в соответствии с уменьшением радиусов катионов, т.е. для растворов CsI падение значений  $\epsilon_S$  выражено слабее, а в растворах LiI оно максимально. Наибольшее падение  $\epsilon_S$  в случае ионов  $\text{Li}^+$  происходит вследствие наиболее эффективного вымораживания вращательных степеней свободы молекул воды, находящихся в первой сфере ионов.

Рассчитанные значения  $\epsilon_S$  растворов йодидов щелочных металлов в начальной области концентраций падают с ростом температуры. Температурный коэффициент  $\epsilon_S$  изменяется с увеличением концентрации соли. В концентрированных растворах он равен нулю и, возможно, меняет знак. Подобный характер температурных изменений  $\epsilon_S$  до сих пор не был установлен в систематических исследованиях для широкого температурного интервала. Из данных для изученных систем, а также ранее полученных данных для небольшого изменения температуры следует, что такое поведение  $\epsilon_S$  является достаточно общим для систем со слабой гидратацией ионов, не образующих долгоживущих гидратных комплексов.

Падение  $\tau$  и  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  в широкой области концентраций указывает на нарушение исходной сетки Н-связей воды. Оно оказывается наиболее сильным в растворах KI, по сравнению с другими сходными системами (например, KOH и KCl). При этом анион  $\Gamma$  оказывается наиболее сильным разрушителем структуры воды среди других анионов. По диэлектрическим данным это установлено впервые. При переходе к повышенным температурам (313-323K) обнаружено исчезновение концентрационной зависимости  $\tau$ . В ряде случаев наблюдается изменение знака концентрационной зависимости  $\tau$  с отрицательного на положительный. Нарушающее действие ионов исчезает, когда структура воды уже нарушена тепловым движением. Таким образом, впервые при повышенных температурах в растворах йодидов щелочных металлов обнаружены новые молекулярно-кинетические эффекты гидрофильной гидратации в случае, когда влияние структуры воды раствора становится минимальным.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ БЕМИТА

*Козерожец И.В., Лучков И.В.*

Лаборатория дисперсных материалов

[irina135714@yandex.ru](mailto:irina135714@yandex.ru)

Получение оксидов и гидроксидов алюминия с заданными свойствами является актуальной проблемой современной техники. В зависимости от области применения используются различные оксиды алюминия: корунд в широком диапазоне кристаллов (абразив, керамика, огнеупоры), гамма-оксид алюминия (катализаторы, теплоизоляция, осушители) и гидроксиды: бемит –  $\text{AlOОН}$  (наполнители, очистка воды), тригидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (антипирены, наполнители). В последнее время, в связи с перспективой производства светодиодов возникла задача получения особо чистого альфа-оксида алюминия, используемого как сырье для выращивания лейкосапфира. Для этой цели используется оксид алюминия с содержанием примесей на уровне 99,997 % масс.

Одним из перспективных методов получения такого материала является гидротермальная обработка продажного тригидроксида алюминия (гидраргиллита) или гамма-оксида алюминия с получением частично дегидратированного гидроксида алюминия (бемита) и перевод его в альфа-оксид алюминия при последующей термической обработке.

В работе проведено исследование процесса образования бемита при гидротермальной обработке гидраргиллита, аморфного и гамма оксида алюминия. Гидротермальная обработка проводилась в автоклавах объемом  $15 \text{ см}^3$  и  $1000 \text{ см}^3$  при температуре  $200^\circ\text{C}$  и давлении насыщенного пара воды. При гидротермальной обработке при  $200^\circ\text{C}$ , независимо от исходного вещества, (гидраргиллит, гамма-оксид алюминия, аморфный оксид алюминия) и характера среды всегда образуется бемит  $\text{AlOОН}$ . Обработка в воде приводит к образованию бемита изометрического габитуса с размером кристаллов порядка 1 мкм. Обработка в 1.5% растворе  $\text{NaOH}$  приводит к образованию бемита пластинчатого габитуса с размером кристаллов в диапазоне 2-8 мкм; при обработке в 1,5% растворе  $\text{HCl}$  образуется бемит в виде игольчатых частиц с размером кристаллов в диапазоне 0.5 - 0.8 мкм, Особенностью гидротермальной обработки гидраргиллита в кислой среде является возможность его глубокой очистки в процессе фазового превращения. Так при обработке

гидраргиллита в 1,5% растворе HCl была достигнута очистка до уровня 99,997% что достаточно для применения материала для получения лейкосапфира..

На основе результатов, полученных методами определения удельной поверхности, РФА, ИК-спектроскопии, ДСК, термогравиметрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показано, что процесс перехода гидраргиллита, аморфного и гамма-оксид алюминия в бемит, не зависимо от реакционной среды является твердофазным, переосаждение через раствор не происходит. Определяющую роль в процессе превращения играет молекулярная вода диффундирующая в структуру прекурсора на начальных этапах гидротермальной обработки и локализованная в структуре гидроксида или оксида алюминия. Теплота испарения этой формы воды составляет около 2 ккал/моль что значительно ниже теплоты испарения жидкой воды.

Впервые обнаружено, что бемит образуется в процессе термической активации гидраргиллита. Также этот бемит образуется на первых этапах гидротермальной обработки аморфного и гамма-оксида алюминия и имеет теплоту разложения значительно ниже равновесного бемита. Сделано предположение, что эти кристаллы бемита являются зародышами в процессе образования крупных кристаллов бемита при гидротермальной обработке.

# ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦЕРИЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

*Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю.*

Лаборатория химии фосфатов,  
сектор химии редких элементов и неорганических полимеров  
[svkati@mail.ru](mailto:svkati@mail.ru)

Ионообменные мембраны, в частности перфторированные мембраны МФ-4СК и сульфированный полиэфирэфиркетон (СПЭЭК), которые имеют на сегодняшний день широкий спектр применения в различных областях, особенно в качестве твердого электролита, нуждаются в усовершенствовании для поддержания их рентабельности в будущем. Основные недостатки, ограничивающие использование этих мембран, связаны с ограниченным интервалом рабочих температур и плохими проводящими свойствами при низкой влажности. Улучшить свойства мембран можно, например, путем внедрения различного типа наночастиц.

Целями данной работы являлись: разработка методов синтеза и исследование свойств гибридных материалов на основе мембран МФ-4СК и СПЭЭК и оксида церия. Так же, другой целью работы было варьирование условий проведения реакции сульфирования полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) для определения способа получения мембраны СПЭЭК с оптимальными свойствами. Исследовано влияние температуры и времени протекания реакции сульфирования ПЭЭК для определения оптимальной методики, позволяющей получать мембраны с высокой проводимостью и удовлетворительными транспортными свойствами.

Частицы оксидов были получены непосредственно в порах готовых мембран. Показано, что модификация приводит к формированию частиц размером 3-7 нм (рис. 1). Оптимизированы условия синтеза гибридных мембран улучшенными свойствами. Изучена диффузионная проницаемость, взаимная диффузия, рассчитаны числа переноса исследуемых материалов. Согласно полученным данным, селективность мембраны СПЭЭК несколько выше, чем мембраны МФ-4СК.

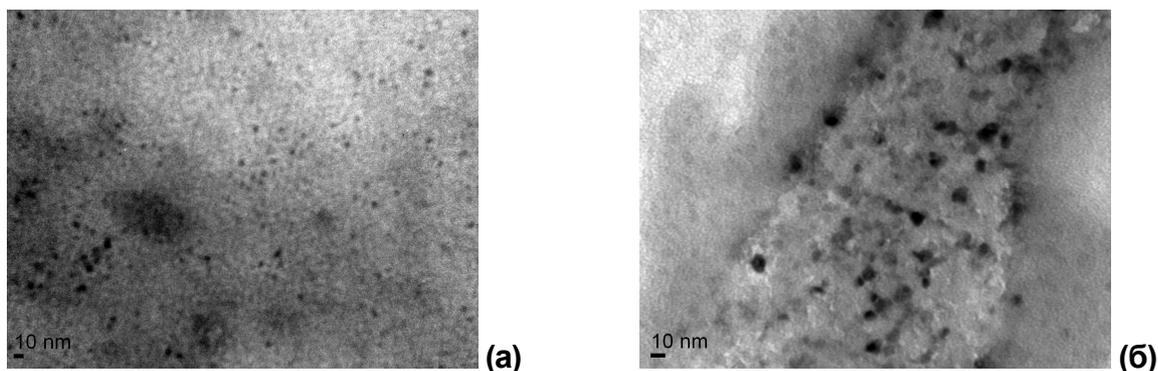


Рис. 1. Микрофотографии мембран СПЭЭК (а) и МФ-4СК (б) с синтезированными внутри нее наночастицами  $\text{CeO}_2$

Допирование оксидами приводит к увеличению сорбционной обменной емкости и повышению содержания воды, такая зависимость наблюдается, в том числе и при низкой влажности (табл. 1). Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость полученных материалов в зависимости от влажности и температуры. Модификация мембран приводит к увеличению проводимости в условиях высокой проводимости. Для материалов на основе мембраны МФ-4СК наблюдается увеличение проводимости и при низкой влажности.

Таблица 1. Влагосодержание материалов на основе мембраны МФ-4СК.

RH, %	W (H <sub>2</sub> O), %		
	МФ-4СК	МФ-4СК+CeO <sub>2</sub> (прекурсор -Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	МФ-4СК+CeO <sub>2</sub> (прекурсор - (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ])
95	14.3	14.3	15.1
75	7.78	7.54	8.32
58	6.24	5.84	6.45
32	4.29	4.24	4.54
9	2.31	2.44	2.95

Таким образом, в ходе выполнения работы получены материалы на основе мембран МФ-4СК и СПЭЭК с высоким влагосодержанием и более высокими значениями проводимости.

*Авторы выражают свою благодарность к.х.н. Иванову В.К. за ценные советы по синтезу образцов.*

# СОЗДАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ АНТИДЕПРЕССАНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ПРЕНИЛИРОВАННЫХ ФЛОРОГЛЮЦИНОВ ИЗ ЗВЕРБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Лепёшкин Ф.Д., Покровский О.И., Устинович К.Б.

Сектор химических процессов в сверхкритических средах

flepeshkin@schag.ru

Зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum*) – многолетнее травянистое растение из семейства Зверобойных, повсеместно распространенное и широко используемое в народной медицине, в последнее время привлекает повышенный интерес в качестве сырья для изготовления препаратов против депрессии. Экстракты из этого растения активно используются в производстве биологически активных добавок и лекарственных средств. В настоящее время показаниями для приема препаратов на основе экстракта зверобоя являются лёгкие и средней тяжести депрессивные расстройства, состояния ажитации.

Традиционный способ извлечения физиологически активных веществ из высушенных цветков зверобоя продырявленного представляет собой водно-спиртовую экстракцию. При этом в состав препарат попадает большинство содержащихся в растении активных веществ – гиперин и его производные, гиперфорин, адгиперфорин, катехины и пр.

Стандартизация таких препаратов по каждому компоненту невозможна, так как содержание минорных компонентов может коренным образом меняться даже в сырье одного поставщика в зависимости от сезона, погодных условий, влияния других растений и многих иных факторов. Эффективность этой группы препаратов также убедительно доказана, однако имеются и ряд побочных эффектов, как повышенная фотосенситивность, снижение потенции и проч.

В ряде работ основной физиологический эффект экстракта зверобоя приписывается входящему в его состав веществу гиперфорин. Клинических исследований чистого гиперфорина в литературе не найдено, а следовательно, нет данных что прием чистого вещества может вызывать побочные эффекты.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) – хорошо зарекомендовавший себя способ извлечения биологически активных субстанций из растительного сырья, альтернативный экстракции традиционными растворителями.

Проведенные нами опыты (рисунок 1), а также анализ литературных данных (рисунок 2) показывают, что СФЭ прекрасно подходит для извлечения из зверобоя продырявленного фракции, богатой гиперфорином и другими флороглюцинами, и свободной от гиперицина. В работе разработана хроматографическая методика выделения чистого вещества гиперфорин из сверхкритического экстракта.

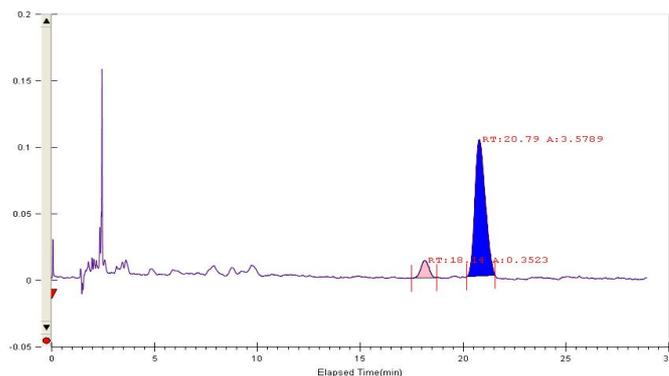


Рисунок 1. Хроматограмма сверхкритического экстракта зверобоя. Синий пик – гиперфорин.

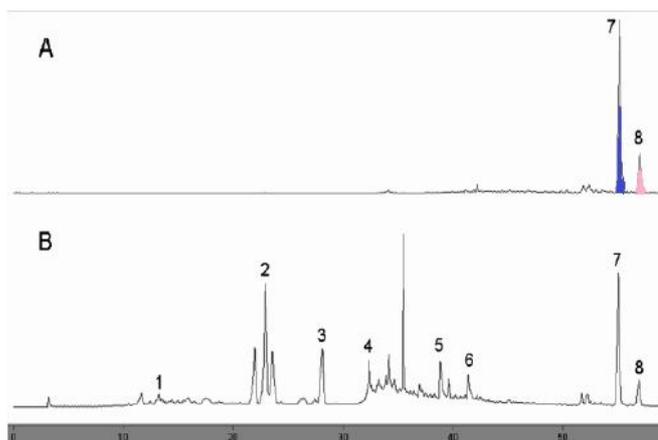


Рисунок 2. Сравнение сверхкритического (А) и водно-спиртового (В) экстрактов зверобоя. Пики 7 и 8 – гиперфорин и адгиперфорин соответственно.

Проведенные опыты показывают (рис. 1), что возможно получения чистого гиперфорина из экстракта с помощью сверхкритической флюидной хроматографии как быстрого и экономически привлекательного способа препаративной очистки. Создание препарата на основе чистого стабилизированного гиперфорина выглядит чрезвычайно перспективным, поскольку возможно он будет сохранять антидепрессантные свойства при отсутствии побочных эффектов, также можно выполнить гораздо более жесткую стандартизацию препарата.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В РАСТВОРАХ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Лоцманова Е.А.

Лаборатория структуры водных растворов

elenchka@list.ru

В настоящее время показано, что структура и молекулярно-кинетическое состояние растворителя являются равноценным фактором среди других параметров, определяющих протекание химических процессов. В таком подходе растворитель рассматривается как активная матрица, на которой происходят химические и физико-химические процессы. В большей степени это проявляется в водных растворах, где сохраняется исходная тетраэдрическая сетка Н-связей воды. Поэтому важно установить, как разные вещества влияют на эту сетку.

Водные растворы фосфатов аммония представляют в этом аспекте большой интерес, так как имеют, помимо теоретического и прикладное значение. Одним из прямых методов, который позволяет оценить молекулярно-кинетические изменения состояния сетки является СВЧ диэлектрическая спектроскопия в области частот, отвечающих максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды. Этот метод позволяет получить информацию 2-х видов: о значении статической диэлектрической константы ( $\epsilon_s$ ) и времени диэлектрической релаксации ( $\tau$ ). Определение  $\epsilon_s$  особенно важно для растворов электролитов, т.к. из-за высокой электропроводности ее значение напрямую определить невозможно.

Гидратация ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)+}$  в ряду других ионов представляет особый случай. Особенность строения этих ионов такова, что они могут встраиваться в сетку воды без особого нарушения ее структуры. Это обусловлено их способностью замещать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в узлах сетки водородных связей и размещаться в ее междоузлиях без значительного нарушения геометрического порядка с образованием Н-связей с соседними молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому интересно выяснить какое действие оказывает эти ионы на молекулярно-кинетическое состояние воды при образовании растворов.

В настоящей работе изучены диэлектрические релаксационные характеристики водных растворов гидрофосфата аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ . Исследованы СВЧ диэлектрические свойства растворов гидрофосфата аммония в диапазоне концентраций 0-4 моль/1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Методом диэлектрического стерженька в

волноводе измерены высокочастотные диэлектрическая проницаемость и потери в области частот 7,5-25 ГГц, которая соответствуют максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды и водных растворов. Измерения выполнены при температурах 288, 298 и 308 К. Для учета ионной составляющей потерь изучена низкочастотная удельная электропроводность растворов на частоте 1 кГц. Анализ частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости выполнен с использованием релаксационной модели Коула-Коула. Установлено, что для всех исследованных растворов в изученном диапазоне частот наблюдается один релаксационный процесс с большими значениями параметра распределения времен релаксации в области высоких концентраций.

Экстраполяцией на нулевую частоту найдены значения  $\epsilon_s$ . Для растворов гидрофосфата аммония значения  $\epsilon_s$  уменьшаются с ростом концентрации соли, что связано с “вымораживанием” молекул воды в первой гидратной оболочке ионов и заменой диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (вода) на низкополярные ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

В концентрационных зависимостях  $\tau$  проявляется особенность воздействия гидрофосфата аммония на сетку Н-связей воды в растворе. В отличие от других растворов с гидрофильной гидратацией, для растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в области малых концентраций значения  $\tau$  практически не меняются, и увеличиваются по сравнению с чистой водой в области высоких концентраций соли при всех изученных температурах. Так как зависимость  $\ln\tau$  от обратной температуры линейна, были рассчитаны активационные параметры процесса диэлектрической релаксации ( $\Delta H_\epsilon^{++}$ ,  $\Delta G_\epsilon^{++}$ ,  $\Delta S_\epsilon^{++}$ ). Значения  $\Delta H_\epsilon^{++}$  растворов, характеризующие связанность сетки Н-связей в растворе, возрастают с ростом концентрации соли. Это, по-видимому, связано с тем, что ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  образуют с молекулами воды более сильные водородные связи, чем связи вода-вода, и могут комплементарно встраиваться в сетку Н-связей, не искажая ее геометрически. При этом направление образующихся водородных связей не нарушает исходную тетраэдрическую структуру воды. Для этих растворов  $\tau_{p-p} > \tau_{\text{вода}}$ , а  $\Delta H_\epsilon^{++} p-p > \Delta H_\epsilon^{++} \text{воды}$ .

Таким образом, на основании проведенных СВЧ диэлектрических исследований в интервале температур 288-308 К установлено стабилизирующее действие гидрофосфата аммония на сетку водородных связей в растворах. При этом механизм стабилизации структуры воды в случае существенно отличается от гидрофобной гидратации ионов и молекул с неполярными группами.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{BaCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ .

*Макаев С.В., Малеева Е.В., Иванова Н.С., Урусова М.А., Валяшко В.М.*

Лаборатория химии растворов и водно-солевых систем  
[valyashko@igic.ras.ru](mailto:valyashko@igic.ras.ru)

В работе исследовалась тройная система, в которой двойные подсистемы соль-вода характеризуются различным фазовым поведением при высоких температурах. Система  $\text{NaCl--H}_2\text{O}$  принадлежит к двойным системам **1-го** типа, в которых наблюдаются непрерывное увеличение растворимости соли при нагревании и критические явления лишь в ненасыщенных растворах, несмесимость жидких фаз отсутствует. Система  $\text{BaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$  – двойная система **2-го** типа, в ней существуют критические явления в насыщенных растворах (конечные критические точки  $p$  ( $g=j\text{-}tv$ ) и  $Q$  ( $j_1=j_2\text{-}tv$ )), сверхкритические флюидные равновесия при температурах между точками  $p$  и  $Q$ , а так же явления расслаивания жидких фаз.

В трехкомпонентной системе типа **1-2-1** (к которому принадлежит система  $\text{BaCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ ) при добавлении  $\text{NaCl}$  следует ожидать увеличения растворимости  $\text{BaCl}_2$  и появления положительного температурного коэффициента растворимости соли **2-го** типа, а также перехода критических явлений от  $j_1=j_2$  к  $g=j$  и исчезновения критических явлений в насыщенных растворах.

Экспериментальные исследования сверхкритических равновесий в тройной системе осуществлялись в автоклаве системы Равича со ртутным затвором методом  $pV$ -кривых (при постоянной температуре), изломы на которых указывают параметры изменения фазового состояния системы. Была получена зависимость температурного коэффициента растворимости  $\text{BaCl}_2$  от содержания  $\text{NaCl}$  в растворе и обнаружено, что ТКР остается отрицательным вплоть до  $\sim 450\text{--}490$  °С, т.е. изменение знака ТКР с отрицательного на положительный при добавлении соли **1-го** типа ( $\text{NaCl}$ ) происходит при температуре на  $80\text{--}100$  °С выше появления флюида в двойной системе. Кроме того, было показано, что добавление хорошо растворимой соли приводит к гетерогенизации гомогенного сверхкритического флюида и возникновению равновесия  $g\text{-}j$ . Изотермические сечения фазовой диаграммы показывают, что гетерогенизация гомогенного сверхкритического флюида при температурах ниже температуры точки  $Q$  начинается с критических явлений  $g=j\text{-}tv_{\text{BaCl}_2}$ , принадлежащих моновариантной критической кривой тройной системы, исходящей из конечной критической точки  $p$  ( $g=j\text{-}tv_{\text{BaCl}_2}$ ) в подсистеме  $\text{BaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ .

Вторая моновариантная критическая кривая ( $ж_1=ж_2-tv_{BaCl_2}$ ) тройной системы исходит из второй конечной критической точки Q подсистемы  $BaCl_2-H_2O$  и направлена в сторону высоких температур. При 500 °С (выше точки Q) гетерогенные равновесия  $ж_1-ж_2$  и  $г-ж$ , распространяющиеся из пограничных двойных подсистем  $BaCl_2-H_2O$  и  $NaCl-H_2O$  завершаются критическими точками  $ж_1=ж_2-tv_{BaCl_2}$  и  $г=ж-tv_{BaCl_2}$ , между которыми еще сохраняется двухфазная флюидная область ( $фл-tv_{BaCl_2}$ ). При 515 и 530 °С равновесие ( $фл-tv_{BaCl_2}$ ) уже отсутствует, свидетельствуя, что двухфазные равновесия  $ж_1-ж_2$  и  $г-ж$ , исходящие из двойных подсистем, плавно объединяются в области трехкомпонентных составов, а критические кривые  $ж_1=ж_2-tv_{BaCl_2}$  и  $г=ж-tv_{BaCl_2}$  завершаются при более низких температурах.

Анализ полученных экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе  $BaCl_2-NaCl-H_2O$ , а также результаты исследования аналогичной системы **1-2-1** ( $K_2SO_4-KCl-H_2O$ ), позволяют предложить два возможных варианта завершения моновариантных критических кривых ( $г=ж-tv_{BaCl_2}$ ) и ( $ж_1=ж_2-tv_{BaCl_2}$ ). Первый вариант – плавный переход одной критической кривой в другую ( $г=ж-tv \leftrightarrow ж_1=ж_2-tv$ ) в двойной гомогенной критической точке, второй вариант – возникновение стабильной области расслаивания  $г-ж_1-ж_2-tv$ , ограниченной тройными неинвариантными критическими точками ( $г=ж_1-ж_2-tv$ ) и ( $г-ж_1=ж_2-tv$ ), где и завершаются тройные моновариантные критические кривые ( $г=ж-tv$ ) и ( $ж_1=ж_2-tv$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №09-03-00239 и 09-03-12162офи-м, а также и гранта РАН №18ПЗ.

## СИНТЕЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ InSb-MnSb. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ.

*Малышев М.Л., Федорченко И.В.*

Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения  
(сектор «Анизотропные полупроводники»)

Исследования магнитных и электрических свойств сплавов InSb с Mn, полученные при высоких скоростях охлаждения [1], показали, что эти сплавы являются ферромагнетиками с температурой Кюри  $\sim 580$  К. Согласно данным РФА, выполненного с использованием синхротронного излучения, ферромагнетизм в них определялся нанокластерами антимонида марганца. Средний размер нанокластеров, по данным атомной силовой микроскопии оставлял 24нм. Однако, чтобы эти сплавы представляли интерес как материалы электроники, они должны иметь постоянный состав и определенную структуру, что обеспечивает воспроизводимость их функциональных свойств. Для этого было предложено использовать эвтектику системы InSb-MnSb, в которой определенное расположение фаз достигнуто с помощью направленной кристаллизации, т.е. созданием эвтектической композиции.

Комплектом методов физико-химического анализа (РФА, ДТА и микроструктурный анализ) было показано, что InSb с MnSb образует эвтектику с координатами 6,5 мол.% MnSb и  $T_{пл}=786$  К (рис 1).

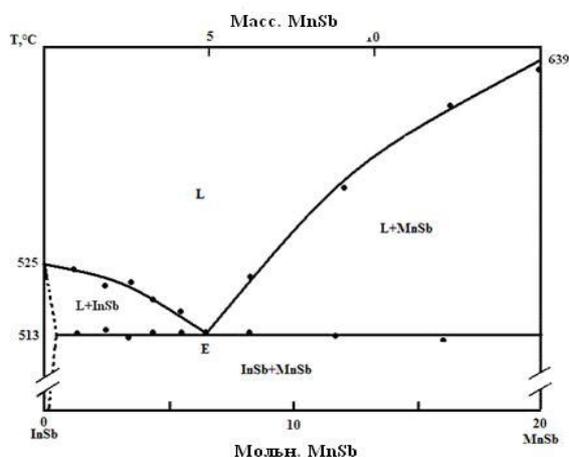


Рис.1. Фазовая диаграмма системы InSb-MnSb

Рост эвтектической композиции системы InSb-MnSb проводили методом Бриджмена. С целью получения образцов, пригодных для создания гетероструктур ферромагнетик-полупроводник было исследовано влияние скорости кристаллизации от 0,4 до 6 мм/ч на диаметр микровключений MnSb. Кристаллы были выращены при температурах зоны плавления и зоны кристаллизации 560 и 320°C соответственно. Эвтектические композиции представляли собой слитки диаметром 14-16 мм и длиной 120-130мм. Согласно данным РФА, они состояли из фаз InSb и MnSb, хорошо скалывались в направлении, перпендикулярном направлению роста. Дифракционные картины и электронные фотографии сколов показали, что эвтектические композиции представляют собой монокристаллическую матрицу InSb, ориентированную по направлению [110], в которой располагались игольчатые монокристаллические включения MnSb, ориентированные вдоль [001].

Диаметр игольчатых микровключений MnSb уменьшался с увеличением скорости кристаллизации (рис. 2).

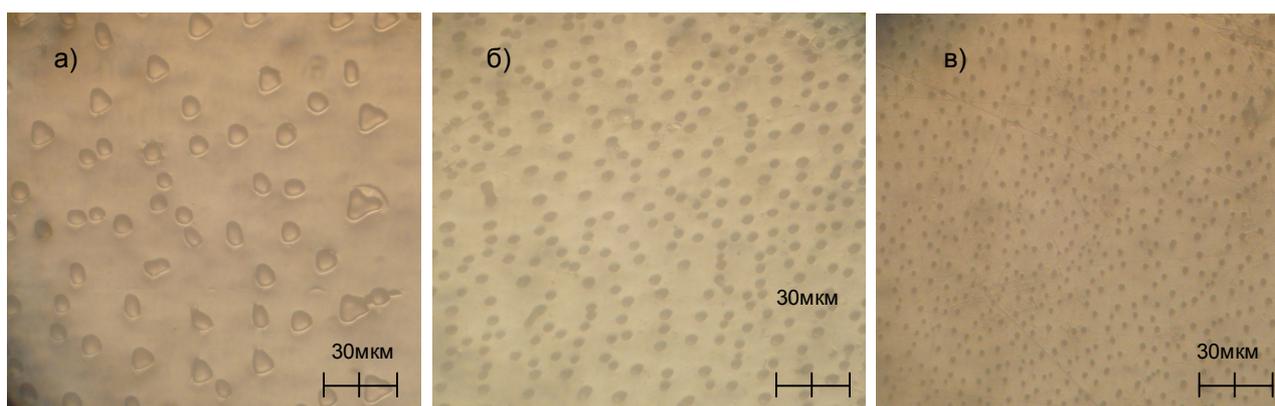


Рис.2. Уменьшение диаметра микровключений MnSb с увеличением скорости роста: а) средний диаметр ~15-17мкм; б) средний диаметр ~10мкм; в) средний диаметр ~4-7мкм.

Для эвтектических композиций InSb-MnSb характерна значительная анизотропия удельного сопротивления и магнитной восприимчивости. Сопротивление образцов поперек направления MnSb в 4-5 раз (при низких температурах) и, с увеличением температуры, в 2-3 раза выше, чем вдоль направления игл MnSb. Величина намагниченности в слабых магнитных полях вблизи температуры Кюри вдоль игольчатых включений MnSb в 7-8 раз выше значений, полученных поперек включений MnSb, что представляет практический интерес для создания устройств, основанных на коммутации электрических и магнитных полей.

Литература:

В.М. Новоторцев, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин и др., Ферромагнетизм сплавов InSb с Mn, Ж. Неорг. Химии. 2006. 51, 10, 1729.

# ПЕРОКСОГИДРАТЫ АМИНОКИСЛОТ – МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

*Медведев А.Г.,<sup>a</sup> Чураков А.В.,<sup>a</sup> Жубриков А.В.,<sup>a</sup> Трипольская Т.А.,<sup>a</sup> Лев О.,<sup>b</sup>  
Новоторцев В.М.,<sup>a</sup> Приходченко П.В.<sup>a</sup>*

Лаборатория магнитных материалов, сектор окислителей.

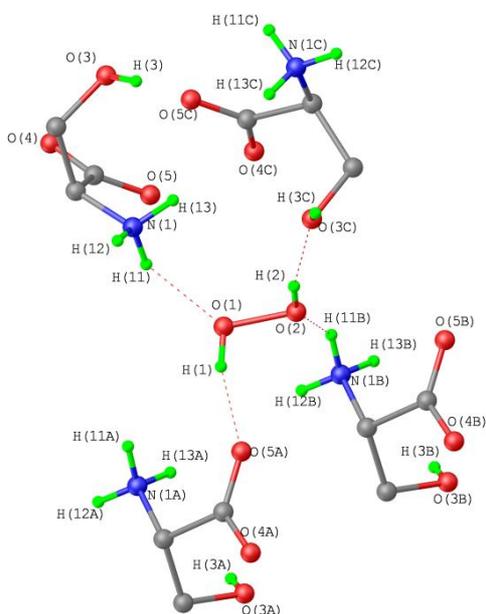
<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Н. С. РАН,

<sup>b</sup>Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, 91904,

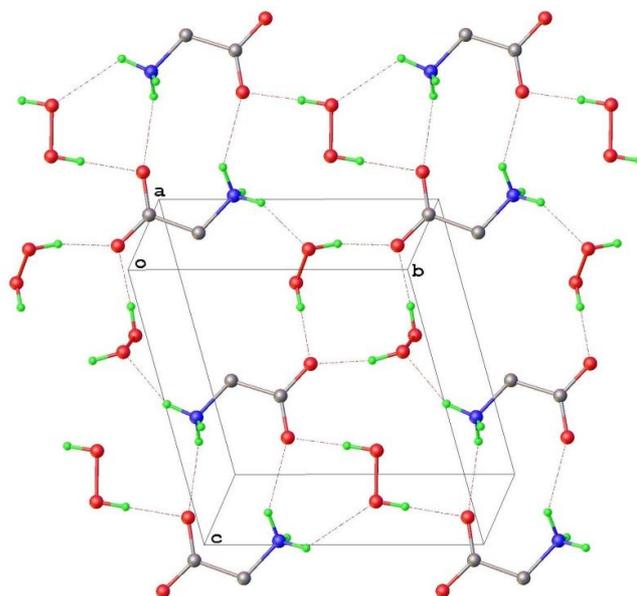
Иерусалим, Израиль.

[sashka21ru@gmail.com](mailto:sashka21ru@gmail.com)

Пероксид водорода играет важную роль в ряде биохимических процессов. Значительный интерес представляет изучение механизмов мембранного транспорта и биоокислительных процессов с участием пероксида водорода, происходящих в клетках живых организмов. Модельными соединениями для таких исследований могут служить пероксогидраты аминокислот, позволяющие изучать водородные связи, образуемые между молекулами пероксида водорода и аминокислот.



*Рис. 1 Кристаллическая структура пероксогидрата L-серина*



*Рис. 2 Кристаллическая структура пероксогидрата глицина*

В данной работе представлены данные о девяти пероксогидратах природных аминокислот<sup>1-2</sup>, охарактеризованных методом РСА, проведено сравнение параметров водородных связей. В пероксогидратах аминокислот, включающих

боковые углеводородные цепи, обнаружена слоевая структура. Показано, что донорные водородные связи, образуемые молекулами пероксида водорода в пероксигидратах, значительно сильнее, чем донорные водородные связи, образуемые молекулами воды в гидратах соответствующих аминокислот. Предположено, что донорные водородные связи пероксида водорода играют определяющую роль в формировании кристаллической структуры пероксигидратов аминокислот.

Пероксигидраты глицина и  $\beta$ -аланина содержат рекордные для органических пергидратов количества пероксида водорода – 40,47% и 43,30% соответственно. Относительно низкая стоимость этих аминокислот позволяет использовать их пероксигидраты в качестве перспективных источников активного кислорода.

Исследуемые соединения могут найти применение в фармацевтической промышленности и медицине, а также для концентрирования пероксида водорода и получения безводных пероксидных растворов<sup>3</sup>.

#### Литература

1. Churakov A.V., Prihodchenko P.V., Howard J.A.K., Lev O. *Chemcommun*, 2009, **28**, 4224.
2. Prihodchenko P.V., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Churakov A.V., Wolanov Y., Howard J.A.K., Lev O. *CrystEngComm*, 2011, DOI: 10.1039/c0ce00481b.
3. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotorsev V.M., Prihodchenko P.V. *Tetrahedon*, 2010, **66**, 5130.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-12151-офи-м, 09-03-92476 и 11-03-00551), Научная школа НШ-8503.2010.3.

# НОВЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК АТО ИЗ ОСНОВНЫХ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

*Михайлов А.А.,<sup>1</sup> Сладкевич С.,<sup>2</sup> Трипольская Т.А.,<sup>1</sup> Лев О.,<sup>2</sup> Новоторцев В.М.,<sup>1</sup> Приходченко П.В.<sup>1</sup>*

Лаборатория магнитных материалов, сектор окислителей

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

<sup>2</sup>Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль

Предложен новый способ формирования прозрачного проводящего покрытия диоксида олова, допированного сурьмой, (АТО) на поверхности минералов, в том числе, неустойчивых в кислых средах. Формирование пленки осуществляется из раствора пероксиданната и пероксиантимоната, не содержащего органических лигандов, и происходит преимущественно на поверхности субстрата. Прозрачная проводящая (15  $\Omega$ ·см) пленка представляет собой наночастицы АТО диаметром 5 нм. Механизм формирования наночастиц и отсутствие агломерации в растворе объясняется кислотными и координационными свойствами пероксида водорода. Предполагается, что предпочтительное осаждение наночастиц АТО на поверхности субстрата обусловлено образованием водородных связей между частицами гидропероксиданната и активированной пероксидом водорода поверхностью минерала.<sup>1</sup>

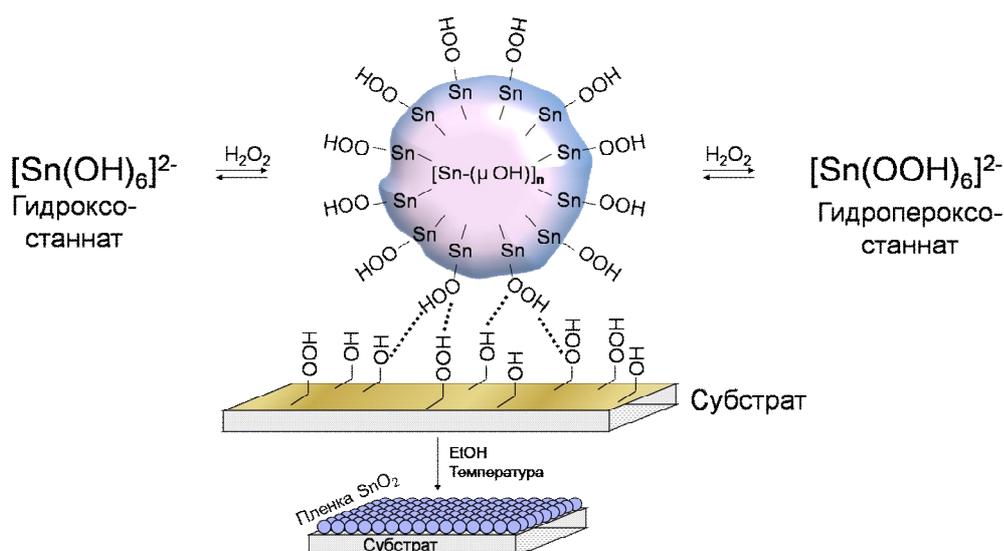


Схема формирования нанопокрyтия АТО на поверхности минерала.

# ИМПУЛЬСНО – ЦИКЛИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

*Михиранов П.П., Вошкин А.А., Костянян А.Е.*

Лаборатория химии благородных и цветных металлов  
[spathi@list.ru](mailto:spathi@list.ru)

Для решения задач разделения компонентов жидких смесей был разработан новый метод жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (рис. 1) [1]. Этот вид хроматографии имеет ряд преимуществ: отсутствие твердого носителя, широкий спектр возможных экстракционных систем, высокая производительность. Удержание неподвижной фазы обеспечивается за счет использования оригинальной конструкции колонок и особых режимов проведения процесса. Проходя по ячейкам колонны, каждая порция элюента последовательно дробится при впрыске, а затем в ячейке происходит расслоение фаз. Подача элюента производится при помощи пульсатора, который позволяет не только перемещать подвижную фазу по колонне, но и обеспечивает дробление подвижной фазы в объеме неподвижной.

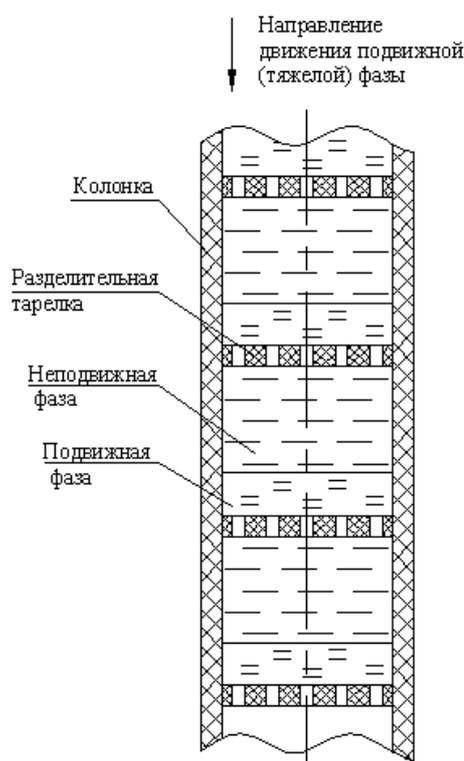


Рис. 1 Хроматографическая колонка

Целью представленной работы было усовершенствование конструкции хроматографической колонки для обеспечения повышения эффективности перемешивания фаз в ячейках, а также предотвращения уноса неподвижной фазы фазой элюента. Кроме того, принципиально важным для успешной реализации метода является обеспечение одинаковой эффективности перемешивания фаз по длине хроматографической колонки. Для решения поставленных задач были разработаны новые конструкции узлов установки, а также проведен подбор материалов для их изготовления. На рис. 2 представлены варианты перфорированных тарелок.

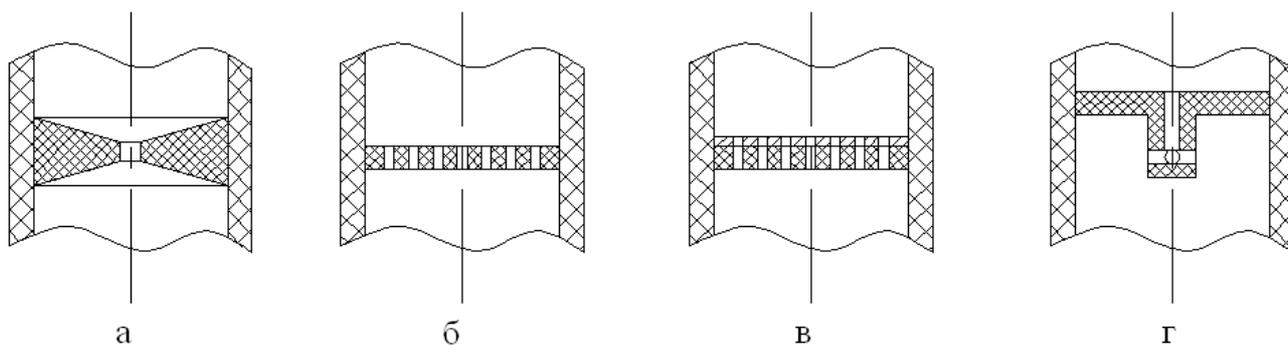


Рис. 2 Перфорированные тарелки

Проведены серии гидродинамических испытаний на модельной системе октан – вода, полученные данные позволили выбрать конструкцию тарелок, обеспечивающую эффективное перемешивание фаз за счет радиального впрыска подвижной фазы – вариант (г). Для подавления уноса неподвижной фазы предложено использовать двухсторонние тарелки, одна из сторон которых гидрофильная, а вторая – гидрофобная (вариант в).

Равномерность распределения интенсивности импульса по длине колонки достигалась за счет увеличения жесткости конструкции и дегазации используемых в эксперименте растворов, а также предотвращения попадания воздушных включений внутрь аппарата.

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось решить поставленные задачи за счет усовершенствования конструкции экстракционно-хроматографического устройства для реализации процесса жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой.

#### Литература

1. Костянян А.Е., Вошкин А.А., Холькин А.И., Белова В.В. “Пульсационно-циклический способ экстракционного разделения смеси компонентов и устройство для его осуществления” // Патент № RU 2 403 949 С1, 2010.

## ГРАВИТАЦИОННОЕ ТЕЧЕНИЕ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ЗЕРНИСТЫЙ СЛОЙ СОРБЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ГАЗОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Новиков А.В.

Лаборатория теоретических основ химической технологии

В настоящее время практически все источники воды подвергаются антропогенному и техногенному воздействию. Поэтому важное значение приобретает очистка воды, как технической, так и питьевой. Для финишной очистки питьевой воды наиболее широко применяются фильтры гравитационного типа. Очищающим элементом в них является сменный фильтр, представляющий собой адсорбер периодического действия, состоящий из распределителя потока, емкости, заполненной сорбентом, и сливного устройства.

Настоящая работа посвящена изучению структуры потока жидкости в зернистом слое с целью организации однородного по сечению распределения жидкости, повышения степени использования сорбента, что должно привести к увеличению ресурса фильтрующего элемента.

Неоднородность потока жидкости в слое сорбента возникает по нескольким причинам, наиболее важными из которых являются каналобразование в нерегулярных засыпках зернистого материала, влияние стенок фильтрующего элемента, неоднородности, возникающие на входе в слой и выходе из него.

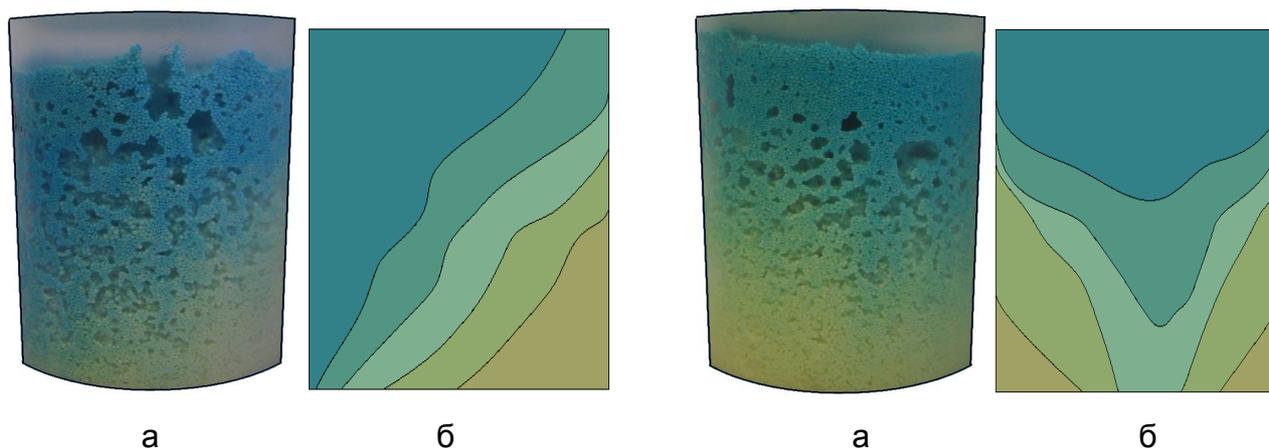


Рис.1. Без обработки гидрофобизатором  
а – Газовые включения  
б – Распределение потока

Рис.2. С обработкой гидрофобизатором  
а – Газовые включения  
б – Распределение потока

Кроме того, из-за разности температур исходной воды и воды в фильтрующем элементе выделяется растворенный в воде воздух, в результате чего образуются газовые включения, которые приводят к уменьшению эффективного сечения для прохода жидкости в слое, снижая расход, и способствуют появлению неоднородностей потока воды. Размер пузырей и количество газовой фазы возрастает по высоте слоя в направлении снизу вверх.

Для отвода газа в верхнем слое сорбента, фиксирующая положение слоя сетка подвергалась обработке гидрофобизатором. Благодаря этому при протекании воды образовывался несмачиваемый участок поверхности, через который выходил воздух, что выравнивало распределение потока по сечению фильтрующего элемента.

При проведении ресурсных испытаний было выявлено, что расход фильтроэлемента с сеткой, обработанной гидрофобизатором, значительно больше. Соотношение расходов сохраняется на всем протяжении ресурса.

Планируется продолжить исследования влияния гидрофобных и гидрофильных свойств материалов на структуру потоков воды в фильтроэлементе, а также другие процессы и факторы, влияющие на образование неоднородности потока жидкости в зернистом слое сорбента.

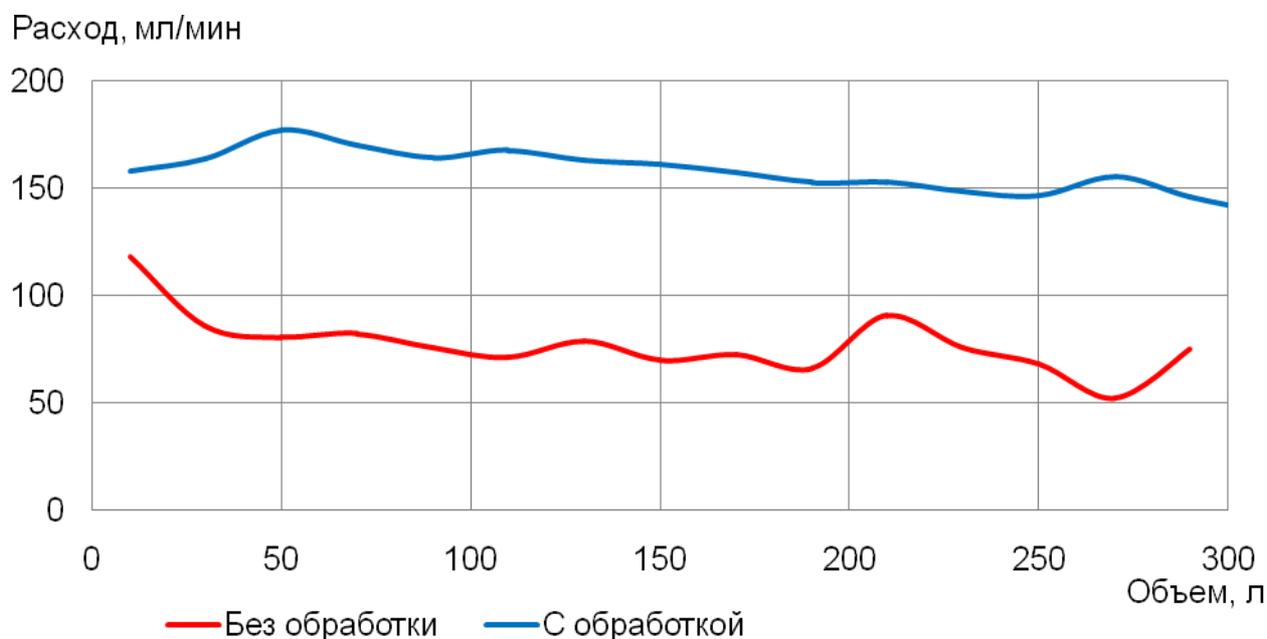


Рис. 3. Графики зависимости расхода фильтра от объема пропущенной воды

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ МФ-4СК И СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Новикова С.А.

Лаборатория химии фосфатов  
сектор редких элементов и неорганических полимеров  
svetlana\_novi@mail.ru

В качестве перспективных матриц для синтеза наночастиц можно рассматривать сульфокатионитные ионообменные мембранные материалы. Эти мембраны обладают развитой системой пор и каналов с размером в нанометровом диапазоне, что делает их удобными матрицами для синтеза наночастиц. С этой точки зрения представляет интерес перфторированные сульфокатионитные мембраны МФ-4СК и более дешевые аналоги на основе сульфированного полиэфирэфиркетона

В ходе настоящей работы проведено сульфирование промышленного полиэфирэфиркетона (Victrex PEEK 450PF). Получены материалы с различной степенью сульфирования. Осуществлен синтез наночастиц переходных металлов (серебро, медь) в матрице мембраны МФ-4СК и мембраны из сульфированного полиэфирэфиркетона. Внедрение металлов осуществлялось путем внедрения катиона металла за счет ионного обмена с последующим восстановлением.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что в полимерной матрице происходит формирование частиц меди и серебра. Охарактеризованы размер, форма и распределение полученных частиц. Образующиеся частицы характеризуются бимодальным распределением. Наряду с частицами размером несколько десятков нанометров, которые локализуются на поверхности, происходит формирование частиц размером 2-5 нм, распределенных в матрице мембран. При этом отмечено, что наночастицы меди склонны к окислению.

Исследовано влияние допирующих агентов на транспортные свойства полученных композиционных материалов. При помощи кондуктометрических измерений получены значения диффузионной проницаемости мембран.

Методом импедансной спектроскопии получены значения электронной и ионной проводимости. Показано, что внедрение металлсодержащих частиц приводит к некоторому понижению ионной проводимости. Наиболее вероятно, что это связано с блокированием активных центров сорбции внедренными частицами, а также с частичным замещением протонов на катионы металлов из-за их окисления. Это подтверждается данными по измерению сорбционной обменной емкости, которая при внедрении металлов уменьшается. При дальнейшем увеличении количества внедренного металла, в случае мембраны МФ-4СК, происходит увеличение проводимости. Причиной этого является уширение соединяющих поры мембраны каналов под действием внедренных частиц. Это предположение подтверждается данными по влагосодержанию мембран и рассчитанными значениями энергии активации переноса для всех исследуемых мембран.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАМЕТИЛКАРБАМИДА.

Охотникова К.А.

Лаборатория структуры водных растворов  
ohotkseniya@yandex.ru

В настоящее время показано, что растворитель должен рассматриваться как среда, структура и молекулярно-кинетическое состояние которой влияет на протекание химических и физико-химических процессов. В большей степени это относится к водным растворам, где установлено наличие тетраэдрической сетки Н-связей. В данной работе изучены гидратация и динамика молекул в водных растворах тетраметилкарбамида  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ , которые представляют собою типичный пример гидрофобной гидратации молекул неэлектролитов.

СВЧ-диэлектрическая спектроскопия является эффективным методом исследования молекулярно-кинетических изменений в растворах под действием растворенных веществ. Методом диэлектрического стерженька в волноводе исследованы высокочастотная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon'$ ) и потери ( $\epsilon''$ ) водных растворов тетраметилкарбамида с концентрациями от 1 до 10 мол. % в области частот 7,5-25 ГГц, которая соответствует максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды и водных растворов. Измерения выполнены при температурах 288, 298 и 308К.

Анализ частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости выполнен с использованием релаксационной модели Коула-Коула. Показано, что для системы в исследуемом диапазоне частот для всех растворов наблюдается один релаксационный процесс. Найдены значения статической диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_s$ ), характеризующие гидратационные процессы, и рассчитаны времена диэлектрической релаксации ( $\tau$ ), связанные с изменением вращательной подвижности молекул воды в растворах.

Для исследованных растворов значения  $\epsilon_s$  уменьшаются с ростом концентрации растворенного вещества. В данном случае уменьшение  $\epsilon_s$  обусловлено заменой части диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (воды) на диэлектрик с низкой диэлектрической проницаемостью (тетраметилкарбамид).

В исследованной системе время диэлектрической релаксации возрастает с концентрацией  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$  при всех исследуемых температурах. Увеличение  $\tau$  свидетельствует о замедлении вращательной подвижности молекул воды в растворах под действием молекул тетраметилкарбамида. Наиболее сильные изменения  $\tau$  наблюдаются при 288 К, при которой исходная структура воды в наименьшей степени нарушена тепловым движением молекул; с повышением температуры эффект ослабляется. Из температурной зависимости  $\tau$  с использованием соотношений теории абсолютных скоростей реакции Эйринга, были рассчитаны значения свободной энергии ( $\Delta G_\varepsilon^{++}$ ), энтальпии ( $\Delta H_\varepsilon^{++}$ ), и энтропии ( $\Delta S_\varepsilon^{++}$ ) процесса диэлектрической релаксации. Все эти параметры увеличиваются с ростом концентрации  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$  по сравнению с чистой водой. Поскольку изменения энтальпии и энтропии диэлектрической релаксации характеризуют связанность и структурированность сетки Н-связей в растворах, их рост свидетельствует о стабилизации структуры воды в растворах тетраметилкарбамида. Этот эффект противоположен действию карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , который является одним из сильнейших нарушителей воды и молекулы которого имеют только полярные группы. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый “*structure-breaking effect*” обусловлен действием неполярных  $\text{CH}_3$ - групп в молекулах  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$  на воду. Таким образом, на основании проведенных СВЧ-диэлектрических исследований, впервые выполненных в температурном интервале, показана гидрофобная гидратация молекул  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ .

# СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕЛЛУР-ГАЛОГЕНИДОВ И ИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ.

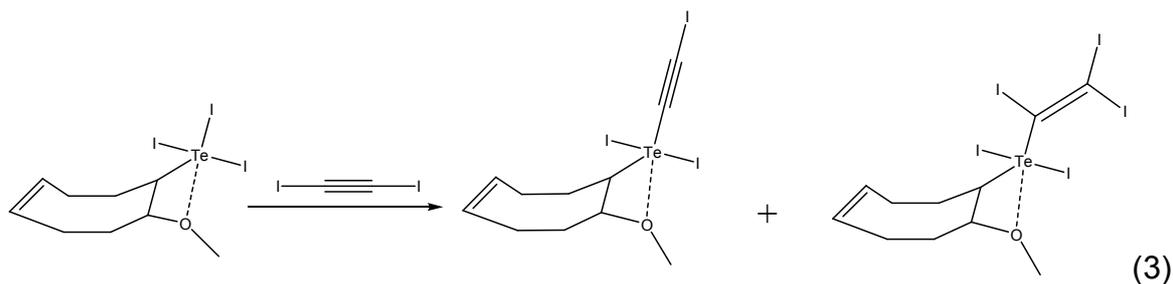
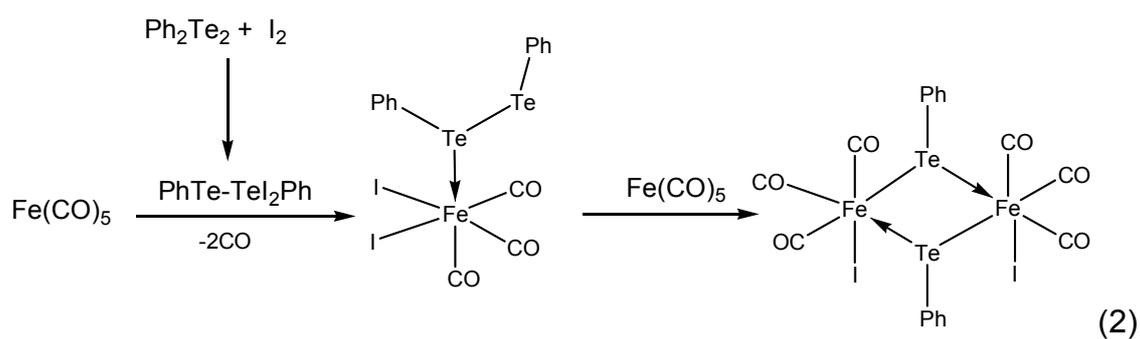
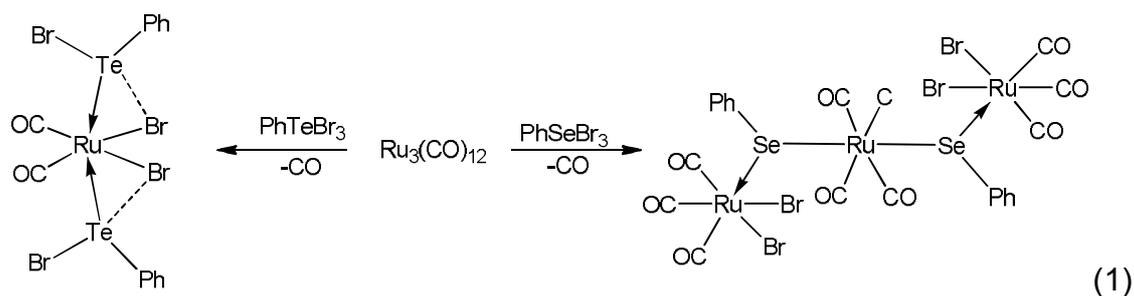
*Павлова А.В., Торубаев Ю.В.*

Сектор химии обменных кластеров лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН.

Целью данной работы является развитие систематического подхода к направленному синтезу органо-халькоген-галогенидных комплексов заданного состава. При этом стоит задача получения всех соединений в виде монокристаллов пригодных для рентгеноструктурного исследования и выявление общих закономерностей и особенностей их молекулярного и кристаллического строения.

Состояние проблемы: Органохалькогалоидные комплексы переходных металлов являются новыми и изучение методов их синтеза и физико-химических свойств представляется актуальной задачей современной координационной химии.

Основное содержание.



Выводы: В результате проделанной работы были синтезированы и структурно охарактеризованы 5 новых соединений. Анализ их молекулярного и кристаллического строения позволяет предположить стабилизирующее влияние дополнительного связывания Те---галоген (1), Ступенчатое взаимодействие  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с  $[\text{PhTeI}]$  позволяет получить биядерный карбонильный комплекс содержащий одновременно мостиковые атомы халькогена и концевые галогенидные лиганды, что нехарактерно для карбонильных комплексов переходных металлов вообще и впервые наблюдается для комплексов железа. (2). Показана возможность получения необычных йод-теллур-(йод)ацетиленовых и йод-теллур-(йод)винильных производных при непосредственном взаимодействии диойдоацетилена ( $\text{C}_2\text{I}_2$ ) с теллуруорганическими йодидами (3).

**РАЗДЕЛЕНИЕ Z/E-ИЗОМЕРОВ И ЭНАНТИОМЕРОВ  
ОКСИМА ФЕНИЛВТОРБУТИЛКЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Покровский О.И., Устинович К.Б., Лепешкин Ф.Д., Паренаго О.О.,  
Вацадзе С.З., Медведько А.В., Лунин В.В.*

Сектор химических процессов в сверхкритических средах

[pokoleq@yandex.ru](mailto:pokoleq@yandex.ru)

Оксимы арилалкилкетонов – хиральные органические лиганды, используемые в синтезе металлокомплексных катализаторов асимметрического гидролиза. Энантиомерная селективность таких катализаторов обуславливается среди прочего оптической чистотой лигандов. При этом для создания высокоселективного катализатора недостаточно проконтролировать лишь энантиомерную чистоту исходных соединений, применяемых в синтезе. В идеале необходим также инструмент контроля хиральности и её превращений в ходе синтеза металлокомплексного соединения и его последующего хранения. Несмотря на то, что требования к такому методу достаточно стандартны для современных химических процессов – высокая точность анализа, воспроизводимость, экспрессность, малое количество расходуемого целевого вещества, низкая стоимость – тем не менее, на настоящий момент нет универсального общепризнанного способа контроля оптической чистоты органометаллических соединений, обладающего всеми указанными свойствами. Наиболее часто применяемым методом для решения этой задачи является хроматография, тот или иной подвид которой выбирается исследователем в зависимости от класса анализируемых соединений, доступности необходимых реагентов и т.д.

Сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) – вид элюентной распределительной хроматографии, в которой основным компонентом подвижной фазы служит сверхкритический диоксид углерода. Благодаря использованию сжатого газа в смеси с органическими растворителями в данном методе одновременно реализуются преимущества газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии: высокие коэффициенты диффузии, высокая эффективность разделения и высокая линейная скорость потока подвижной фазы при сравнительно высокой плотности среды и больших коэффициентах

массопереноса. Кроме того,  $\text{CO}_2$  – негорючий, нетоксичный, химически инертный, дешевый и легкодоступный растворитель. Как результат, СФХ, прежде всего, находит применение в тех областях, где минимизация времени хроматографического анализа и стоимости расходных материалов становятся определяющими факторами выбора метода. Одной из таких сфер как раз и является препаративное разделение энантиомеров синтетических препаратов и анализ оптической чистоты хиральных соединений.

В настоящей работе создан метод анализа оптической чистоты оксимов фенилвторбутилкетона с помощью сверхкритической флюидной хроматографии на полисахаридных и политартрамидных сорбентах. Проведено исследование влияния различных сорбентов, а также иных параметров процесса, на эффективность разделения. Найденные методики анализа энантиомерной чистоты позволяют одновременно проводить разделение и *Z/E*-изомеров оксимов, давая тем самым полное описание изомерного состава препаратов хирального лиганда.

Для описания выявленного принципиально различного хроматографического поведения *Z*- и *E*-оксимов в условиях СФХ с применением квантовохимических расчетов. Обнаружено качественное различие во взаимодействии фенильной и оксимной групп в двух изомерах, а также существенная зависимость дипольного момента *Z*- и *E*-оксимов от конформационного поведения этих молекул.

## **IN SITU ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ ХЕМОСЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА, АММИАКА И МЕТАНА.**

*Попов В.С., Субчева Е.Н., Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.*

*Лаборатория энергоемких веществ и материалов,  
сектор физико-химии сенсорных материалов  
popov.chem@gmail.com, v\_sevastyanov@mail.ru*

Вызывает большой интерес использование интегрированных систем сканирующей зондовой микроскопии и кварцевых микровесов, позволяющих *in situ* измерять несколько параметров изучаемой системы непосредственно в ходе эксперимента. На наш взгляд, использование подобных систем при исследовании сорбции газов различными материалами поможет получить многопараметрическую информацию о протекающих процессах.

В данной работе проведено тестирование интегрированной системы включающей сканирующий зондовый микроскоп Solver ProM (NT-MDT, Россия), разработанную ИОХ РАН совместно с NT-MDT газовую ячейку совмещенную с пьезокварцевыми микровесами MP3QCM (NT-MDT, Россия), а так же специализированную установку для создания и подачи газовых смесей.

Важной особенностью используемых кварцевых микровесов является то, что кварцевый резонатор выполнен в виде легко заменяемого элемента, что позволяет не только наносить на него уже готовые дисперсные материалы через суспензии, но и использовать его непосредственно в качестве подложки в таких методах как CVD, молекулярного наслаивания, Лэнгмюра-Блоджет при этом формировать тонкие наноструктурированные пленки на его поверхности.

Цель данной работы: *in-situ* измерение поверхностного потенциала по методу Кельвина и измерение массы сорбированных газов. В качестве модельных систем нами были выбраны диоксид олова, диоксид олова легированный палладием и оксид гафния с нанесенным на него бромкрезоловым пурпурным, в качестве аналитов – водород, аммиак и метан.

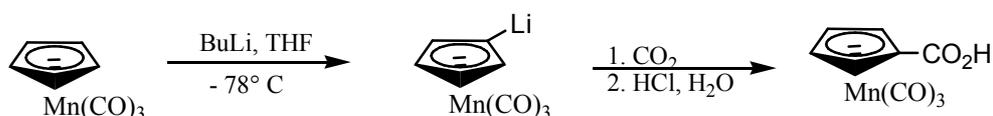
В результате получены отклики на воздействие аналитов в виде изменения частоты колебания кварцевого резонатора и изменения поверхностного потенциала, показана возможность получения аналитического сигнала по методу Кельвина с области до 100 нм.

## ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТЫ МЕДИ (II)

*Шаповалов С.С., Разуваев Д.И.*

Лаборатория магнитных материалов,  
сектор химии обменных кластеров

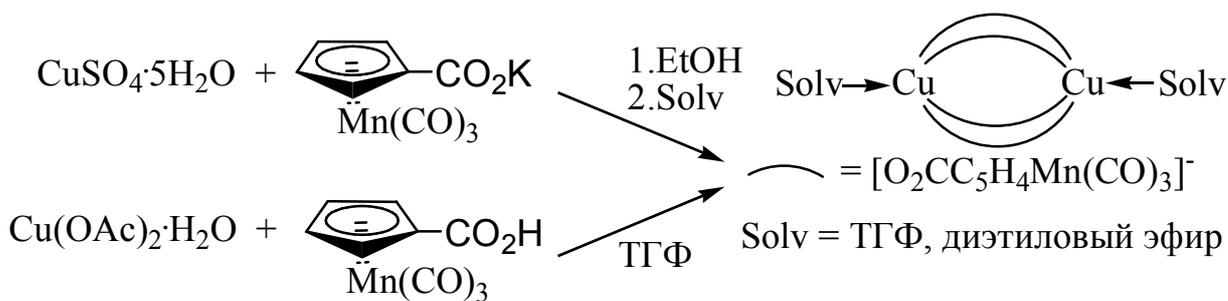
Цимантренкарбоновая кислота  $C_5H_4Mn(CO)_3COOH$  синтезирована по литературной методике [1]: литирование циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (ЦТМ) бутиллитием при  $-78^\circ C$  с последующей реакцией с твердым  $CO_2$ .



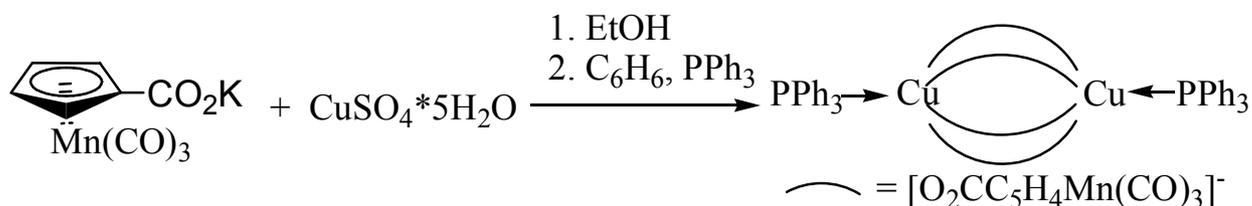
При действии калиевой соли, получаемой в реакции  $HOOC\text{Cym}$  ( $\text{Cym} = C_5H_5Mn(CO)_3$ ) с  $KOH$  в  $C_2H_5OH$ , на  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  с последующей экстракцией остатка  $Et_2O$  образовался димерный карбоксилатный комплекс меди с диэтиловым эфиром в качестве аксиальных лигандов  $LCu(\text{CymCOO})_4CuL$  ( $L = Et_2O$ ) (I), строение которого было установлено методом PCA ( $Cu \dots Cu$  2.6351, экваториальные  $Cu(1)-O(11)$  2.218, аксиальные  $Cu(1)-O$  1.951(2) – 1.965(2)) и подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии (полосы  $CO$  групп цимантренильного фрагмента (2024, 1932  $cm^{-1}$ ) и координированных карбоксильных групп (1600, 1488, 1392, 1360  $cm^{-1}$ )).

При кипячении цимантренкарбоновой кислоты  $(C_5H_4COOH)Mn(CO)_3$  ( $\text{CymCOOH}$ ) с ацетатом меди (II) в ТГФ происходит замещение всех четырех ацетатных мостов с образованием комплекса  $LCu(\text{CymCOO})_4CuL$  ( $L = \text{ТГФ}$ ) (II), строение которого установлено методом PCA ( $Cu \dots Cu$  2.6278(10)Å, экваториальные  $Cu(1)-O(11)$  2.2074(15)Å, аксиальные  $Cu(1)-O$  1.9527(14)-1.9731(15) Å) подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии (полосы  $CO$  групп цимантренильного фрагмента (2024, 1932  $cm^{-1}$ ) и координированных карбоксильных групп (1600, 1488, 1392, 1360  $cm^{-1}$ )).

Комплекс (II) также образуется в реакции калиевой соли цимантренкарбоновой кислоты с  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в соотношении 2:1 (рис.2) в этиловом спирте с последующей экстракцией продукта ТГФ. Если же экстракцию проводить диэтиловым эфиром ( $Et_2O$ ), то упариванием фильтрата были получены зеленые ромбические кристаллы биядерного комплекса (I).



Если же продукт реакции  $\text{Cu}(\text{CpCOO})\text{K}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в этаноле экстрагировать горячим бензолом и к полученному раствору добавить  $\text{PPh}_3$ , то образуется фосфиновый комплекс меди  $\text{Cu}_2(\text{CpCOO})_4(\text{PPh}_3)_2$ , охарактеризованный ИК-спектроскопией ИК спектр: (полосы CO групп цимантренильного фрагмента, 2010  $\text{cm}^{-1}$ , 1920  $\text{cm}^{-1}$  и координированных карбоксильных групп, 1610  $\text{cm}^{-1}$ , 1470  $\text{cm}^{-1}$  ср., 1380  $\text{cm}^{-1}$  ср., 1350  $\text{cm}^{-1}$  ср. и элементным анализом.



Кипячение ацетата меди с цимантренилкарбоновой кислотой в ТГФ с последующим добавлением 2,6-лутидина и экстракцией толуолом приводит к образованию мономерного комплекса Меди(II), продукт охарактеризован элементным анализом, ИК и PCA. 1 Cu1 O2 2.7229(9) 2 Cu1 O1 1.9638(8) 3 N1 Cu1 2.029(1) 4 C1 O1 1.277(1) 5 C1 O2 1.233(2)

# СОЗДАНИЕ И СВОЙСТВА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ИНДОЛАМИНОВ

*Рябова Н.А.*

Лаборатория проблем аналитической химии

Природные гетероциклические соединения, родственные индолу, представляют собой физиологически чрезвычайно активные вещества, играющие важную роль в жизнедеятельности живых организмов и нашедшие широкое применение в составе эффективных препаратов с разнообразной фармакологической активностью. Важнейшими представителями этой группы являются аминокислота триптофан и ее производные – триптамин, серотонин и мелатонин.

Обзор литературы показал, что для количественного определения производных индола, содержащих аминогруппу в карбоциклическом ядре, перспективно использование вольтамперометрических сенсоров, изготовленных на основе электроактивных материалов, в состав которых входят углеродные нанотрубки (УНТ). Благодаря своим уникальным свойствам, УНТ обладают стабильной электронной проводимостью и могут катализировать анодное окисление различных биомолекул.

В данной работе получены и охарактеризованы стеклоуглеродные электроды (СУЭ), модифицированные полимерными пленками Нафiona с содержанием многостенных УНТ (МУНТ) от 0.1 до 10 масс. %. Установлено, что мембраны из Нафiona играют двоякую роль: являются матрицами для иммобилизации нанотрубок и способствуют концентрированию катионных частиц из фазы раствора. Отмечена роль МУНТ в улучшении функциональных свойств полученных композитов по сравнению со СУЭ. Показано, что эти свойства существенно зависят от процедуры формирования и химического состава композита, в том числе от включения дополнительных компонентов (редокс-медиаторов).

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии получены данные по анодному окислению индоламинов при разных рН среды. Найдены концентрационные зависимости, характеризующие отклик разработанных сенсоров по отношению к данным соединениям. Оптимизированы условия анализа их смесей. Предложены методики определения триптофана, серотонина и мелатонина в фармацевтических препаратах и пищевых добавках.

# ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД КРЕМНИЯ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

*Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.*

Лаборатория химии фосфатов,  
сектор химии редких элементов и неорганических полимеров  
[ekvoropaeva@yandex.ru](mailto:ekvoropaeva@yandex.ru)

В последние годы актуальной является проблема направленного синтеза новых твердых электролитов с высокой ионной проводимостью. Для конструирования низкотемпературных топливных элементов широко применяются перфторированные сульфокатионообменные мембраны типа Нафион и их российский аналог мембрана МФ-4СК. Среди достоинств этих материалов можно отметить химическую стойкость, механическую прочность, высокую ионную проводимость. Однако мембраны такого типа обладают и существенными недостатками, ограничивающими их применение, такими, как необходимость поддержания высокой влажности для обеспечения удовлетворительных транспортных свойств, а также узкий интервал рабочих температур. Эффективным способом улучшения проводимости подобных мембран является создание на их основе композиционных материалов, содержащих неорганические присадки. В частности было показано, что введение гидратированного оксида кремния в матрицу мембраны МФ-4СК приводит к значительному увеличению проводимости, в том числе и при пониженной влажности. Однако при использовании подобных композиционных мембран возникает риск вымывания и, как следствие, деградация мембраны. Модификация поверхности оксида кремния различными углеродсодержащими функциональными группами может помочь стабилизировать полученные материалы.

В данной работе изучены свойства композиционных материалов на основе мембраны МФ-4СК и гидратированного оксида кремния с поверхностью, модифицированной перфторированным фрагментом (перфтордодецил).

Исследуемые материалы были получены методом отливки из раствора полимера, содержащего рассчитанное количество прекурсоров для дальнейшего синтеза частиц  $\text{SiO}_2$ . Ранее было показано, что максимальной проводимостью характеризуются материалы, содержащие 3 масс.%  $\text{SiO}_2$ , поэтому в данной работе были исследованы мембраны, содержащие 3 масс.%  $\text{SiO}_2$  как

немодифицированного, так и с поверхностью, модифицированной 5 и 10 мольн.% (от количества  $\text{SiO}_2$ ) перфтордодецила.

Согласно данным термического анализа композиционные мембраны, содержащие оксид кремния, имеют большее влагосодержание, чем образец сравнения мембрана МФ-4СК, при этом модификация поверхности оксида кремния путем привития гидрофобного фрагмента (перфтордодецила) приводит к уменьшению влагосодержания мембраны. Однако несмотря на это проводимость таких мембран оказывается существенно выше, чем проводимость исходной мембраны МФ-4СК, и даже выше, чем проводимость мембраны, содержащей немодифицированный  $\text{SiO}_2$ . Максимальной проводимостью характеризуется мембрана, содержащая 3 масс.%  $\text{SiO}_2$ , содержащего 5 мольн.% перфтордодецила. Полученные результаты можно объяснить тем, что в процессе формирования мембраны гидрофобные фрагменты модификанта встраиваются в перфторированную матрицу мембраны, в то время, как гидрофильные фрагменты перфтордодецила остаются в порах мембраны. В результате гидролиза, образующаяся частица оксида кремния с одной стороны встраивается в матрицу мембраны, а с другой находится на поверхности частицы  $\text{SiO}_2$ , которая находится в порах мембраны. В результате этого, размер пор и как следствие каналов в мембране может несколько увеличиваться, что приводит к облегчению переноса и увеличению проводимости.

## КАТИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON И В ПРОДУКТАХ ИХ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ДОПИРОВАНИЯ

*Свитанько А.И., Новикова С.А.*

Лаборатория химии фосфатов,  
сектор химии редких элементов и неорганических полимеров.

Исследование подвижности ионов в неорганических материалах является одной из основных задач химии твёрдого тела и современного материаловедения. Материалы с высокой катионной подвижностью находят применение во многих областях науки и техники. В настоящее время наиболее часто в промышленности используются материалы с литиевой проводимостью. Литиевые проводники занимают важнейшее место в разработке компактных источников тока и батарей. Одними из наиболее перспективных материалов с проводимостью по ионам лития являются соединения со структурой NASICON  $AM_2(PO_4)_3$ . Одним из методов повышения их ионной проводимости является гетеровалентное допирование, приводящее к формированию точечных дефектов. Целью данной работы являлся синтез допированных фосфатов лития-титана состава  $Li_{1+x}Ti_{2-x}Cr_x(PO_4)_3$  и  $Li_{1+x}Ti_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$  и исследование их ионной проводимости.

Твёрдые растворы указанного состава получали путём отжига стехиометрических смесей  $Li_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr(NO_3)_3$  и  $Fe(NO_3)_3$  при температуре 870 К. После повторного перетирання образцы и прессовали в таблетки для улучшения взаимодействия частиц. После чего они отжигались при различных температурах, варьируемых от 1170 К до 1470 К, с различным временем отжига, от 10 часов до 24 часов, под «шубой» с 20% избытком карбоната лития. Конечные продукты были охарактеризованы методами РФА и импедансной спектроскопии. Обнаружено, что продукты гетеровалентного допирования хромом сохраняют структуру NASICON при  $x < 0.8$ . При замещении титана на железо удалось получить соединения со структурой NASICON состава  $Li_{1+x}Ti_{2-x}Fe_x(PO_4)_3$  с  $x = 0 - 2$ . Проведено систематическое исследование влияния гетеровалентного замещения на ионную подвижность в фосфатах лития-титана. Показано, что частичное замещение титана на хром или железо позволяет повысить ионную проводимость исследуемых материалов. При низких концентрациях допанта наблюдается резкий рост проводимости, однако при дальнейшем повышении степени замещения этот эффект становится менее выраженным, что, наиболее вероятно, связано с ассоциацией дефектов.

# НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ / УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

*Сенцов М.Ю., Захаров Н.А.*

Лаборатория химии фосфатов

zakharov@igic.ras.ru

Путем совместного осаждения из системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УНТ-H}_2\text{O}$  в биомиметических условиях ( $37^\circ\text{C}$ ) были синтезированы композитные материалы гидроксиапатит кальция / углеродные нанотрубки (с содержанием УНТ: 0,1; 1 и 5 %). Используемые в настоящей работе УНТ "Таунит", представляющие собой многостенные нанотрубки с диаметром порядка 50 нм и длиной в несколько микрон, являются перспективным армирующим компонентом композитов для улучшения прочностных характеристик имплантационных материалов на основе гидроксиапатита кальция.

Полученные в ходе синтеза КМ однородны по составу и включают в свой состав нанокристаллический стехиометрический карбонизированный ГА. Процесс получения таких КМ с определенной степенью приближения можно рассматривать как взаимодействие небольших доз УНТ с нативным апатитом в ходе формирования костной ткани.

По данным рентгенофазового анализа, гидроксиапатит кальция, входящий в состав синтезированных КМ является стехиометрическим, при этом рассчитанные параметры элементарных ячеек ГА в композитах близки к значениям для эталонного стехиометрического ГА (JCPDS № 9-432). Нанокристаллы ГА имеют игловидный габитус, характерный нативному апатиту, вытянуты вдоль оси *c* и имеют длину и ширину в пределах 40 и 20 нм, соответственно. Необходимо отметить, что при увеличении содержания УНТ в КМ, уменьшается размер нанокристаллов ГА (от  $39\times 22$  нм для исходного ГА до  $27\times 15$  нм для КМ с 5% УНТ).

Согласно данным ИКС, УНТ не содержат функциональных групп и воды, что выражается в отсутствии полос диффузного отражения. В свою очередь, в ИК спектрах КМ ГА/УНТ присутствуют полосы основных структурных элементов апатита, такие как: полоса валентных колебаний ОН-групп, полосы валентных и деформационных колебаний  $\text{PO}_4$ -групп.

В соответствии с данными термогравиметрического анализа, УНТ не содержат в своей структуре воды, а процесс их разложения начинается при  $830^\circ\text{C}$ , что говорит об их высокой термостабильности.

## СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ-ГАФНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

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

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов

В настоящее время существует большая потребность в высокодисперсных тугоплавких оксидах, которые могут применяться в качестве компонентов антиокислительных тугоплавких покрытий, высокотемпературных керамоматричных композитов, для получения термостойкой керамики, а также в хемосенсорике и в качестве носителей катализаторов. Оксид циркония-гафния, стабилизированный иттрием, является одним из наиболее перспективных веществ для применения в данных областях благодаря высокой температуре плавления (выше 2700°C) и фазовой стабильности при больших температурных перепадах.

Целью работы являлось исследование процесса синтеза оксида циркония-гафния, стабилизированного иттрием, методом золь-гель.

В качестве исходных реагентов применялись ацетилацетонаты иттрия, циркония и гафния. На их основе получен раствор в избытке изоамилового спирта, содержащий заданное количественное соотношение металлов. Далее он подвергнулся термической обработке, в результате чего произошло частичное деструктивное замещение  $C_5H_7O_2$ -лигандов на  $C_5H_{11}O$ -группы и получение гидролитически активного раствора.

С использованием полученного раствора алкоксоацетилацетонатов подобраны условия его гидролиза и образования прозрачного геля. После его сушки при 120°C получен ксерогель, который далее прокаливался с образованием высокодисперсного оксида циркония-гафния, стабилизированного иттрием.

Рентгенофазовый анализ свидетельствует об образовании целевой фазы, результаты лазерного масс-спектрального элементного анализа подтвердили заданное количественное соотношение металлов. Методом сканирующей электронной микроскопии определён размер частиц ( $40\pm 20$  нм) и пор ( $25\pm 10$  нм) оксида, синтезированного при термической обработке ксерогеля до 1200°C в атмосфере воздуха (скорость нагрева 20°/мин).

# ФОСФАТЫ ОДНО- И ТРЕХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ С ЗАМЕЩЕННОЙ АНИОННОЙ ЧАСТЬЮ.

Рюмин М.А.

Лаборатория термического анализа и калориметрии

Ryumin@igic.ras.ru

Неорганические фосфаты, в которых сочетаются  $M^I$ - и  $M^{III}$ -катионы, представляют собой группу соединений с широким набором полезных свойств. Они могут быть использованы в качестве катализаторов, сорбентов, люминофоров и веществ с высокой ионной проводимостью. Варьируя состав анионной части, можно также целенаправленно изменять свойства получаемых веществ. Работы в данном направлении относятся к последнему десятилетию, в результате были получены несколько представителей сложных фосфатов одно- и трехзарядных катионов с замещенной анионной частью со структурой слоистого типа.

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые представители этой группы соединений с двумя гетерозарядными анионами – молибдат-фосфаты ( $M_2Ln(MoO_4)(PO_4)$ ,  $M=Na$ ,  $Ln=Gd-Lu,Y$ ;  $M=K$ ,  $Ln=Nd-Lu,Y$ ;  $M=Rb$ ,  $Ln=Nd-Lu$ ) и вольфрамат-фосфаты ( $M_2Ln(WO_4)(PO_4)$   $M=Na$ ,  $K$   $Ln=Gd-Lu$ ). Определены условия получения и синтезированы соединения состава  $M_2Ln(\Xi O_4)(PO_4)$  методом твердофазного синтеза, а также золь-гель методом

Все полученные нами соединения состава относятся к одному структурному типу и кристаллизуются в ромбической сингонии. Структура их является производной от структуры минерала ксенотима, однако в отличие от  $YPO_4$  они имеют слоистый тип структуры. В межслоевом пространстве располагаются катионы щелочных металлов.

На формирование соединений, относящихся к данному структурному типу сильно влияют размеры анионов, входящих в их состав. Должна соблюдаться определенная разница между ионными радиусами центральных атомов в тетраэдрах. Образование подобного типа соединений возможно с катионами щелочных металлов начиная с натрия.

Для некоторых молибдат-фосфатов была получена температурная зависимость теплоемкости и рассчитаны энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. На кривой теплоемкости  $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$  обнаружена аномалия связанная с фазовым превращением, а для изоструктурных ему аналогов тербия и эрбия был выделен вклад аномальной теплоемкости Шоттки, которая характеризует расщепление энергетических уровней под действием кристаллического поля.

Используя в качестве матрицы молибдат-фосфат калия иттрия был получен ряд образцов, с люминесцирующими добавками. Получены образцы, обладающие красным, зеленым и синим свечением. Выявлен ряд факторов, влияющих на интенсивность люминесценции образцов. Измеренные времена жизни в возбужденном состоянии позволяют отнести обсуждаемые составы к люминофорам с коротким послесвечением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ( грант № 09-03-00710) и программы президиума РАН №7.

# СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ УЛЬТРАТОНКИХ НАНОПЛАСТИН $Gd_2O_3:Eu$

*Шапорев А.С., Соколов М.Н., Ванецев А.С.*

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

В последнее время появилось много исследований, посвященных возможностям использования наночастиц оксидов редкоземельных элементов, обладающих люминесцентными и полупроводниковыми свойствами, в медицине, микроэлектронике, оптических устройствах высокого разрешения и при создании высокоэффективных источников света нового поколения. Следует отметить, что синтез слабоагрегированных порошков большинства оксидов РЗЭ с частицами менее 20 нм из водных растворов представляет собой практически неразрешимую задачу, в связи с формированием устойчивых до высоких (300–400°C) температур промежуточных гидроксосоединений. Отжиг полученного промежуточного продукта неминуемо приводит к неконтролируемой агрегации и росту сформировавшихся частиц. В связи с этим разработка одностадийных методов синтеза наночастиц оксидов РЗЭ из неводных растворов представляет значительный фундаментальный, научный и практический интерес.

В настоящей работе предложен новый метод сольвотермального синтеза коллоидных растворов наночастиц  $Gd_2O_3:Eu$ , основанный на сольволизе солей и гидроксидов гадолиния и европия в высококипящих растворителях в присутствии ПАВ (олеиламин, олеиновая кислота) при относительно высоких (150–320°C) температурах.

Поскольку полученные наночастицы покрыты слоем ПАВ и нерастворимы в полярных жидкостях, для их осаждения и редиспергирования использовали, соответственно, ацетон или этанол и гептан или толуол. Формирование наночастиц  $Gd_2O_3:Eu$  наблюдалось в диапазоне температур 225–280°C. При более низких температурах сольволиза исходных соединений не происходило, а при температурах 320°C и выше наблюдалось быстрое выпадение крупных (>300 нм) частиц оксида гадолиния. Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что полученные коллоидные растворы характеризуются наличием тонких округлых пластин шириной 4–6 нм и толщиной не превышающей 1 нм. При этом увеличение температуры синтеза в указанном диапазоне (225–280°C) приводит к увеличению среднего размера формирующихся частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН\_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

## КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С МОРФОЛИНОМ И N-МЕТИЛМОРФОЛИНОМ

Сушков Н.И.<sup>a,c</sup>, Харламова С.И.<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический ф-т

<sup>b</sup> Московский педагогический государственный университет

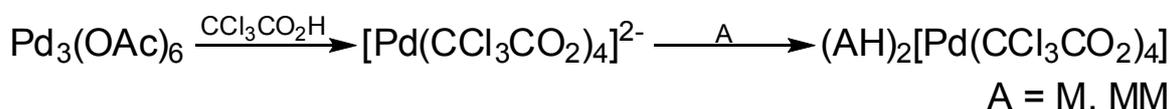
<sup>c</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Лаборатория энергоемких веществ и материалов

nicholaos@mailfrom.ru

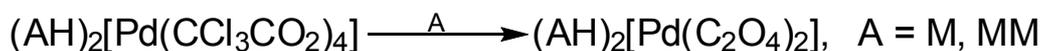
Лечение онкологических заболеваний представляет собой одну из наиболее актуальных задач современной медицины. Существенной составной частью комплексных методов лечения раковых заболеваний является химиотерапия, которая применяется в 65% случаев заболеваний. Видное место среди противоопухолевых препаратов занимают препараты платины (II) – цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин. Однако их использование ограничивается возникновением побочных реакций, что побуждает исследователей к поиску новых противоопухолевых препаратов. Внимание исследователей привлекают соединения палладия ввиду значительно меньшей их токсичности по сравнению с используемыми препаратами платины. В противоположность аминатным комплексам платины противоопухолевая, иммуномодулирующая и радиозащитная активность обнаружена у катионно-анионных комплексов палладия –  $(\text{AH}_n)_m[\text{PdCl}_4]$ , где А – биологически активные амины: морфолин (М), N-метилморфолин (ММ) и 2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (Е). При переходе от хлоридных комплексов платины (цисплатин) к карбоксилатным (карбоплатин, оксалиплатин) токсичность существенно снижается. В работе описаны методы синтеза карбоксилатных аналогов  $(\text{AH}_n)_m[\text{PdCl}_4]$ .

На первом этапе исследования нами осуществлён синтез комплексов  $(\text{AH})_2[\text{Pd}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4]$ , содержащих в катионе протонированные биологически активные амины – морфолин (М) и N-метилморфолин (ММ). Комплексы были получены взаимодействием раствора ацетата палладия в водной трихлоруксусной кислоте с аминами, в соответствии со схемой:



Протонированное состояние амина в данных комплексах доказывается присутствием в их ИК-спектрах полос, соответствующих колебаниям связей в группах  $\text{NH}^+$  и  $\text{NH}_2^+$ .

Была изучена реакция замещения трихлорацетатных лигандов в полученных соединениях на оксалат-ионы действием свободной щавелевой кислоты в среде ацетона. Реакция идёт в ацетоне в соответствии со схемой:



Полосы, соответствующие колебаниям связей в группах  $\text{NH}^+$  и  $\text{NH}_2^+$ , в ИК-спектрах оксалатных комплексов сохраняются; отсюда сделан вывод, что характер катионно-анионных комплексов при реакции замещения лигандов не изменяется.

Что касается взаимодействия с малоновой кислотой, то при её реакции с  $(\text{MH})_2[\text{Pd}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4]$  образуется комплекс  $[\text{M}_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]$ , в котором морфолин находится не во внешней координационной сфере, а координирован палладием: в ИК-спектре этого соединения присутствует только одна полоса, соответствующая колебаниям группы  $\text{NH}$ . Также в спектре присутствуют полосы, соответствующие колебаниям свободной карбоксильной группы, из чего следует, что в малоновой кислоте в данном комплексе координирована лишь одна карбоксилатная группа. Это может быть объяснено с точки зрения правила циклов Чугаева: щавелевая кислота образует пятичленный цикл, который также является и сопряженным, в то время как малоновая – менее устойчивый шестичленный, так что становится возможной внутримолекулярная перегруппировка Андерсона:



Все полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Для выбора лекарственной формы комплексов  $(\text{AH})_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  ( $\text{A} = \text{M}, \text{MM}$ ) при определении их токсичности было проведено исследование их устойчивости в водных средах и физиологическом растворе методом снятия ЭСП. Было показано, что оба вещества устойчивы в воде, а в физиологическом растворе происходит частичное замещение лигандов на хлорид-ионы. Токсичность  $(\text{MH})_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  была исследована *in vivo* (на мышах),  $\text{LD}_{50}^{30}$  составила 110 мг/кг веса против 65 у его хлоридного аналога  $(\text{MH})_2[\text{PdCl}_4]$  (морфозол). Таким образом, показано, что при замене хлоридных лигандов на оксалатные токсичность комплексов палладия уменьшается.

## ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ФУРОКУМАРИНОВ ПРИ ПОМОЩИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Устинович К.Б.<sup>1</sup>, Покровский О.И.<sup>1</sup>, Лепёшкин Ф.Д.<sup>1</sup>, Паренаго О.О.<sup>1</sup>, Лунин В.В.<sup>1</sup>,  
Гончуков С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Российской академии наук им. Н.С.

Курнакова, Лаборатория магнитных материалов

<sup>2</sup>Московский Инженерно-Физический Институт

[ustinovich.k@gmail.com](mailto:ustinovich.k@gmail.com)

Одним из традиционных методов лечения дерматитов и других кожных заболеваний является ПУФА-терапия – комбинированное применение псораленов (фурукумаринов) и УФА-излучения. В качестве фотосенсибилизаторов в данном методе широко применяются производные фурукумарина псоралена – бергаптен (5-метоксипсорален) и ксантотоксин (8-метоксипсорален). Несмотря на доступность синтетических путей, эти соединения в фармакологических целях получают экстракцией из растительного сырья, поскольку возможная контаминация побочными продуктами синтеза неприемлема в медицинских приложениях. Но и природные фурукумарины обладают рядом негативных побочных эффектов, минимизация которых – одна из основных задач современных производителей соответствующих лекарственных средств и разработчиков ПУФА-технологий. В наиболее успешных отечественных препаратах, применяемых в данном методе, в основном используются бергаптен и ксантотоксин, а также встречается родственный им 5,8-диметоксипсорален. В настоящее время в медицинском сообществе нет устоявшегося мнения о терапевтической целесообразности применения всех трёх фотосенсибилизируемых веществ в составе одного препарата, а также о наличии и степени отрицательного побочного воздействия на организм человека каждого из них. Природным сырьём для получения каждого из них служат одни и те же растения, поэтому и для изучения терапевтического действия каждого из веществ, и для их промышленного производства в индивидуальном виде необходима эффективная технология выделения фурукумаринов из растений и разделения их смесей

В настоящей работе исследовалась применимость сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) в качестве способа выделения фурукумаринов из растений семейства *Umbelliferae*, а также сверхкритической флюидной

хроматографии (СФХ) как метода анализа смесей псораленов и их выделения в индивидуальном виде. Было показано, что, несмотря на заметную растворимость фурукумаринов в СК-СО<sub>2</sub>, СФЭ с использованием чистого диоксида углерода в качестве растворителя нецелесообразно, поскольку дальнейшая переработка извлекаемых продуктов подразумевает применение органических растворителей, могущих служить модификаторами в СФЭ и способных значительно ускорить проведение процесса.

Для анализа нарабатываемых экстрактов работы были отработаны методики разделения основных фурукумаринов с помощью сверхкритической флюидной хроматографии. Было показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании неподвижных фаз типа Silica, CN и 2-этилпиридиновая с обязательным применением полярных протонных органических соразтворителей в составе подвижной фазы. На некоторых сорбентах наблюдается инверсия порядка выхода целевых компонентов в зависимости от типа или содержания модификатора. Апротонные полярные растворители типа ацетонитрила не позволяют добиться эффективного разделения фурукумаринов на таких сорбентах, что, по-видимому, может свидетельствовать о значимом вкладе межмолекулярных водородных взаимодействий в механизм разделения псораленов в условиях СФХ. Это предположение входит в противоречие с рядом иных хроматографических экспериментов и потому нуждается в дальнейшей проверке.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НОВЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ГРУППЫ $A^{II}B^{IV}C^V_2$

*Федорченко И.В., Маренкин С.Ф.*

Лаборатория термодинамических основ неорганического материаловедения,  
Сектор анизотропных полупроводников  
[fedorkin-san@rambler.ru](mailto:fedorkin-san@rambler.ru)

Одной из важнейших проблем спинтроники является создание материала-инжектора спин-поляризованных электронов, способного функционировать в температурных режимах обычных электронных устройств. В настоящее время материалов удовлетворяющих этому требованию нет. Полупроводники группы  $A^{II}B^{IV}C^V_2$  высокой растворимостью d-элементов, являются ближайшими структурно-химическими аналогами полупроводников группы  $A^{III}B^V$  и структурно совместимы с основными полупроводниками такими как Si, Ge, GaAs.

Анализ фазовых равновесий тройных систем  $A^{II}-B^{IV}-C^V$  показывает, что как правило, в них образуется одно конгруэнтно плавящее соединение  $A^{II}B^{IV}C^V_2$ . Наиболее вероятные квазибинарные разрезы, по которым образуются эти тройные соединения, являются разрезы  $A^{II}-B^{IV}C^V_2$ ,  $A^{II}_3C^V_2-B^{IV}C^V$  и  $B^{IV}-A^{II}C^V_2$ . Наиболее оптимальным вариантом синтеза этих тройных соединений является взаимодействие компонентов по разрезу  $B^{IV}-A^{II}C^V_2$ . Такой вариант синтеза существенно уменьшает свободный объем в синтетических ампулах и позволяет уменьшить вероятность переноса легко летучего компонента из зоны реакции и, тем самым, обеспечить получение стехиометрического состава тройного соединения. С целью оптимизации технологических условий синтеза, нами, комплексом методов физико-химического анализа были исследованы системы Zn-Si-As и Zn-Ge-As по разрезам  $ZnAs_2-Si$  и  $ZnAs_2-Ge$ , соответственно, и было показано, что эти разрезы можно рассматривать как квазибинарные.

Ферромагнитные образцы  $A^{II}B^{IV}C^V_2$  были получены при допировании Mn, данные представлены в таблице. Образцы  $A^{II}B^{IV}C^V_2$  готовились, как пересыщенные марганцем твердые растворы. Подготовка шихты проводилась по гипотетическим разрезам  $A^{II}B^{IV}C^V_2 - MnB^{IV}C^V_2$ . Дополнительная навеска компонента  $C^V$  рассчитывалась в соответствии с данными по давлению пара  $C^V$  над расплавами  $A^{II}B^{IV}C^V_2$ . Растворимость марганца в соединениях  $A^{II}B^{IV}C^V_2$  при таких технологических

условиях достигала нескольких процентов. С ростом содержания марганца характер твердых растворов менялся.

Соединение	$T_{пл}$ , К	Сингония	Параметры решетки, Å	Энтальпия образования, Эв	$E_g$ , эВ	$T_c$ , К (при допировании Mn)
ZnGeP <sub>2</sub>	1293	Тетрагональная, кубическая	a=5.465; c=10.711 a=5.433	-2.17	2.05	318
CdGeP <sub>2</sub>	1072	Тетрагональная, кубическая	a=5.741; c=10.775 a=5.592	-1.31	1.72	320
ZnSiAs <sub>2</sub>	1369	Тетрагональная, кубическая	a=5.611; c=10.885 a=5.545	-1.47	1.74	337
ZnGeAs <sub>2</sub>	1148	Тетрагональная, кубическая	a=5.672; c=11.153 a=5.545	-1.35	1.15	367
CdGeAs <sub>2</sub>	944	Тетрагональная, кубическая орторомбическая	a=5.9432; c=11.2163 a= 5.91 a=7.182; b=7.420; c=12.761	-0.84	0.57	355
ZnSnAs <sub>2</sub>	1048	Тетрагональная, кубическая	a=5.8466; c=11.7037 a=5.851	-1.67	0.65	329
CdSnP <sub>2</sub>	860	Тетрагональная орторомбическая	a=5.900; c=11.518 a=12.817; b=9.826; c=10.775	-1.55	1.1	290

Высокие значения  $T_c$  и различия в поведении зависимостей  $M(T)$ , измеренных в ZFC- и FC- режимах, для соединений  $A^{II}B^{IV}C_2^V:Mn$  могут быть объяснены наличием в них флуктуаций распределения Mn – областей с размерами не превышающими несколько нанометров повышенного и пониженного содержания Mn. Это явление получило название спиноидальный распад (spinoïdal decomposition) и его признаки обнаружены, в допированных 3d-элементами твердых растворах  $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$  и  $Zn_{1-x}Mn_xSiAs_2$ . Так как спиноидальный распад не приводит к появлению других кристаллографических фаз, то есть сингония кристалла не изменяется в областях с повышенным содержанием магнитной примеси, то экспериментальное обнаружение прямых признаков этого явления затруднено и обычно выполняется с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОМОРФОЛОГИИ И МЕЗОСТРУКТУРЫ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ГИДРОКСОКАРБОНАТА ИТТРИЯ

*Чувашова И.Г.<sup>1</sup>, Ванецев А.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Россия, Москва*

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

Лаборатория химической синергетики;

[epidemo444ka@mail.ru](mailto:epidemo444ka@mail.ru)

Разработка новых перспективных методов синтеза монодисперсных коллоидных частиц является одной из важнейших ступеней на пути к получению ряда различных продуктов промышленного типа, таких как чернила, краски, косметика, разнообразные смазки и покрытия. Важнейшим приложением монодисперсных коллоидных частиц является создание люминофорных покрытий для таких высокотехнологичных устройств как плазменные панели, дисплеи с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективные источники света будущего поколения, термолюминесцентные дозиметры.

Для синтеза морфологически однородных высокодисперсных порошков люминесцентных оксидов, в частности оксида иттрия, допированного ионами РЗЭ, используются такие подходы как золь-гель синтез, термическое разложение аэрозолей, СВС, синтез в солевых матрицах, синтез в микроэмульсиях и т.д. Все перечисленные методы включают использование дорогостоящих реагентов и оборудования, что препятствует их практическому применению.

В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методик синтеза, позволяющих контролировать микроморфологию получаемых порошкообразных материалов, поскольку именно микроморфология во многом определяет функциональные характеристики. Одной из перспективных методик синтеза монодисперсных порошков различных оксидов РЗЭ является высокотемпературный медленный гидролиз водных растворов солей соответствующих металлов в присутствии мочевины или гексаметилентетрамина (ГМТА). Следует отметить, что в настоящее время использование данной методики весьма ограничено тем, что практически нет исследований, посвященных изучению

влияния параметров синтеза на микроморфологию и мезоструктуру формирующихся порошков.

В ходе настоящей работы было проведено детальное исследование влияния pH раствора и мольного избытка мочевины на микроморфологию и мезоструктуру монодисперсных порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ , синтезируемых высокотемпературным микроволновым гидролизом водных растворов нитрата иттрия в присутствии мочевины. Изучено влияние изменения pH реакционного раствора как на процессы формирования и роста первичных зародышей, так и их агрегации. Показана возможность направленного формирования микроморфологии синтезируемых порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН\_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

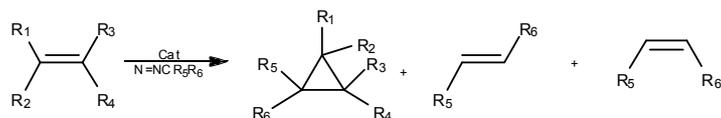
# ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОЛЕФИН-КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ И ИХ ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Шишилов О.Н., Подобедов Р.Е.*

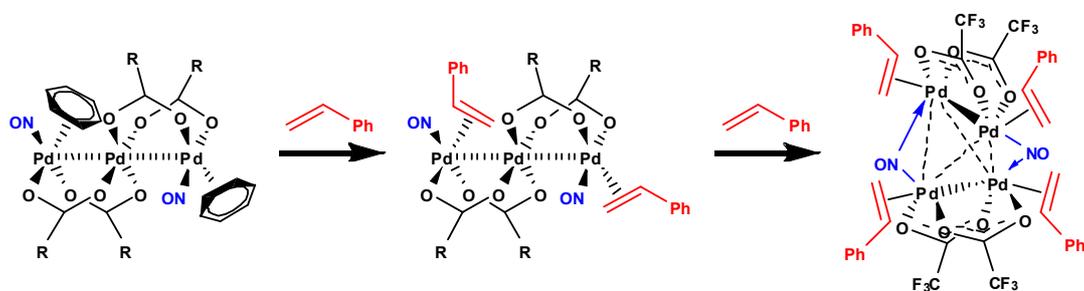
Лаборатория энергоемких веществ и материалов

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

Карбоксилатные комплексы палладия являются широко используемыми катализаторами различных превращений ненасыщенных соединений. Изучение механизмов таких реакций и создание более эффективных катализаторов ограничивается крайне скудной информацией о поведении олефинов в координационной сфере комплексов палладия. Комплексы с олефинами немногочисленны и мало изучены, и их исследование представляет собой актуальную задачу современной координационной химии и катализа. На первом этапе нами были изучены карбоксилатные комплексы палладия в качестве катализаторов реакции циклопропанирования олефинов диазосоединениями:

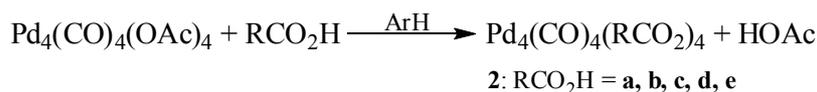
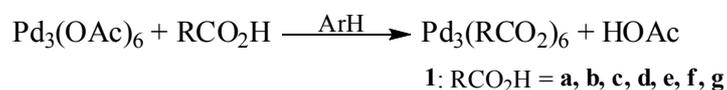


Показано, что каталитически активная форма содержит карбоксилатные группы и координированные молекулы олефина в качестве лигандов, при этом активность катализатора определяется как заместителем в карбоксилатной группе, так и типом олефина. Для дальнейшего исследования влияния карбоксилатов и олефинов на свойства соответствующих комплексов палладия нами была изучена реакция замещения  $\eta^2$ -координированного толуола в трехъядерном комплексе  $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{ToIH})_2$  (**1**) стиролом:



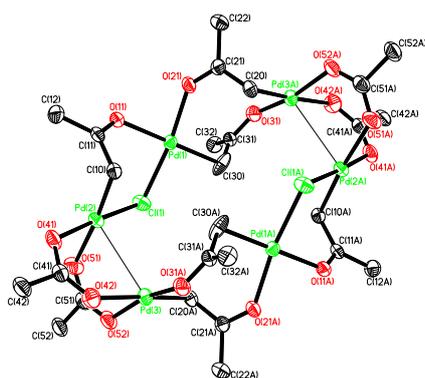
Установлено, что на первой стадии происходит простое замещение молекул толуола стиролом с координацией последнего по двойной связи. Дальнейшее выдерживание комплекса  $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{PhCHCH}_2)_2$  (**2**) в присутствии избытка стирола

приводит к образованию комплекса  $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\text{PhCHCH}_2)_2$  (**3**), т.е. наблюдается редкое явление наращивания остова в условиях избытка лиганда. Особый интерес вызывает случай, когда олефиновый и карбоксилатный лиганды совмещены в одной молекуле – т.е. комплексы непредельных карбоновых кислот. Соответствующие карбоксилаты и карбонилкарбоксилаты были получены обменными реакциями:



(кислоты: **a** – кротоновая, **b** – коричная, **c** – дибромкоричная, **d** – акриловая, **e** – метакриловая, **f** – 1-бутеновая, **g** – 1-пентеновая)

Во всех полученных соединениях двойная связь в заместителях в карбоксилатных лигандах не координированы палладием и может быть задействованы в

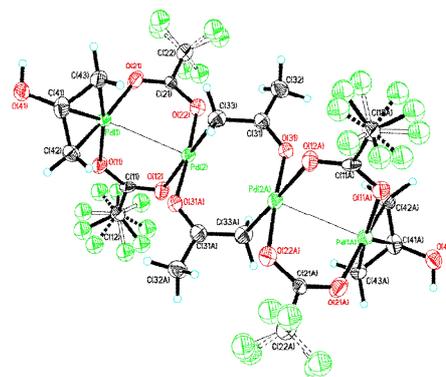


дальнейшем для координации другими металлами или для функционализации самих лигандов.

Необычный комплекс был получен в реакции ещё одного нитрозила палладия  $\text{Pd}_4(\text{NO})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4$  с неогексеном. При проведении реакции на воздухе в хлористом метиле был получен комплекс  $\text{Pd}_6\text{Cl}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\eta^2\text{-Me}_3\text{C-C(=O)-CH}_2)_4$  (**4**), содержащий

как  $\eta^2$ -координированные ацетонильные, так и хлоридные лиганды. Очевидно, что хлоридные лиганды образуются из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в то время как ацетонил-анион – продукт окисления олефина кислородом воздуха. Полученный комплекс может рассматриваться как интермедиат окисления олефина кислородом с участием комплекса палладия, которое лежит в основе промышленного Вакер-процесса.

Следует отметить, что формирование ацетонильных комплексов палладия также наблюдалось нами при взаимодействии ацетата палладия с трифтор- и трихлоруксусной кислотой. Необычный 4-ядерный кластер содержит одновременно 2 типа лигандов ацетонильного типа, образующихся из ацетона. Таким образом, разработанный подход позволяет получать модели интермедиатов самых разных процессов с участием олефинов, катализируемых соединениями палладия.

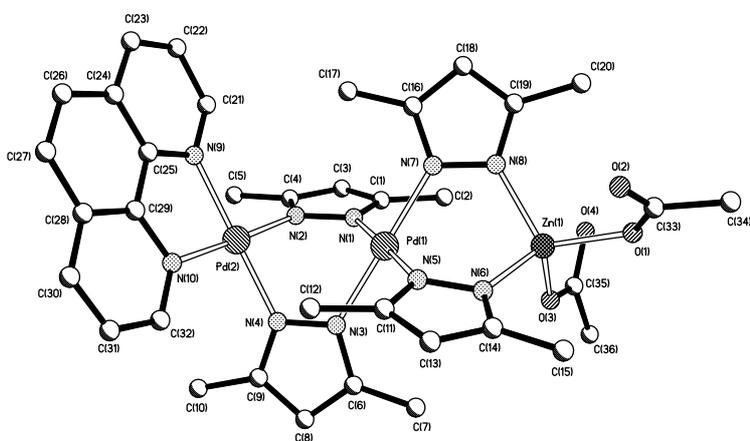


# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ БИ- И ПОЛИАДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ

*Яковлева М.А., Кушан Е.В., Лютинина Е.С., Торопыгина И.А.*

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов  
Сектор химии синтетических аналогов природных металлоферментов

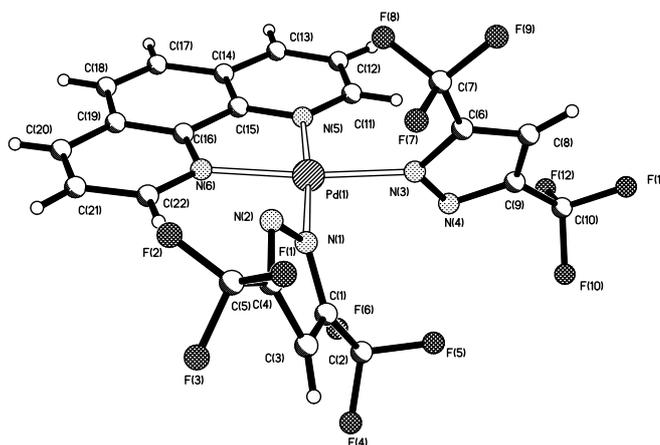
Би-, полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы переходных металлов, содержащие трехэлектродонорный двухатомный пиразолатный мостик, рассматриваются в последние годы как аналоги комплексов с трехатомным мостиковым карбоксилат-анионом. Недавно нами было обнаружено, что координированные атомами палладия молекулы 3,5-диметилпиразола (Hdmpz) в Pd(Hdmpz)<sub>4</sub>(OOCR)<sub>2</sub> депротонируются в мягких условиях комплексами M<sub>2</sub>(μ-OOCR)<sub>4</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с образованием би- и трехядерных комплексов Pd(μ-dmpz)<sub>2</sub>M(OOCR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> и Pd(μ-dmpz)<sub>4</sub>M<sub>2</sub>(OOCR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (M=Zn, Cu, Ni, Co; R=Ph, Me, Bu<sup>t</sup>; L=NCMe, Hdmpz, THF, py) в зависимости от природы переходного металла, электронодонорной способности R карбоксилат-аниона в исходном димере-фонарике и полярности растворителя. В тоже время, при взаимодействии карбоксилатов палладия(II) с сильными бидентатными донорами получены комплексы LPd(OOCR)<sub>2</sub> (L=Phen, dipy) не реагирующие с Hdmpz. Однако эти соединения оказались удобными депротонирующими агентами для молекул пиразола, координированных атомами переходного металла в



M<sub>2</sub>(μ-dmpz)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>(OOCR)<sub>2</sub> и M(Hdmpz)<sub>2</sub>(OOCR)<sub>2</sub> (Zn, Cu, Co; R=Ph, Me, Bu<sup>t</sup>). При этом независимо от исходного пиразол-содержащего комплекса и природы заместителя в карбоксилат-анионе для меди и кобальта выделены гетерометаллические димеры

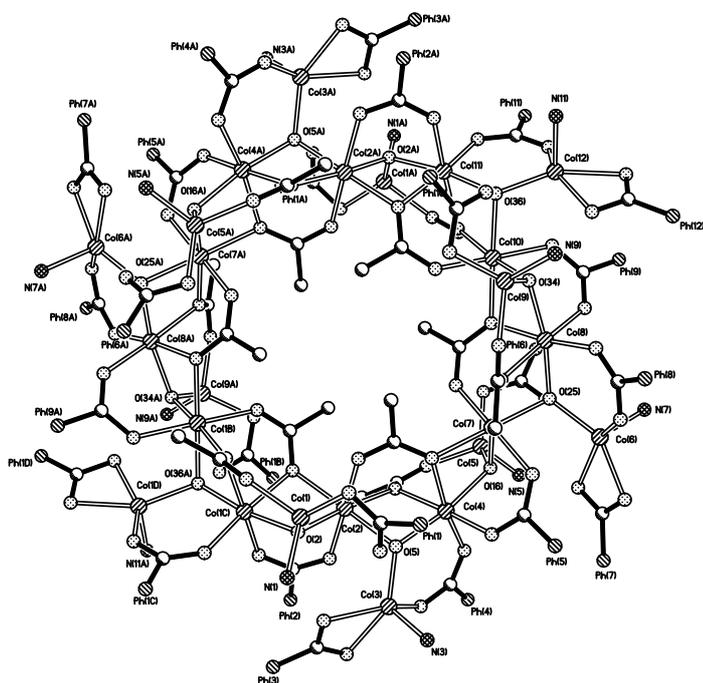
LPd(μ-dmpz)<sub>2</sub>M(OOCR)<sub>2</sub>, а для цинка – трехядерные комплексы LPd<sub>2</sub>(μ-dmpz)<sub>4</sub>Zn(OOCR)<sub>2</sub>, содержащие необычный хелатный бис(пиразолил) палладатный лиганд.

Попытки его выделения в свободном состоянии, например, при деградации комплексов сильными донорами не увенчались успехом. Однако использование 3,5-ди(трифторметил)пиразола в реакции с  $\text{PhenPd}(\text{OOCMe})_2$  позволяет получить такой лиганд.



Гетерометаллические пиразолат-мостиковые димеры  $\text{MM}'(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCR})_2$  могут быть удобными исходными для синтеза кластеров с тремя разными переходными металлами. Такие соединения образуются при депротонировании координированного Hdmpz водными ацетатами Co, Zn, Ni. Так, реакции водных ацетатов цинка и кобальта с  $\text{Co}(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$  (**1**) (Hdmpz – 3,5-диметилпиразол) в кипящем *o*-ксилоле дают пиразолат-мостиковые димеры  $\text{CoM}(\mu\text{-dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2(\text{OOCPh})_2$  (**1**) (M=Zn, Co). Однако, совершенно неожиданно, в более мягких условиях (кипящий MeCN), комплексы **1** образуются с небольшим выходом, а

основным продуктом являются необычные полиядерные кластеры с кольцевым металлоостовом – комплексы  $\text{Co}_{12}\text{M}_{12}(\mu\text{-OOCMe})_{12}(\mu\text{-OOCPh})_{24}(\mu^3\text{-OH})_{12}(\text{Hdmpz})_{12} \times 6\text{MeCN}$  (M=Zn, Co). В отличие от цинка и кобальта, Hdmpz в присутствии карбоксилатов никеля не депротонируется, что приводит лишь к образованию соединения аналогичного строения с металлоостовом  $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{12}$  в реакции **1** с водным ацетатом никеля в кипящем ксилоле.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00824, 10-03-90420), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO<sub>2</sub>:Eu НА ИХ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

*Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е.*

Лаборатория химической синергетики

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

Люминесцентные материалы на основе диоксида циркония, допированного ионами редкоземельных элементов, представляют интерес для создания термолюминесцентных датчиков, устройств для бесконтактного измерения температуры и др. В ряде работ отмечается, что в настоящее время проблема получения высокодисперсных порошков на основе диоксида циркония остается весьма актуальной, но в то же время, данные о влиянии условий синтеза из водных растворов на люминесцентные свойства весьма ограничены. Кроме того, изучение процессов кристаллизации, исследование закономерностей изменения фазового состава и разработка методов получения функциональных материалов на основе оксида циркония остается важной материаловедческой задачей.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий осаждения и последующей термической и гидротермальной обработки на состав, микроморфологию и люминесцентные свойства высокодисперсных порошков диоксида циркония, допированного европием.

В рамках работы были поставлены следующие задачи:

1. Получение нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида циркония, допированного Eu<sup>3+</sup>, методами гидротермальной и термической обработки соответствующих соосажденных гидроксосоединений;
2. Характеризация полученных образцов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии;
3. Выявление взаимосвязи между свойствами материала и условиями их синтеза.

В данной работе был осуществлен синтез высокодисперсных люминесцентных порошков кристаллического диоксида циркония, допированного европием (Zr<sub>0.99</sub>Eu<sub>0.01</sub>O<sub>2x</sub>). Показано, что значение pH, при котором проводится соосаждение исходных гидроксосоединений циркония и европия, в значительной степени определяет скорость фазового перехода ZrO<sub>2</sub>:Eu из тетрагональной в моноклинную

модификацию. Скорость перехода увеличивается с ростом pH осаждения. Установлено, что размер частиц тетрагональной модификации  $ZrO_2:Eu$ , образующейся в результате термического отжига, уменьшается с ростом pH осаждения исходных ксерогелей. Для моноклинной модификации  $ZrO_2:Eu$  размер частиц практически не зависит от условий осаждения.

Также показано, что с увеличением температуры гидротермальной обработки исходных ксерогелей при 200 и 240°C относительное содержание метастабильной тетрагональной модификации  $ZrO_2:Eu$  увеличивается. Данный факт связан, по-видимому, с тем, что превращение рентгеноаморфного  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  в тетрагональную и моноклинную модификации  $ZrO_2$  происходит независимо.

Показано, что все полученные твердые растворы люминесцируют под действием УФ-облучения. При этом, наличие OH-групп в ксерогелях  $ZrO_2$ , подвергнутых гидротермальной обработке негативно сказывается на интенсивности их люминесценции. Установлено, что интенсивность люминесценции при длине волны 604 нм пропорциональна содержанию тетрагональной модификации в исследуемом материале.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 09.03.01067.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Аминов Т.Г.</i>	17, 32	<i>Заходяева Ю.А.</i>	22
<i>Анкудинова П.В.</i>	2	<i>Зорина Е.Н.</i>	19, 24
<i>Аполонская И.А.</i>	20	<i>Зотова А.Е.</i>	25
<i>Бажина Е.С.</i>	4	<i>Иванова Н.С.</i>	44
<i>Баранчиков А.Е.</i>	6, 88	<i>Иванова О.С.</i>	13
<i>Белова В.В.</i>	22	<i>Игнатов П.А.</i>	27
<i>Богомяков А.С.</i>	20	<i>Ильин А.Б.</i>	29
<i>Бушева Е.В.</i>	32	<i>Иони Ю.В.</i>	30
<i>Валяшко В.М.</i>	44	<i>Кирдянкин Д.И.</i>	32
<i>Ванецев А.С.</i>	75, 82	<i>Кискин М.А.</i>	11, 15, 19, 20, 24
<i>Васюнькин В.И.</i>	7	<i>Кобелев А.В.</i>	34
<i>Вацадзе С.З.</i>	62	<i>Козерожец И.В.</i>	36
<i>Вошкин А.А.</i>	22, 52	<i>Костанян А.Е.</i>	52
<i>Гайтко О.М.</i>	9	<i>Кузнецов Н.Т.</i>	27, 64, 72
<i>Гольдберг А.Е.</i>	11	<i>Кузнецова Е.В.</i>	38
<i>Гончуков С.А.</i>	78	<i>Кушан Е.В.</i>	86
<i>Губин С.П.</i>	30	<i>Лев О.</i>	49, 51
<i>Доброхотова Ж.В.</i>	19	<i>Лепешкин Ф.Д.</i>	62
<i>Долгополова Е.А.</i>	13	<i>Лепёшкин Ф.Д.</i>	40, 78
<i>Евстифеев И.С.</i>	15	<i>Лермонтов А.С.</i>	11, 24
<i>Еременко И.Л.</i>	17, 19	<i>Лоцманова Е.А.</i>	42
<i>Ермилова М.М.</i>	29	<i>Лунин В.В.</i>	62, 78
<i>Ефимов Н.Н.</i>	17	<i>Лучков И.В.</i>	36
<i>Жарикова Е.Ф.</i>	19	<i>Лютина Е.С.</i>	86
<i>Жубриков А.В.</i>	49	<i>Макаев С.В.</i>	44
<i>Заузолкова Н.В.</i>	17, 19, 20	<i>Малеева Е.В.</i>	44
<i>Захаров Н.А.</i>	71	<i>Малышев М.Л.</i>	46

<i>Маренкин С.Ф.</i>	80	<i>Сенцов М.Ю.</i>	71
<i>Махонина Е.В.</i>	25	<i>Сидоров А.А.</i>	17
<i>Медведев А.Г.</i>	49	<i>Симоненко Е.П.</i>	27, 72
<i>Медведько А.В.</i>	62	<i>Симоненко Н.П.</i>	72
<i>Минин В.В.</i>	17	<i>Сладкевич С.</i>	51
<i>Михайлов А.А.</i>	51	<i>Соколов М.Н.</i>	75
<i>Михиранов П.П.</i>	52	<i>Субчева Е.Н.</i>	64
<i>Никифорова М.Е.</i>	4	<i>Суханов М.В.</i>	29
<i>Новиков А.В.</i>	54	<i>Сушков Н.И.</i>	76
<i>Новикова С.А.</i>	29, 56, 70	<i>Торопыгина И.А.</i>	86
<i>Новоторцев В.М.</i>	17, 19, 32, 49, 51	<i>Торубаев Ю.В.</i>	60
<i>Орехова Н.В.</i>	29	<i>Трипольская Т.А.</i>	49, 51
<i>Охотникова К.А.</i>	58	<i>Уголкива Е.А.</i>	17
<i>Павелко Р.Г.</i>	64	<i>Урусова М.А.</i>	44
<i>Павлова А.В.</i>	60	<i>Устинович К.Б.</i>	40, 62, 78
<i>Паренаго О.О.</i>	62, 78	<i>Федин М.В.</i>	20
<i>Первов В.С.</i>	25	<i>Федорченко И.В.</i>	7, 46, 80
<i>Подобедов Р.Е.</i>	84	<i>Харламова С.И.</i>	76
<i>Покровский О.И.</i>	40, 62, 78	<i>Чувашова И.Г.</i>	82
<i>Попов В.С.</i>	64	<i>Чураков А.В.</i>	49
<i>Приходченко П.В.</i>	49, 51	<i>Шабунина Г.Г.</i>	17, 32
<i>Разуваев Д.И.</i>	65	<i>Шаповалов С.С.</i>	65
<i>Рюмин М.А.</i>	73	<i>Шапорев А.С.</i>	75
<i>Рябова Н.А.</i>	67	<i>Шишилов О.Н.</i>	84
<i>Сафронова Е.Ю.</i>	38, 68	<i>Яковлева М.А.</i>	86
<i>Свитанько А.И.</i>	70	<i>Япрынцев А.Д.</i>	88
<i>Севастьянов В.Г.</i>	27, 64, 72	<i>Ярославцев А.Б.</i>	68