



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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МОСКВА / АПРЕЛЬ
2023**

XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2023. – 366 с.

ISBN 978-5-6048945-4-5

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

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

ISBN 978-5-6048945-4-5



9 785604 894545

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

@ Все права на издание принадлежат ООО «МЕКОЛ»

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



ИОНХ РАН

XIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

3-7 апреля 2023




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

↑ www.igic.ras.ru

📍 [chemrussia](#)



ООО «Месол»
www.mesol.ru

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

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

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



@CHEMRUSSIA

СОДЕРЖАНИЕ

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ;

УСТНЫЕ	7
ФЛЭШ-ДОКЛАДЫ	78
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	123

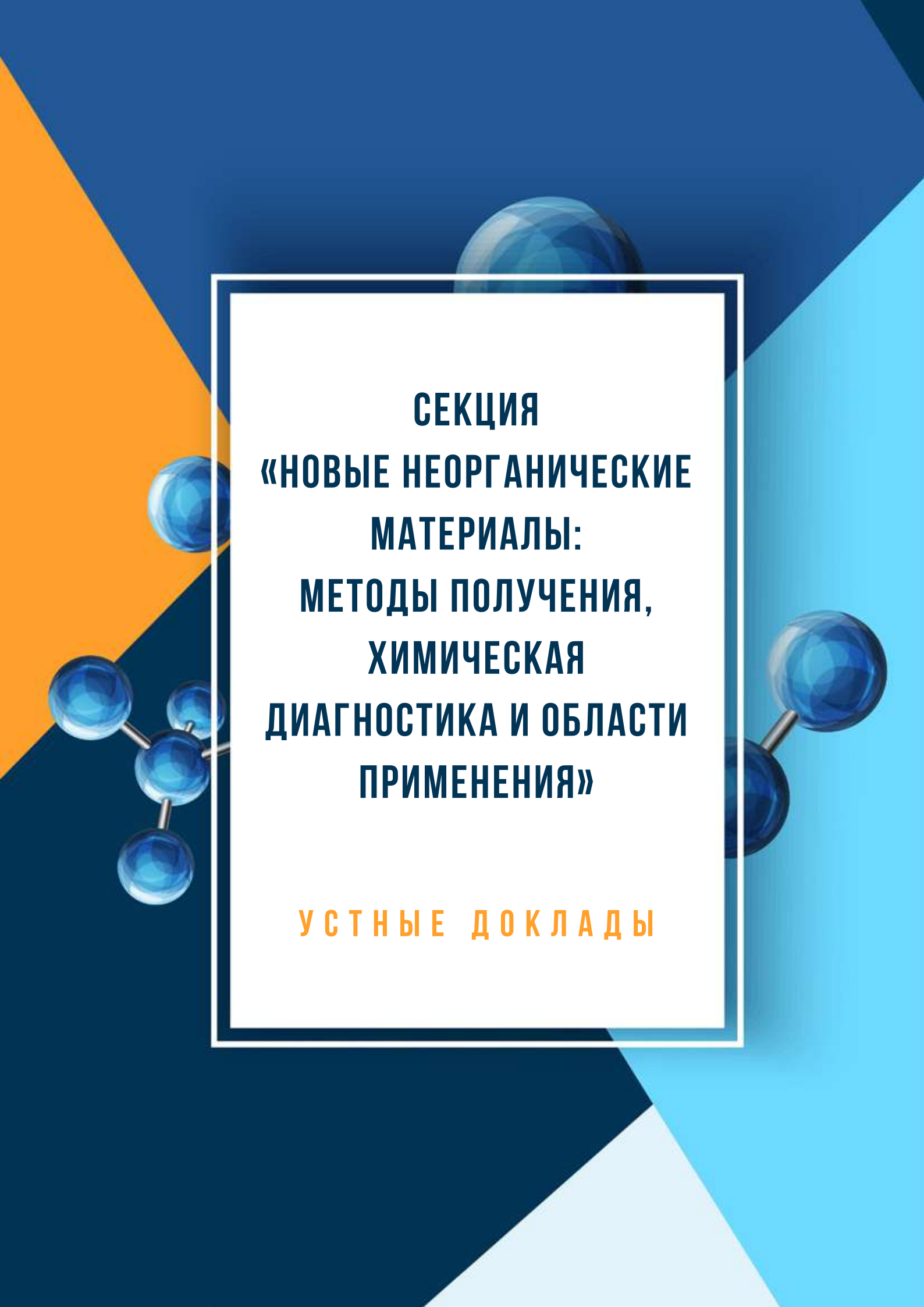
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ;

УСТНЫЕ	162
ФЛЭШ-ДОКЛАДЫ	238
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	292

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОЦЕССЫ

УСТНЫЕ	326
ФЛЭШ-ДОКЛАДЫ	342
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	349

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	359
-----------------------------	------------



**СЕКЦИЯ
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ»**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ ФТОРИДА БАРИЯ

**Александров А.А.^{1,2}, Петрова Л.А.^{2,3}, Поминова Д.В.², Цыганкова М.В.³, Фёдоров П.П.²,
Иванов В.К.¹**

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

² *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

³ *Российский технологический университет – МИРЭА, Москва, Россия*

alexandrov1996@yandex.ru

Люминофоры на основе фторидов щелочных элементов, легированных редкоземельными ионами-активаторами, зарекомендовали себя в качестве перспективных матриц для фотоники. В бинарной системе $\text{BaF}_2\text{-GdF}_3$ существуют два твёрдых раствора со структурой флюорита и тисонита на основе чистых компонентов, BaF_2 и GdF_3 , соответственно. Также есть две упорядоченные фазы: R – тригональная фаза с усреднённым составом $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$ и T – тетрагональная фаза, которая существует в узком интервале температур от 1068 до 1146 °C [1]. Следует отметить, что известная в литературе матрица « BaGdF_3 » представляет собой твёрдый раствор на основе фторида бария с кубической флюоритовой структурой.

Высокодисперсные неорганические фториды получают разнообразными методами синтеза. Метод синтеза порошков фторидов из раствора в расплаве нитрата натрия зарекомендовал себя в качестве экспрессного и простого в аппаратном оформлении способа получения фторидов [2]. В качестве фторирующего агента использован NaF. Время выдержки и температура во всех синтезах составили 1 час и 500 °C. Реагенты брали в стехиометрическом соотношении, растворитель был взят в 10-ном мольном избытке. Для исследования физико-химических свойств полученных порошков использованы: рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) и люминесцентная спектроскопия с возбуждением лазером на длине волны 974 нм.

На первом этапе работы был получен образец состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$, где $x = 0.05$ по данным РСМА. По данным РФА образец однофазный, представляет собой тетрагональную фазу, которая существует при высоких температурах, параметры решётки $a = 4.165(1) \text{ \AA}$, $c = 5.950(2) \text{ \AA}$. Соответствующая фаза была выявлена при изучении тройной системы $\text{NaF-BaF}_2\text{-GdF}_3$ [3]. На втором этапе работы был получен люминофор с соотношением легирующих компонентов: Yb^{3+} 20 мол. %, Ho^{3+} 3 мол. %, Er^{3+} 1 мол. %, имеющий полосы люминесценции в ближней ИК области при 1.2 и 1.5 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167

<https://rscf.ru/project/22-13-00167/>

[1] Fedorov P.P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // *Inorganics*. 2018. 6. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>

[2] Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // *J. Less Common Metals*. 1982. V. 85. P. 155-170. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)

[3] Павлова Л.Н., Фёдоров П.П., Ольховая Л.А., и др. // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 2. С. 164–169.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИСП-АЭС АНАЛИЗОМ SMCO-МАГНИТОВ

Архипенко А.А., Короткова Н.А., Барановская В.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
alexandra622@mail.ru*

Магниты на основе редкоземельных элементов, в частности SmCo-магниты, обладают важными физическими свойствами: термостойкость, высокая магнитная сила, коррозионная устойчивость. Во многом свойства зависят от химического состава магнитов, в первую очередь примесного. Учитывая непрерывный процесс совершенствования свойств магнитных материалов на основе SmCo, расширение состава редкими и цветными металлами и их точное определение является сложной аналитической задачей.

Одним из наиболее распространенных методов анализа магнитных материалов на основе РЗМ является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Но из-за большого количества спектральных линий матричного элемента определение примесных элементов может быть осложнено. Для решения этой задачи прибегают к методам пробоподготовки, таким как экстракция и сорбция аналитов. Одним из способов концентрирования элементов в таком сложном, многокомпонентном и нестандартном материале, как материалы на основе SmCo-магнитах и их отходов, является сорбционное концентрирование S-содержащими и S-,N-содержащими сорбентами. Эти сорбенты успешно применяли для извлечения платиновых и токсичных элементов из различных видов вторичного сырья [1-4]. Перспективность этого способа обосновывается способностью S-содержащих и S-,N-содержащих сорбентов образовывать стабильные комплексные соединения, особенно в присутствии реагентов с дополнительными функционально-аналитическими группами.

В ходе работы было изучено 4 сорбента разной структуры и выбран S-содержащий сорбент для концентрирования Cu, Zr, Nb, Ti и Hf с последующим определением методом ИСП-АЭС. Выбраны условия сорбционного концентрирования: время контакта фаз, температура, масса сорбента, дополнительные сорбционные реагенты и их концентрация, концентрация минеральных кислот для растворения магнитных материалов. Оценены матричные эффекты и метрологические характеристики. Проведен анализ стандартных образцов отработанных SmCo-магнитов, подтверждающий применимость разработанной методики.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2020-782).

- [1] Filatova D.G., Arkhipenko A.A., Statkus M.A., Es'kina V.V.; Baranovskaya V.B.; Karpov Y.A. Sorption of Se(IV) from Aqueous Solutions with Subsequent Determination by X-Ray Fluorescence Analysis // *Inorganic Materials*, 2021, Vol. 57, pp. 1427–1430.
- [2] Es'kina V.V., Dalnova O.A., Kareva E.N., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A. Determination of impurities in high-purity niobium (V) oxide by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after sorption preconcentration // *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, Vol. 72, pp. 649–655.
- [3] Dalnova O.A., Baranovskaya V.B., Dalnova Y.S., Karpov Y.A. New Complexing Polymer Aminothioether Sorbents in the Analytical Control of Recyclable Metal-Containing Raw Material of Rare and Noble Metals // *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, Vol. 73, pp. 221–227.
- [4] Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A., Dalnova O.A., Filatova D.G. Separation And Preconcentration of Platinum-Group Metals From Spent Autocatalysts Solutions Using A Hetero-Polymeric S, N-Containing Sorbent And Determination By High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry // *Talanta*, 2016, Vol. 159, pp. 103-110.

ВЛИЯНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЁМКОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Архипова Е.А., Новоторцев Р.Ю., Иванов А.С.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
ekaterina.a.arkhipova@gmail.com*

Рис является одним из наиболее важных пищевых продуктов в мире. При этом ежегодное производство риса-сырца превышает 700 миллионов тонн. Однако, в процессе его переработки образуются многотоннажные отходы в виде шелухи и соломы, одним из распространённых способов переработки которых является их контролируемый пиролиз. Как правило, полученную золу далее не перерабатывают, а утилизируют в специально созданных отвалах, что неизменно влечёт за собой существенные экологические проблемы. В связи с этим переработка продуктов утилизации отходов сельскохозяйственного производства представляет собой важную задачу.

Данная работа направлена на получение угля из продуктов переработки рисовой шелухи, его активацию и изучение электрохимических свойств. Выделение угля (С) проводили путём обработки золы рисовой шелухи 6М раствором КОН. С целью развития пористости полученный уголь далее отжигали в атмосфере азота в присутствии щёлочи (С_КОН). Подготовку электродов проводили путём нанесения пасты на основе угля, токопроводящей сажи и связующего PVDF в N-метилпирролидоне, взятых в массовом отношении 8:1:1, на никелевую пену, используемую в качестве токосъёмника, с дальнейшей сушкой в вакуумном шкафу при 70 °С в течение 24 ч и прокаткой в вальцах. Электрохимическую характеристику осуществляли методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и спектроскопии импеданса в трёхэлектродной ячейке с использованием водных растворов электролитов – 1М Na₂SO₄ и 1М Na₂SO₄ + 0.03М K₃[Fe(CN)₆]. Установлено, что удельная ёмкость полученного в результате активации образца С_КОН (110 Ф/г при плотности тока 0.5 А/г) значительно превышает значения материала до обработки (13 Ф/г при 0.5 А/г). Существенное улучшение ёмкостных характеристик обусловлено увеличением площади поверхности, участвующей в накоплении заряда, и развитием пористости в процессе активации угля.

Использование редокс-активных электролитных добавок – один из методов повышения ёмкостных и энергетических характеристик СК. В настоящем исследовании изучено влияние добавки K₃[Fe(CN)₆] на электрохимические параметры электрода на основе С_КОН. Показано, что использование редокс-активной системы 1М Na₂SO₄ + 0.03М K₃[Fe(CN)₆] позволяет увеличить значение удельной ёмкости до 400 Ф/г за счёт обратимых фарадеевских процессов, протекающих с участием пары [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻. С использованием дифференциальных методов определён вклад механизмов накопления заряда в общее значение ёмкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-2828.2022.1)).

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ЦЕОЛИТА НМFI ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Караваяев А.А.^{1,2}, Вагапова М.Н.²

Научный руководитель – академик РАН, профессор, Дедов А.Г.^{1,2,3}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

²ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

³ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

genchem@gubkin.ru

Цеолиты MFI (структурного типа ZSM-5) являются эффективными катализаторами ряда процессов нефтепереработки. Однако малый диаметр пор цеолитов ZSM-5 создаёт диффузионные ограничения для доступа молекул сырья к активным центрам, а также приводит к быстрой дезактивации вследствие закоксовывания катализатора. В связи с этим возрастает интерес к использованию в катализе наноразмерных (0,1-100 нм) цеолитов. Их высокая площадь поверхности и малые размеры частиц позволяют увеличить число микропор, доступных для реагентов, а формирующаяся между частицами мезопористая структура способствует диффузии реагентов и менее интенсивной потере активности при закоксовывании. Недостатками известных методик синтеза наноразмерных цеолитов являются продолжительное время кристаллизации, многостадийность и высокая температура синтеза, а также получение цеолитов в натриевой форме, что требует многократного ионного обмена для перевода в активную протонную форму.

Нами впервые разработана методика гидротермально-микроволнового синтеза наноразмерного цеолита НМFI непосредственно в протонной форме. Определены оптимальные температура, время кристаллизации. Образование цеолита MFI подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии (характеристические пики при $2\theta = 8-9^\circ$ и $23-25^\circ$). Удельная поверхность по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота составила $475 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Методом ПЭМ (рисунок 1) доказано формирование наноразмерных частиц НМFI, размер кристаллов преимущественно находится в диапазоне 40 - 80 нм.

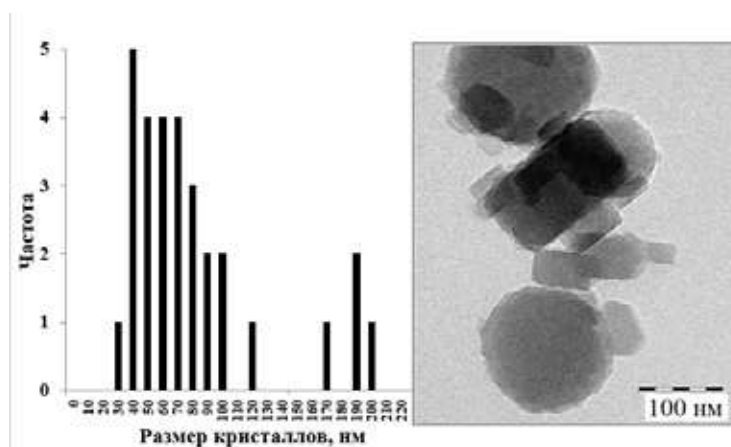


Рис.1. ПЭМ-микротография наноразмерного цеолита НМFI

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00492 А)

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРЦИРКОНАТНЫХ И ФТОРГАФНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ce^{3+}

Ваймугин Л.А.¹, Бреховских М.Н.¹, Моисеева Л.В.², Батыгов С.Х.²

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
leonvay@rambler.ru

Для реализации задач физики высоких энергий, например, изучения поведения высокоскоростных частиц в адронном коллайдере, требуется создание высокоэффективных сцинтилляционных датчиков. В качестве их основы, а именно, преобразователя высокоэнергетического излучения, могут выступать материалы с сцинтилляционными свойствами, к которым относятся стекла и кристаллы, легированные церием. Из них особенно выделяются фторидные стекла, характеризующиеся низкочастотным фоновым спектром, достаточной радиационной стойкостью и высокой изоморфной емкостью по отношению к катионам РЗЭ.

Поэтому целью данной работы является синтез легированных церием фторидных стекол в системе $\text{ZrF}_4(\text{HfF}_4)\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ и изучение люминесцентных свойств ионов Ce^{3+} в матрице стекла.

Образцы стекол были получены двустадийным высокотемпературным синтезом в атмосфере аргона при температуре 850-950°C. На первой стадии синтезировали матричное стекло, а на второй – легировали ее катионами церия. Содержание легирующих ионов, введенных свыше 100 мол.% относительно шихты, составляет 3-5 мол.%.

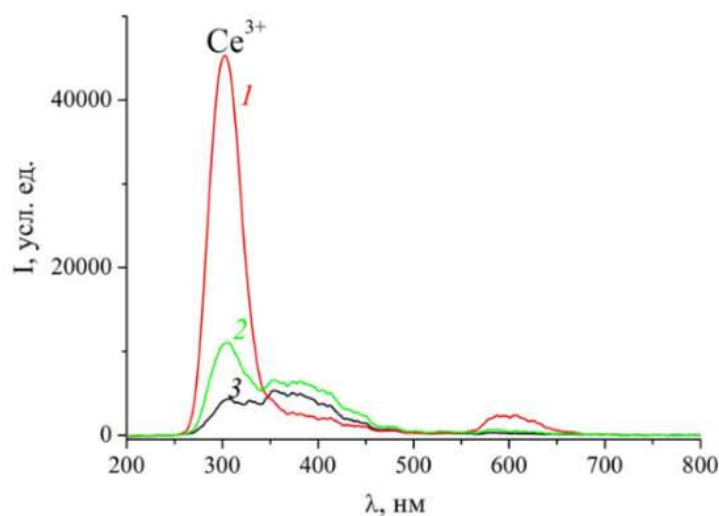


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции легированных стекол:

- 1 - $58\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 3\text{CeF}_3$;
- 2 - $29\text{HfF}_4 \cdot 29\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 3\text{CeF}_3$;
- 3 - $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} \cdot 3\text{CeF}_3$

Во фторгафнатном стекле (кривая 1, рис. 1) хорошо видна полоса люминесценции Ce^{3+} с максимумом на 302 нм, а во фторцирконатном стекле (кривая 2) полоса Ce^{3+} едва видна на фоне полосы собственного свечения в области 350 нм. В смешанном стекле (кривая 3) интенсивность полосы Ce^{3+} имеет промежуточное значение. Это можно объяснить тушением Ce^{3+} в результате ионизации с возбужденного уровня во фторцирконатном стекле, имеющем меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с фторгафнатным стеклом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00586

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТО-ГАФНАТА НЕОДИМА

Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В.

*Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН
gagarin@igic.as.su*

Перспективными веществами для создания новых высокотемпературных материалов являются цирконаты и гафнаты лантаноидов со структурой пироклора и температурами плавления >2300 - 2800°C и не имеющие структурных переходов до $\sim 2400^{\circ}\text{C}$. Эти соединения характеризуются меньшей теплопроводностью, чем YSZ [1-5], и большей устойчивостью к воздействию содержащимся в воздухе загрязнениям, главным образом, оксидам кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS) [6]. Важным свойством цирконатов и гафнатов лантаноидов является низкая проводимость кислорода, что защищает металл от окисления [7]. Изучение взаимных твердых растворов пироклоров лантаноидов позволит получать материалы с заданными физико-химическими характеристиками вариацией содержания компонентов для плавного регулирования целевых параметров.

Цель настоящего исследования – измерение высокотемпературной теплоемкости, теплопроводности и изучение температурной зависимости параметра кубической кристаллической решетки цирконато-гафната неодима.

Синтезированный образец по данным РФА являлся однофазным с параметром кубической решетки $Fd3m$ $a=10.6478$ Å. Морфологию образца и его элементный состав определяли с помощью электронного микроскопа. Измерения теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области 320-1800 К. Термическое расширение изучали методом высокотемпературной дифрактометрии с в области 298-1173 К с шагом 100 К, что позволило определить температурные зависимости параметра a кубической решетки и оценить коэффициенты термического расширения твердого раствора $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$. Температуропроводность в интервале 298-1273 К с шагом 100 К измерена методом лазерной вспышки и, с использованием полученных данных по теплоемкости, плотности и пористости рассчитана теплопроводность цирконато-гафната неодима.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-2479.2022.1.3

1. C.L. Wan, et al. //J. Am. Ceram Soc. 2011. V. 94 P. 592.
2. W.Pan, et al. //MRS Bull. 2012. V. 37 P. 917.
3. K.W. Schlichting, et al. // Journal of Materials Science. 2001. V. 36 P. 3003.
4. R. Vassen, et al. //J. Am. Ceram. Soc., 2000. V. 83 P. 2023.
5. X. Cao, et al. //J. Am. Ceram. Soc., 2001. V.84 P. 2086.
6. D. Poerschke, et al. //Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47 P. 297.
7. J. Zhan, et al. //Surface and Coating Technol. 2017. V. 323 P. 18.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРА С ДОБАВЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ АМОРФНОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Голубчиков Д.О.¹, Путляев В.И.^{1,2}

¹*Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова*

²*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова
dddannn2113@gmail.com*

Нативные костные ткани обладают способностью к эффективной регенерации после повреждений. Тем не менее, в случае значительных травм или опухолей (около 5-10% пациентов) естественное восстановление кости затруднено. Новое поколение биосовместимых материалов для создания имплантатов разработано для поддержания естественного процесса регенерации с обеспечением механической совместимости. Еще одним важным параметром имплантата является макропористая архитектура, которая обеспечивает диффузию межтканевой жидкости, эффективность процесса ангиогенеза, а также прорастание образующейся нативной ткани

Важную роль в процессе остеогенеза играют ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} , поэтому в работе было предложено использование аморфного фосфата кальция (АФК) в качестве наполнителя для композитов на основе матрицы из термопластичного полимера. Синтез АФК проводился при 10°C и $\text{pH} = 11,5$ в присутствии ионов-ингибиторов кристаллизации в гидроксиапатит (ГАП). Наибольшую ингибирующую эффективность демонстрировали пирофосфат-ион ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) и триполифосфат-ион ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$). Средний размер частиц АФК, синтезированного в присутствии триполифосфат-иона составил 300 нм.

Для создания композитов поликапролактон(ПКЛ)/АФК были предложены два метода: из расплава и из раствора. Добавление частиц в расплав производилось при $T = 70^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании. Макропористые композитные структуры были получены методом литья в растворимую форму под низким давлением. Сульфатные каркасы удалялись в растворе соляной кислоты с $\text{pH} = 4$ в течение 20-25 минут.

Были получены прочные композитные структуры с пределом прочности на сжатие 34 ± 3 МПа и модулем Юнга $1,5 \pm 0,1$ ГПа. Критерием биосовместимости поверхности композитных 3D структур может служить исследование образования кристаллов карбонат-гидроксиапатита из раствора искусственной межтканевой жидкости 5·SBF (simulated body fluid). В основном, зародышами для образования данных кристаллов являются частицы фосфатного наполнителя, находящиеся на поверхности композита. Поэтому количество частиц на поверхности, равно как и равномерность их распределения может быть наглядно продемонстрирована на микрофотографиях, полученных с использованием детектора QBSD.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-19-00219.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МОЛИБДАТ-ЗАМЕЩЕННОГО МЕЗОПОРИСТОГО ГИДРОКСИАПАТА

Гольдберг М.А.¹, Валеев Д.В.², Донская Н.Д.¹, Фомин А.С.¹, Антонова О.С.¹,
 Коновалов А.А.¹, Комлев В.С.¹

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук

² Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
 mgoldberg@imet.ac.ru

Гидроксиапатит (ГА) в виде мезопористых порошков показал свою высокую эффективность в качестве гетерогенного катализатора, а также подложки для катализатора в различных восстановительных и окислительных реакциях, а том числе в присутствии пероксида водорода [1]. Пероксокомплексы молибдена являются активными центрами, определяющими конверсию при катализе [2]. В связи с этим, актуальным является разработка технологии синтеза мезопористых порошков молибдат-замещенных ГА, обеспечивающая возможность контролировать физико-химические свойства продукта синтеза.

Порошки ГА для каталитического применения, содержащие до 10 моль.% молибдат-анионов, получали методом осаждения из водных растворов с последующей гидротермальной обработкой. Было установлено влияние условий гидротермальной обработки – температуры в диапазоне от 120 до 180 °С, времени выдержки от 60 до 180 мин, а также концентрации молибдат-анионов на фазовый состав, дисперсность и морфологию порошков.

Согласно данным рентгенофазового анализа, были получены однофазные ГА порошки, а также композиционные материалы, содержащие молибдат кальция в количестве до 7 масс.%. Исследование текстурных характеристик методом Брунауэра-Эмметта-Теллера показало наличие мезопористости в порошках.

По мере роста температуры и времени выдержки гидротермальной обработки площадь удельной поверхности снижается (рис.1). Средний диаметр пор имеет тенденцию возрастать по мере роста температуры обработки. Наличие молибдата кальция приводит к существенному падению текстурных характеристик.

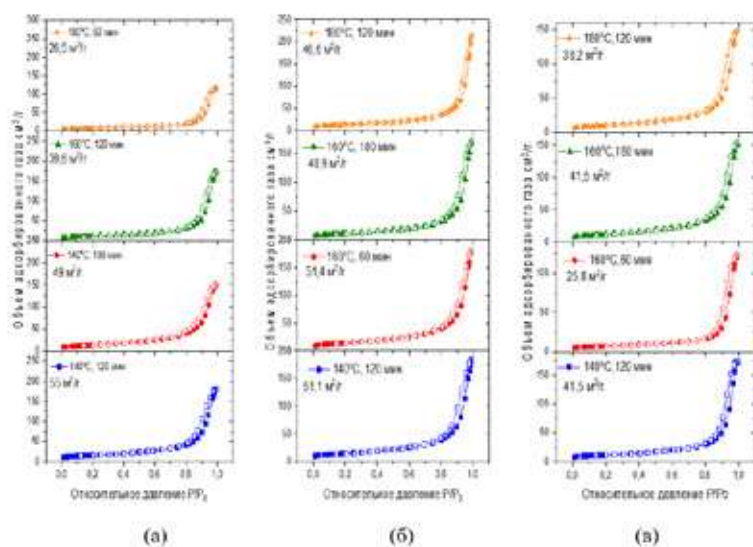


Рис.1 Изменения изотерм адсорбции – десорбции азота, где а – 1,0 мол.% MoO_4^{2-} , б – 5,0 мол.% , в – MoO_4^{2-} , 10 мол.% MoO_4^{2-} от времени и температуры гидротермальной обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-79-10293.

1. Fihri A. et al. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis //Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – Т. 347. – С. 48-76.
2. Balapoor L., Bikas R., Dargahi M. Catalytic oxidation of benzyl-alcohol with H_2O_2 in the presence of a dioxidomolybdenum (VI) complex //Inorganica Chimica Acta. – 2020. – Т. 510. – С. 119734.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЁНОК ZnO/Fe₂O₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ AACVD

Горбань Ю.М.^{1,2}, Мокрушин А.С.², Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.², Кузнецов Н.Т.²

¹Факультет Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ

²Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

julia_gorban@bk.ru

Полупроводники *n*-типа являются основным чувствительным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров. К таким полупроводникам относятся оксид цинка ($E_g=3,37$ эВ), который обладает высокой подвижностью электронов и широко применяется в газовой сенсорике, а также оксид железа α -Fe₂O₃ ($E_g=2,2$ эВ). Использование нанокмозитов полупроводниковых оксидов металлов позволяет существенно улучшить газосенсорные свойства получаемых плёнок [1].

В настоящей работе тонкие плёнки ZnO-Fe₂O₃ получены методом AACVD. Синтез осуществляли на специальной установке, состоящей из расходомера, ультразвукового генератора, печи и системы улавливания аэрозоля. На первом этапе была получена плёнка ZnO с временем напыления 60 минут при 400°C. На втором этапе на поверхность плёнки ZnO напылялась плёнка Fe₂O₃, с временем напыления 10, 20 и 30 минут при 400°C. В качестве прекурсоров использовали растворы ацетилацетоната цинка и железа (III) в метаноле с концентрацией 0.05 моль/л, в качестве газа-носителя – азот с расходом 300 мл/мин.

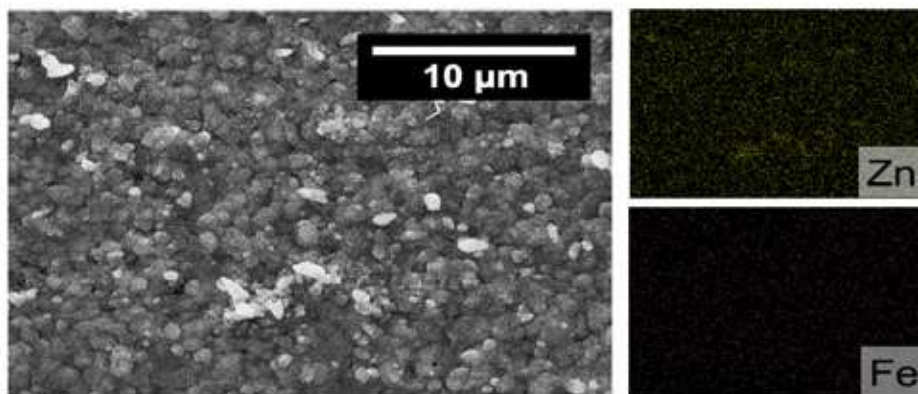


Рис. 1 Распределение элементов на поверхности тонкой плёнки ZnO-Fe₂O₃

Для аттестации полученных наноматериалов использовались различные методы физико-химического анализа (ДТА, РФА, СЭМ, EDX, УФ-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния). Для всех полученных составов изучены газочувствительные свойства к разнообразным газам (H₂, CO, NH₃, NO₂, CH₄, бензол, ацетон, этанол) при различных температурах. Полученные плёнки показали высокий отклик на ацетон и этанол при температуре 300°C и диоксид азота при 175°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-2276.2022.1.3

[1] L. Jeongseok et al. Improved sensitivity of α -Fe₂O₃ nanoparticle-decorated ZnO nanowire gas sensor for CO – Switzerland: Sensors, vol. 19, no. 8, 2019

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

**Горобцов Ф.Ю.¹, Григорьева М.К.^{1,2}, Рахимова З.И.^{1,3}, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Н.П.¹,
Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
phigoros@gmail.com

Электрохромные материалы, обладающие способностью изменять свои оптические характеристики под воздействием электрического напряжения, привлекают внимание исследователей благодаря широким возможностям их применения в различных устройствах. Так, они могут быть использованы в качестве компонентов «умных» окон, электронной бумаги, светопропускающих и светоотражающих дисплеев, адаптивного камуфляжа, устройств контроля температуры космических летательных аппаратов, аккумуляторов, суперконденсаторов и т.д. [1]. Среди ряда электрохромных материалов оксиды переходных металлов выделяются своей долгосрочной устойчивостью под действием света (в частности УФ-излучения), спектральной чистотой цвета в окрашенном состоянии и т.д. Особенно перспективными являются материалы на основе оксидов WO_3 и V_2O_5 , последний – благодаря способности окрашиваться как на катоде, так и на аноде (разным цветом окрашенных состояний). Известно, что свойства материалов во многом определяются их структурными особенностями, закладываемыми на стадии их синтеза. Наиболее перспективными, с нашей точки зрения, способами получения оксидных материалов являются золь-гель метод, гидротермальный синтез и печатные технологии (в случае формирования пленок) [2,3]. Таким образом, данная работа посвящена изучению современных подходов к получению электрохромных материалов на основе оксидов металлов, в том числе WO_3 и V_2O_5 .

На различных этапах исследования для характеристики получаемых материалов и изучения процессов синтезов были использованы методы ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии, ротационной вискозиметрии, РФА, РЭМ, ПЭМ, АСМ, КР-спектроскопии. Электрохромные и электрохимические свойства полученных материалов изучались с помощью ЦВА, спектрофотометрии в видимом диапазоне, хроноамперометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90136

[1] *Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices – Thin Solid Films 2014, Vol. 564, pp. 1-38*

[2] *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph.Yu. et al. Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al_2O_3 Substrates under Hydrothermal Conditions – Russ. J. Inorg. Chem., 2020, Vol. 65, № 9, pp. 1292-1297*

[3] *Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L. et al. Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V_2O_5 Film with Independent from Humidity Response to Benzene – Materials, 2022, Vol. 15, 7837*

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $V_2O_5-WO_3$ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

**Григорьева М.К.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.², Симоненко Т.Л.², Симоненко Н.П.²,
Симоненко Е.П.², Кузнецов Н.Т.²**

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

mkgrigoreva@edu.hse.ru

Материалы, способные под действием электрического тока обратимо изменять свои оптические свойства, называют электрохромными. Они являются важными компонентами в таких устройствах как «умные» окна, способных изменять количество поступающего в помещение света и являющихся перспективными в энергоэффективных технологиях энергосбережения [1]. Наиболее стабильными электрохромными материалами являются оксиды переходных металлов, среди которых особенно выделяются WO_3 и V_2O_5 , сочетание которых может обеспечить улучшение функциональных свойств. Характеристики оксидных пленок во многом определяются методом их получения. На наш взгляд, в данном контексте одним из оптимальных подходов является сочетание золь-гель метода с гидротермальной обработкой и печатными технологиями [2,3].

Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза нанодисперсных оксидов в системе $V_2O_5-WO_3$ с применением гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки, а также исследование электрохромных свойств оксидных плёнок на их основе, полученных с применением печатных технологий.

На первом этапе исследования путём частичного замещения лигандов были синтезированы алкоксоацетилацетонаты ванадия и вольфрама. Процесс контролировался с помощью ИК- и УФ-спектрофотометрии. Растворы прекурсоров смешивали в необходимых соотношениях, а затем с помощью ротационной вискозиметрии были изучены процессы гидролиза и поликонденсации комплексов. Полученные в результате дисперсные системы подвергались гидротермальной обработке для получения нанодисперсных оксидных порошков в системе $V_2O_5-WO_3$, изученных далее с помощью комплекса физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, РЭМ, синхронный ТГА/ДСК). Также методом микроплоттерной печати были получены оксидные пленки, рельеф поверхности которых изучали с помощью РЭМ и АСМ, а электрохромные свойства исследовали с помощью спектрофотометрии в видимом диапазоне, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

[1] *Granqvist C.G., Lansaker P.C., Mlyuka N.R., et al.* Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices – Solar Energy Materials & Solar Cells 2009, Vol. 93, № 12, pp. 2032-2039

[2] *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph.Yu. et al.* Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al_2O_3 Substrates under Hydrothermal Conditions – Russ. J. Inorg. Chem., 2020, Vol. 65, № 9, pp. 1292-1297

[3] *Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L. et al.* Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V_2O_5 Film with Independent from Humidity Response to Benzene – Materials, 2022, Vol. 15, 7837

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Гришин И.С.¹, Смирнов Н.Н.¹, Смирнова Д.Н.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
grish.in.03.97@gmail.com

Кремнийоксиуглеродные композиты (SiOC) – это материалы, основным компонентом которых являются оксикарбиды кремния, представляющие собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Особенностью оксикарбидов кремния и материалов на их основе является наличие двух типов углерода: карбидного углерода, являющегося частью сети с гибридизацией sp^3 , и вторичного, sp^2 -гибридизированного углерода [1]. Благодаря своей уникальной структуре кремнийоксиуглеродные композиты в последнее время вызывают повышенный интерес, поскольку на их основе можно получать большое количество различных типов материалов, в том числе покрытия, тонкие пленки, волокна, трубки и т.д. [2]. Ведутся активные исследования пористых структур, которые хорошо подходят на роль адсорбентов и носителей для катализаторов [3].

Несмотря на все преимущества оксикарбидов кремния и композитов на их основе, ключевым недостатком является высокая стоимость получения. В настоящее время эти материалы получают путем высокотемпературного пиролиза кремнийорганических полимеров. Нами предложен новый подход к синтезу кремнийоксиуглеродных композитов, основанный на твердофазном взаимодействии более дешевого сырья.

Механохимический синтез проводился посредством механической обработки ряда смесей активированного угля и гидратированного оксида кремния с различным массовым соотношением. Полученные образцы изучались с применением таких методов как рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота и потенциометрическое титрование. На основе полученных данных установлено влияние состава смеси исходных компонентов на структуру и физико-химические свойства композитов. С применением синхронного термического анализа оценена термическая устойчивость синтезированных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР

(Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

[1] Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications / Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Vol. 101. – P. – 4807-4856.

[2] Colombo P. Engineering porosity in polymer-derived ceramics / Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – P. – 1389-1395.

[3] Lu K. Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials – a review / Materials Science and Engineering: Reports. – 2015. – Vol. 97. – P. – 23-49.

РОСТ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОЖНЫХ ХЛОРИДАХ КОБАЛЬТА

Гудыменко А.В., Коморников А.В., Матвеева Д.С., Тимаков И.С.

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
alex-gudym@bk.ru*

В гиперспектрометрии существует определённая потребность в фильтрах, прозрачных в граничной области УФ-А – видимый свет. Дополнительным требованием, улучшающим эксплуатационные характеристики фильтра, является термическая устойчивость. Известна группа двойных хлоридов кобальта, потенциально пригодных для использования в качестве оптических фильтров данного диапазона, среди которых Cs_2CoCl_4 и Cs_3CoCl_5 , $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$. При этом ни спектральных характеристик, ни термической устойчивости, ни способов получения до недавнего времени изучено не было.

Проведены исследования фазовых равновесий в тройной системе $\text{CsCl} - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С. Определены концентрационные интервалы кристаллизации и характер растворимости для пяти соединений: CsCl , Cs_3CoCl_5 , Cs_2CoCl_4 , $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Методом изотермического упаривания впервые получены монокристаллы двойных хлоридов цезия-кобальта, размеры и качество которых позволили индентифицировать внешнюю огранку кристаллов и изучить их спектральные характеристики.

Однако, вследствие слабой температурной зависимости растворимости хлорида цезия в водных растворах их получение из водных растворов возможно только в условиях выращивания при постоянной температуре.

Соединение, которое проявляет положительную температурную зависимость растворимости является $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$. Для изучения его характеристик был проведён рост кристалла методами изотермического упаривания и управляемого снижения растворимости.

Выявлено, что спектральные характеристики $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ и Cs_3CoCl_5 , Cs_2CoCl_4 совпадают и обусловлены наличием в их структурах кобальта в тетраэдрическом хлорном окружении в виде обособленных $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -анионов.

Спектры этих кристаллов характеризуются мультиплетной полосой пропускания в интервале $\lambda = 280 \div 450$ нм. Ещё одна полоса пропускания берет свое начало на границе видимого и ИК-излучения, при ~ 750 нм.

При изучении термической устойчивости и фазовых переходов методом ДСК/ТГ и температурной оптической координатной микроскопии установлено, что $\text{Rb}_3\text{CoCl}_4\text{NO}_3$ проявляет 2 обратимых фазовых перехода и плавится без разложения при температуре выше 350 °С.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНАТА НЕОДИМА

Гуськов А. В., Гагарин П. Г.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.
a.gus@igic.ras.ru

Гафнат неодима со структурного типа пирохлора - перспективный материал для термобарьерных покрытий газотурбинных установок. Целью работы являлись измерения теплоемкости и термического расширения гафната неодима.

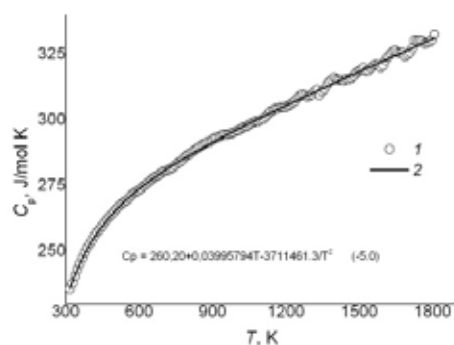


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости гафната неодима. 1- настоящая работа, 2- аппроксимирующая кривая.

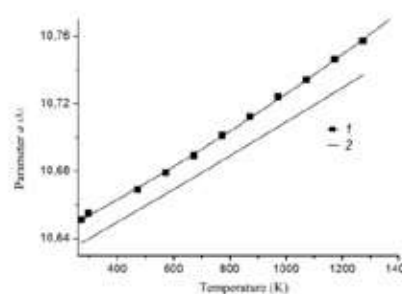


Рис. 2 Температурная зависимость термического расширения гафната неодима. 1 – настоящая работа, 2 – данные [1].

Гафнат неодима получали обратным осаждением гидроксидов с финальным отжигом при 1773 К (4 ч) для полного взаимодействия исходных компонентов и хорошей закристаллизованности образца [2]. Элементный анализ показал, что полученный образец имеет соотношение металлов Nd :Hf = 50.05:49.95. Теплоемкость (рис. 1) в интервале 310-1800 К измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Она может быть описана уравнением Майера-Келли:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 260.20 + 0.03995794 \times T - 3711461.3/T^2, R = 0.9999 \quad (1)$$

Термическое расширение изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 298-1500К, полученная зависимость имеет квадратичный характер [2]:

$$a(\text{Å}) = 10.6249 + 8.8378 \times 10^{-5} \times T + 1.2514 \times 10^{-8} \times T^2, R = 0.9998 \quad (2)$$

Полученные данные могут быть использованы для термодинамических расчетов фазовых равновесий с участием гафната неодима, определения его химической стойкости и разработки технологии синтеза и нанесения защитных покрытий.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

[1] K.V. Govindan Kutti, et al. //Maters. Res. Bull. 29 (1994) 759

[2] Guskov V.N., et al. //Ceram. Int. 45 (2019) 20733

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), ЛЕГИРОВАННЫХ Mn^{2+} , И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Гущина В.А.¹, Сон А.Г.², Козюхин С.А.²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

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

gushchina.va@phystech.edu

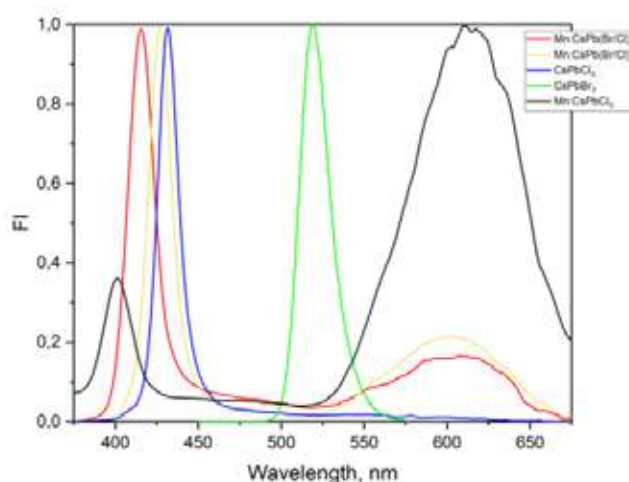


Рис. 1 Спектры эмиссии КР НЧ смешенного состава CsPb:MnX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Длина волны возбуждения 365 нм.

В настоящее время полностью неорганические коллоидные растворы (КР) наночастиц (НЧ) со структурой перовскита CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным оптическим характеристикам. Легирование перовскитных НЧ ионами переходных металлов широко изучалось для частичного замещения катиона свинца, в связи с высокой токсичностью данного химического элемента, а также получению и управлению новыми оптическими, электронными и магнитными свойствами. В данной работе были получены КР CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), легированные Mn, методом горячего впрыска и изучено его влияние на спектры люминесценции и электронного поглощения. На рис. 1 представлены спектры люминесценции полученных КР. Для составов CsPbBr_3 и CsPbCl_3 положения полосы эмиссии соответствует 520 и 431,5 нм длинам волн. При включении марганца в кристаллическую решетку НЧ CsPbX_3 наблюдается появление второй полосы эмиссии на ~ 610 нм. Для коллоидных растворов составов Mn:PbX₃ в зависимости от соотношения исходных элементов Cl:Br наблюдалось смещение основной полосы эмиссии в коротковолновую область. Так для образцов с соотношением Cl:Br равным 3,4:1 центр эмиссии соответствует 427 нм, а для 4,4:1 – 415,5 нм. Смещение основного центра эмиссии в коротковолновую область при легировании Mn также наблюдалось для состава CsPbCl_3 , для чистого CsPbCl_3 положение полосы эмиссии соответствует 431,5 нм, а для легированного Mn – 401,5 нм. Таким образом, замена катиона и анионов влияет на оптические характеристики получаемых частиц и позволяет получить новые материалы с уникальными люминесцентными свойствами. Также были проведены исследования с помощью растрового электронного микроскопа, из результатов которых было видно, что частицы полидисперсны (до 10 нм), и в основном имеют кубическую или неправильную форму.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЯДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CoCr_2S_4 - $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Денищенко А.Д.^{1,2}, Бушева Е.В.¹, Шабунина Г.Г.¹, Ефимов Н.Н.¹

¹Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

²Университет науки и технологий МИСИС

artem.denishenko@yandex.ru

Интерес к исследованию хромхалькогенидных шпинелей на основе CoCr_2S_4 связан с их уникальными магнитооптическими свойствами. CoCr_2S_4 – это ферримагнитный полупроводник с $T_C = 225\text{K}$, для которого наблюдаются гигантские магнитооптические эффекты, Керра и Фарадея [1]. Материал с такими свойствами имеет потенциал для применения в магнитооптике в качестве оптического затвора. $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ – это полупроводник, который имеет упорядоченные структурные вакансии, вследствие чего его симметрия F3m. С магнитной точки зрения $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ – является парамагнетиком в спинстекловом состоянии при температуре «замерзания» $T_f = 4.5\text{K}$ [2].

Керамические образцы твердых растворов $\text{Co}_x\text{Ga}_{(2/3-2/3x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $x = 0.1 - 0.9$ (шаг 0.1) получены методом твердофазных реакций. Проведены прецизионные исследования магнитного поведения с целью выявления магнитных фазовых переходов.

Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, и определены параметры решетки для всего ряда. В ходе изучения рентгенограмм было установлено, что ряд твердых растворов CoCr_2S_4 - $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ является квазинепрерывным. Также в рассматриваемом ряду выявлен концентрационный переход из симметрии F3m в симметрию Fdm при концентрации $x = 0.6$. В системе выявлено отрицательное отклонение от закона Vegarda.

Установлено, что системы с $x = 0.1-0.3$ имеют переход, характерный для спиновых стекол, а системы с $x = 0.4-0.9$ имеют фазовый переход парамагнетик – ферримагнетик в диапазоне температур 210-220K. Построены зависимости коэрцитивной силы и температур фазовых переходов от концентрации Co в твердых растворах, а также построена магнитная фазовая диаграмма для системы $\text{Co}_x\text{Ga}_{(2/3-2/3x)}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Таким образом на основании проделанной работы выявлена граничная концентрация Co ($x \sim 0.3$), при которой происходит резкое изменение магнитных свойств полученных образцов. Температуры обнаруженных фазовых переходов позволяют определить рабочий диапазон возможных магнитооптических устройств на основе полученного ряда твердых растворов.

[1] K. Dey, A. Indra, A. Karmakar, S. Giri. Multicaloric effect in multiferroic sulpho spinel MCr_2S_4 ($M = \text{Fe} \& \text{Co}$) – Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 498, 2019.

[2] Титов В.В., Кеслер Я.А., Гордеев И.В., Ступников В. А. Кристаллохимические свойства $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и твердых растворов на его основе – Неорганические материалы т.23, №11, с. 1799 – 1803, 1987.

ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК ГЕНЕРАТОРА КИСЛОРОДА С ЭЛЕКТРОЛИТОМ Bi_2O_3 – $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ И ЭЛЕКТРОДАМИ $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$

Дергачева П.Е., Федоров С.В., Белоусов В.В., Коновалов А.А

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

pdergacheva@imet.ac.ru

В настоящее время ведется разработка новых электрохимических генераторов кислорода (ЭГК) для эффективного получения чистого кислорода из воздуха [1, 2], которые содержат ион-проводящие электролиты и пористые электроды. Однако для успешного внедрения ЭГК на рынок чистого кислорода необходимо повысить их производительность, которая зависит от омических и поляризационных потерь. Для этого требуется разработать электролиты с более высокой ионной проводимостью по кислороду и электродные материалы с высокой электронной проводимостью и каталитической активностью по отношению к окислительно-восстановительным реакциям кислорода.

В данной работе были исследованы симметричные ячейки ЭГК, состоящие из твердо-расплавного электролита Bi_2O_3 – $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ с высокой кислород-ионной проводимостью ~ 2 См/см при 740 °С [3] и электродов $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ или $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ с высокой электронной проводимостью и каталитической активностью. С помощью импедансной спектроскопии были определены общее удельное сопротивление полученных ячеек и поляризационное сопротивление электродов при 740 °С в течение 8 часов. Показано, что ячейки с композиционными электродами $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ – $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3$ обладают низким и стабильным сопротивлением, что указывает на перспективность их дальнейшего использования в ЭГК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ 23-23-00367

[1] Wang M., Nowicki K.M., Irvine J.T.S. A novel solid oxide electrochemical oxygen pump for oxygen therapy // Journal of the Electrochemical Society. 2022. V. 169. № 6. P. 064509.

[2] Tsai J.T., Wang S.F., Hsu Y.F., Jasinski P. Effects of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ and Ag electrodes on bismuth-oxide-based low-temperature solid electrolyte oxygen generators // Ceramics International. 2022. V. 48. № 1. P. 1132.

[3] Belousov V.V., Fedorov S.V. A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells // Chemical Communications. 2017. V. 53. № 3. P. 565.

ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BaSnO_3 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ H_2S

Добровольский А.А.¹, Михайлов А.А.¹, Марикуца А.В.², Румянцева М.Н.², Приходченко П.В.¹

¹Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
andrالدobr@mail.ru

Благодаря уникальному комплексу свойств: термической и химической стабильности, устойчивости структуры в условиях нестехиометрии состава, широким возможностям для контролируемой модификации состава, структуры и свойств, материалы с перовскитной структурой являются перспективными для использования в качестве проводящего материала в резистивных газовых сенсорах. Пероксидный метод синтеза позволяет получать оксидные материалы с уникальным комплексом свойств (малый размер кристаллитов, сопоставимый с удвоенным радиусом Дебая, высокая удельная площадь поверхности), оптимальных для применения в резистивных газовых сенсорах.

В данной работе с использованием пероксидного метода получили BaSnO_3 (BSO) [1], а также BaSnO_3 , допированный лантаном (LaBSO) [2]. Материалы, полученные пероксидным методом, характеризуются большей величиной площади поверхности, меньшим размером кристаллитов, содержат меньше загрязняющих поверхность карбонатанионов. Для них получены большие величины сенсорного сигнала в широком интервале температур в сухом воздухе, а также при повышенной влажности по сравнению с BaSnO_3 , полученным гидротермальным методом (BSOHT). Механизм повышенной чувствительности материалов, полученных пероксидным методом, к H_2S предполагает окисление до сульфатанионов наряду с образованием SO_2 . Данная работа является первым примером применения полученных пероксидным методом перовскитных материалов в газовых сенсорах.

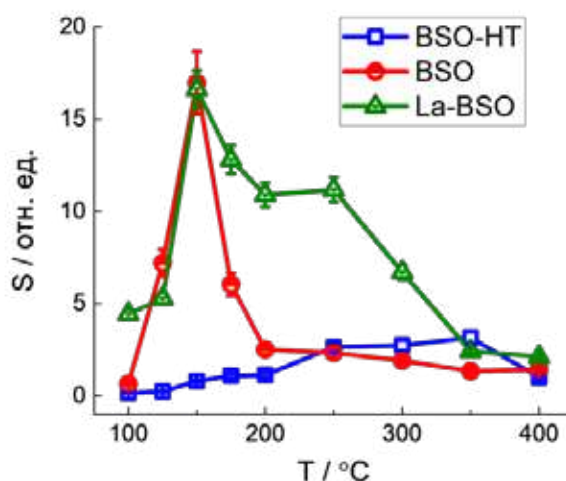


Рис. 1. Температурная зависимость сенсорного сигнала к 1 ppm H_2S

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского национального фонда РФФ 21-73-00224

[1] Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Shames A.I., Ilyukhin A.B., Churakov A.V., Grishanov D.A., Mel'nik E.A., Tripol'skaya T.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. Identification of barium hydroxo-hydroperoxostannate precursor for low-temperature formation of perovskite barium stannate. Inorg. Chem. 2020. v. 59 p. 18358–18365.

[2] Shin S.S., Yeom E.J., Yang W.S., Hur S., Kim M.G., Im J., Seo J., Noh J.H., Il Seok S. Colloidally prepared La-doped BaSnO_3 electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. Science. 2017. v. 356 p. 167–171.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И ЕГО ПЕРСПЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Дороница М.С.

*Центр коллективного пользования физическими методами исследований веществ
и материалов ИОНХ РАН
ms.semenova@gmail.com*

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) - аналитический метод, широко применяемый для контроля качества и безопасности пищевой и фармацевтической продукции, воды и почвы, нефти и нефтепродуктов, биологических объектов и др. Метод позволяет определять широкий круг химических элементов при их содержаниях в диапазоне 10^{-1} - 10^{-5} % масс. Однако на протяжении многих лет это был последовательный, моноэлементный метод. В последнее десятилетие, благодаря разработке спектрометров с источником непрерывного спектра вместо одноэлементных ламп полого катода, ААС приобрела новые инструментальные возможности, стала более конкурентоспособной по сравнению с методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в части универсальности, многоэлементности, чувствительности, появились новые аналитические задачи для фундаментальных и прикладных научных исследований.

Опыт внедрения атомно-абсорбционной спектрометрии с источником непрерывного спектра (ААС-ИНС) показывает, что ряд преимуществ этой модификации метода, таких как возможность одновременной регистрации сигнала атомного поглощения и фона, улучшение соотношения сигнал/шум и снижение пределов обнаружения (ПО), возможность чувствительного определения следов элементов в сложных матрицах, возможность одновременного определения элементов позволяет значительно расширить области его применения. В докладе приведены результаты исследований по оценке аналитических возможностей атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра российского производства применительно к материалам на основе редких и цветных металлов. Изучены температурно-временные условия анализа, способы построения градуировочных характеристик с применением коэффициента линеаризации, возможности учета спектральных помех с помощью программного обеспечения. Проведены выбор аналитических линий, а также оценка влияния различных модификаторов на сигнал поглощения определяемых элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Государственного задания ИОНХ РАН

[1] Еськина В.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Филатова Д.Г. Актуальные области применения атомно-абсорбционной спектрометрии с источником непрерывного спектра. Известия Академии наук. Серия химическая, 2020, №1, с. 1-16.

[2] Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа. Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА НИКЕЛЯ

**Дудорова Д.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹,
Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
dudorowa.darya@yandex.ru

На сегодняшний день в связи с неуклонно растущей потребностью в «зелёной» электроэнергии наблюдается повышенный интерес к разработке технологий и устройств альтернативной энергетики, в частности, электрохимическим генераторам (твердооксидным топливным элементам – ТОТЭ) и накопителям (суперконденсаторам) энергии. С целью достижения максимальной производительности и надежности данных устройств большое внимание уделяется поиску наиболее эффективных электродных материалов и установлению корреляции между их микроструктурными и функциональными характеристиками. Особый интерес в данном случае представляют иерархически организованные наноматериалы, использование которых, как правило, приводит к улучшению электрофизических характеристик ТОТЭ и суперконденсаторов. Одним из наиболее удобных методов получения самоорганизованных наноматериалов является гидротермальный метод, позволяющий в зависимости от условий синтеза формировать частицы твёрдой фазы различной формы и дисперсности [1, 2]. Среди популярных электродных материалов для устройств альтернативной энергетики можно выделить оксид никеля, представляющий собой полупроводник *p*-типа, характеризующийся высокой электропроводностью, а также высокой каталитической активностью. Целью данной работы являлось изучение процесса гидротермального синтеза оксида никеля в присутствии триэтанолamina, установление зависимостей между концентрацией реагентов, особенностями кристаллической структуры, фазовым составом и микроструктурой промежуточных и целевых продуктов, а также разработка подхода к микроэкструзионной печати плёнок состава NiO–SDC, перспективных в качестве анодных функциональных слоёв. Синтез проводился путём гидротермальной обработки водных растворов с различными концентрационными соотношениями хлорида никеля и триэтанолamina при 200°C (1 ч). Термическое поведение полупродуктов было изучено с помощью синхронного термического анализа, а особенности кристаллической структуры полупродуктов и целевых оксидов исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Микроэкструзионная печать применялась при формировании анодных плёнок с использованием полученных порошков в качестве компонентов функциональных чернил.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1749.2022.1.3.

[1] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Synthesis of $((\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2})@\text{NiO}$ Core-Shell Type Nanostructures and Microextrusion Printing of a Composite Anode Based on Them // *Materials*. 2022. Vol. 15. 8918,

[2] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Triethanolamine-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Organized Nickel Oxide Particles // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. № 5 (67). P. 622–627

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК, ОБРАЗОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Евдокимова А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук, г. Иваново
anastasia.eudokimova@mail.ru*

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ), полученная в результате кислотного гидролиза целлюлозных волокон, была реализована как новый класс наноматериалов. По сравнению с целлюлозными волокнами обладает многими преимуществами, такими как нано размер, высокая удельная прочность и модуль упругости, большая площадь поверхности, уникальные оптические свойства и т.д.

Поливиниловый спирт - это материал с превосходными физическими свойствами; это мультигидроксильный полимер с хорошей гибкостью, химической стабильностью, адгезией, биосовместимостью, хорошей пленкообразующей способностью и способностью к биологическому разложению. В настоящее время он широко используется в функциональных мембранных материалах. Между тем, ПВС обладает хорошей растворимостью и сильной полярностью в воде, его смешивают с НКЦ для получения наномембранных материалов.

Поливиниловый спирт (ПВС) относится к числу полимеров, которые взаимодействуют с наноцеллюлозой, и является гидрофильным полимером, который образует водородные связи с наноцеллюлозой. Она изучалась в качестве полимерной матрицы при изготовлении нанокомпозитных пленок.

В данной работе успешно развиты подходы по получению гибридных органо-неорганических наноматериалов с применением наноцеллюлозы/поливинилового спирта в качестве биополимерной основы и наночастиц оксидов металлов, а также их комбинаций, для создания терапевтических пленок. Разработаны низкотемпературные растворные методики получения полифункциональных гибридных органо-неорганических нанокомпозитов в виде пленочных структур на основе водных суспензий наноразмерной целлюлозы и поливинилового спирта и гидрозолей таких наночастиц оксидов металлов, как оксид меди (I), оксид железа и оксид меди (II), а также их комбинаций. Впервые предложен простой, экологически безопасный, быстрый подход для получения наночастиц оксида меди, на первой стадии включающий получение наночастиц оксида меди с помощью микроволново-ассистируемого полиольного синтеза с применением глицерина в качестве восстановителя и в присутствии поливинилпирролидона.

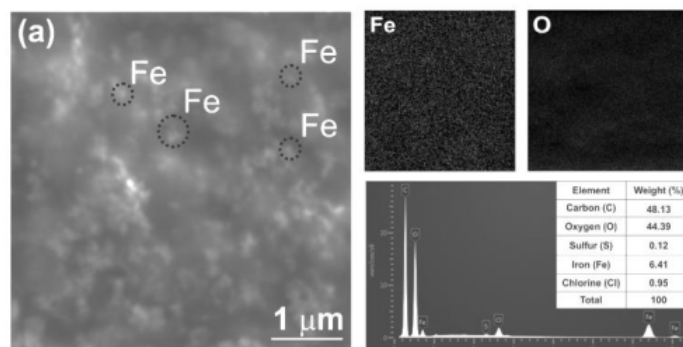


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) поверхности (а) гибридного нанокомпозита (CNC/PVA/Fe₃O₄) вместе с энергодисперсионным анализом (ЭДС) и элементными картами распределения Fe и O.

НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНИЯ: ИЗ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В ЛИТИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Евщик Е.Ю.¹, Шиховцева А.В.¹, Колмаков В.Г.¹, Кислов Д.А.¹, Берестенко В.И.¹, Левченко А.В.¹, Добровольский Ю.А.².

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

²Центр водородных технологий АФК „Система“, Москва, Россия
liza@icp.ac.ru

Одним из самых распространённых материалов отрицательных электродов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является графит, теоретическая ёмкость которого составляет 372 мАч/г. С целью повышения удельной ёмкости электрода можно использовать в качестве активного вещества или добавки кремний (теоретическая ёмкость 4200 мАч/г). Однако при внедрении лития в кремний происходит разрушение материала и потеря работоспособности электрода. В настоящее время по всему миру ведутся исследования новых материалов отрицательных электродов, содержащих кремний, и обеспечивающих стабильное циклирование электродов на основе Si. В нашей работе для решения этой проблемы предлагается использование частиц кремния сферической формы размером около 40 нм, покрытого оболочкой SiO_x. Данный размер и структура способны стабилизировать процессы внедрения лития в кремний. Для получения наночастиц использовали метод плазмохимического синтеза.

На основе полученных образцов Si@SiO_x были изготовлены и протестированы отрицательные электроды в макете литий-ионных аккумуляторов типа Coin 2032. Было исследовано влияние типа полимерного связующего и показано, что альгинат натрия способен стабилизировать циклирование электродов на основе Si@SiO_x даже при повышенных скоростях циклирования. Ёмкость таких образцов составила 900 мАч/г при скорости 1С.

Также были получены образцы с использованием сшитых полимерных связующих (системы КМЦ-ПАК и ПВС-ПАК). Образец на основе КМЦ-ПАК продемонстрировал более стабильную работу при увеличении скорости циклирования по сравнению с системой ПВС-ПАК, теряющей 77% ёмкости: для ПВС-ПАК разрядная ёмкость составляет 1025 мАч/г на 3 цикле и 340 мАч/г на 23 цикле. В то время как для образца с КМЦ-ПАК разрядная ёмкость на 3 цикле составляет 1080 мАч/г, и 830 мАч/г на 23 цикле.

С целью стабилизации циклирования были предприняты попытки получить электроды на основе композита Si@SiO_x с восстановленным оксидом графена. Была исследована нижняя граница литирования электродов данного типа и определено, что максимальная ёмкость достижима при циклировании в интервале потенциалов от 50 до 2000 мВ. Ёмкость полученных образцов составляет 1100 мАч/г на 100 цикле заряда-разряда.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ В УСЛОВИЯХ МЕТОДОВ «МЯГКОЙ» ХИМИИ

Еникеева М.О.^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
odin2tri45678@gmail.com

Материалы на основе ортофосфатов РЗЭ обладают высокой температурой плавления ($\approx 1700\text{-}2000^\circ\text{C}$) [1], высокой изоморфной смесимостью, устойчивостью к агрессивным и водным средам, радиационным повреждениям. Известно, что ортофосфаты РЗЭ кристаллизуются в четырех типах структур: рабдофан, черчит, монацит и ксенотим, что часто связывают с различными значениями ионных радиусов РЗЭ. Однако существуют неопределенности, требующие подробного исследования процесса формирования как индивидуальных соединений, так и их твердых растворов в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$. В ряде исследований в указанной системе отмечена тенденция к образованию мезопористых частиц со структурой рабдофана и ксенотима [2,3]. Данная работа направлена на изучение фазообразования и особенностей строения наночастиц, полученных методами осаждения и гидротермальной обработки в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Синтез нанокристаллических порошков проводили в несколько этапов: на первом образцы получали методом осаждения при постоянном перемешивании в течение 15 минут при $\text{pH}=1$, далее проводили гидротермальную обработку осадка при $T=230^\circ\text{C}$ и продолжительностью изотермической выдержки 2 часа.

В работе приводятся результаты исследования нанокристаллических образцов в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, синхронного термического анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, гелиевой пикнометрии. Приведены особенности формирования наночастиц со структурой рабдофана и их термического поведения. Обнаружено, что температура разложения нанокристаллов $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4\cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана составляет около 900°C (и является близкой к таковой для $\text{YPO}_4\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана [4]). Предложен возможный механизм формирования наночастиц $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4\cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ с внутренними полостями на основе когерентно-аккомодационного срастания нанокластеров [5].

Автор выражает благодарность О.В. Проскуриной и В.В. Гусарову за помощь в интерпретации полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-13-00260).

[1] Галахов Ф.Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Часть 2. – Л.: Наука, 1987.

[2] Ryabochkina P.A., Khrushchalina S.A. et al. JETPL, 2016, V.103, P.743–751.

[3] Rodriguez-Liviano S., Aparicio F.J. et al. Cryst. Growth Des, 2012, V.12, P.635–645.

[4] Hikichi Y., Sasaki T., Murayama K. et al. J. Am. Ceram. Soc., 1989, V.72, P.1073–1076.

[5] Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. J. Solid State Chem, 2023, V.319(3), 123829.

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ GAGG:Ce ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Ермакова Л.В., Дубов В.В., Кузнецова Д. Е., Соколов П. С.

НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

ermakova.lydia@gmail.com

Гадолиний-алюминий-галлиевый гранат ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, GAGG), допированный ионами Ce^{3+} [1], в форме монокристалла или керамики обладает высокой плотностью ($6,67 \text{ г/см}^3$), быстрой кинетикой сцинтилляции (80 нс) и высоким световыходом (46000 фот./МэВ) [2], что позволяет использовать его в качестве люминесцентного и сцинтилляционного материала для широкого спектра приложений. Существует множество способов получения порошков GAGG:Ce, что даёт возможность регулировать их свойства в зависимости от требований.

В работе применяли и сравнивали два основных способа синтеза GAGG:Ce – гомогенное осаждение (ГО) карбамидом $(NH_2)_2CO$ и обратное осаждение (ОО) гидрокарбонатом аммония NH_4HCO_3 . Порошки, полученные методом ГО, обладали частицами размером до 1,5 мкм, в то время как размер частиц после ОО был 70-250 нм (рис. 1).

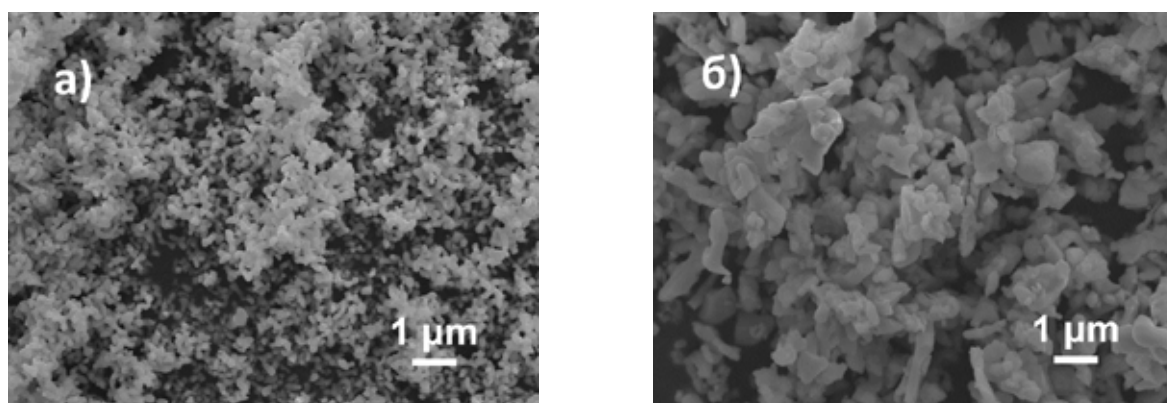


Рис. 1. Изображения СЭМ порошков, полученных методами ОО (а) и ГО (б)

Керамику на основе указанных порошков получали двумя способами – методом одноосного прессования и 3D-печатью. В первом случае керамика на основе порошков ОО обладала наибольшей плотностью (от 99%), а спекание компактов в атмосфере кислорода давало образцы с пропусканием до 45%. Во второй суспензии для печати обладали сравнительно низкой вязкостью вне зависимости от способа синтеза, однако с порошками ГО глубина их полимеризации была несколько выше [3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00172,

<https://rscf.ru/project/22-13-00172/>

[1] Kamada K. et al. Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce Doped $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Single Crystals // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2012. V. 59. P. 2112-2115.

[2] Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2016.

[3] Ermakova L.V. et al. Influence of Luminescent Properties of Powders on the Fabrication of Scintillation Ceramics by Stereolithography 3D Printing // Ceramics. 2023. V. 6. P. 43-57.

ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МРТ-СИГНАЛ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА СОСТАВА $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$

Желтова В.В., Королёв-Зелёный К.В., Мазур А.С., Семёнов В.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г.

*Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет
vic.zhelтова@yandex.ru*

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является одними из самых перспективных методов раннего выявления онкологии. Наиболее распространенными режимами получения изображений МРТ являются T1 и T2 режимы. Основным материалом для производства контрастного вещества для T2-режима являются суперпарамагнитные биосовместимые наночастицы смешанного оксида железа Fe_3O_4 . Однако они не нашли широкого применения в клинической практике, вероятно, из-за процесса окисления по поверхности, приводящего к потере функциональности. Для решения этой проблемы перспективным по нашему мнению является создание на поверхности магнитного ядра неорганических оболочек, параметры которых, как нами уже показано [1], дополнительно влияют на контрастирующую способность наночастиц в методе МРТ.

В данной работе в качестве материала для создания оболочки выступал биосовместимый оксид цинка, регулирование её параметров проводили с использованием двух разработанных синтетических процедур. Полученные образцы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ были охарактеризованы методами РФА, ИК, ПЭМ, РФЭС, АЭС, БЭТ, ТГ-ДСК и Мессбауэровской спектроскопии, магнитные свойства изучены методом вибрационной магнитометрии.

Показано, что ядро представляет собой магнетит с диаметром 12 нм, толщина оболочки варьируется от 2.1 до 2.9 нм. Согласно данным ТГ-ДСК все образцы стабильны на воздухе и устойчивы к окислению, следовательно, толщины оболочки ZnO достаточно для защиты поверхности магнетита. Совместное рассмотрение всех полученных данных и смоделированных кривых ZFC-FC позволило установить, что оболочка влияет на магнитное ядро через формирование промежуточного слоя, который, в свою очередь, определяет магнитное поведение наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$. МРТ-эксперимент *in vitro* показал, что время релаксации T2 падает с увеличением кристалличности оболочки, а значит МРТ-контраст можно контролируемо изменять путем варьирования параметров оболочки.

Исследования проведены на базе Ресурсных центров СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00220.

[1] Zheltova V.V., Vlasova A.A., Bobrysheva N.P., Abdullin I., Semenov V.G., Osmolowsky M.G., Voznesenskiy M.A., Osmolovskaya O.M. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HAp}$ core-shell nanoparticles as MRI contrast agent: Synthesis, characterization and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic properties – Applied Surface Science, 2020, 531, 147352.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ В КАЧЕСТВЕ КОНТРАСТОВ ДЛЯ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

Зоирова З.О.¹, Каримова М.О.¹, Суслова Е.В.²

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: zoirovazuhra@mail.ru*

Энергочувствительная компьютерная томография (ЭКТ) – новый неразрушающий метод 3D-визуализации живых объектов с возможной идентификацией до 6-8 элементов. Для эффективного использования ЭКТ в медицине применяют контрастирующие агенты (КА), в состав которых входят элементы с порядковыми номерами $Z = 64-83$ и энергией поглощения К-края 20-80 эВ. Сами контрасты должны иметь известные и контролируемые фармакокинетические характеристики, обладать высокой аффинностью к целевым биополимерам (при связывании их в организме). Среди известного круга таких КА описаны хелатные комплексы Ln, которые быстро выводятся из организма. Наночастицы лишены этого недостатка и в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные КА. Среди основных проблем при работе с наночастицами можно выделить их нерастворимость в воде и склонность к агрегации, что предотвращают модификацией их поверхности липидными, полимерными или SiO_2 оболочками.

Синтез сферических частиц SiO_2 заключался в каталитическом гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) спиртовым раствором аммиака [1]. Получены рентгеноаморфные частицы SiO_2 с узким распределением по размерам и с диаметром $\sim 150-200$ нм. Наночастицы $\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ получены при последовательном осаждении Gd_2O_3 и La_2O_3 из $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ПАВа Triton 100X и карбамида и последующем осаждении оболочек SiO_2 из ТЭОСа [2]. Методом РФА подтвержден состав ядра Gd_2O_3 и La_2O_3 . Методом РЭМ и ПЭМ было проведено изучение морфологии и размеров наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, диаметр которых составил $\sim 50-100$ нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ 22-15-00072

[1] W. Stober et. al. // Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range J. Coll. Interface Chem., 1968. № 26, P. 62-69

[2] Morimoto H. et. al. // X-ray imaging of newly-developed gadolinium compound/silica core-shell particles // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2011. № 3 (59). P. 650–657.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Ильина Н.О., Кинев В.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Университет «Дубна»
ilina.nad@yandex.ru

Перовскит – полупроводниковый материал для солнечных элементов, обладающий высокой подвижностью носителей зарядов, большой внутренней квантовой эффективностью, низким пределом чувствительности [1].

Перовскитные квантовые точки (ПКТ) были предложены для настройки светового излучения в узком диапазоне. ПКТ обладают улучшенными оптоэлектронными свойствами. КТ перовскита характеризуются яркой и узкой фотолюминесценцией, превышающей 90%, и обеспечивают перестраиваемый спектральный диапазон. ПКТ изготавливаются в растворе при комнатной температуре, а также их можно комбинировать с другими функциональными материалами для улучшения оптоэлектронных характеристик [2].

ПКТ CsPbBr_3 были синтезированы методом осаждения лигандов [3] и имели яркое зеленое свечение со стабильностью, свыше 2 месяцев. Для данных ПКТ был снят спектр фотолюминесценции (ФЛ) (рис.1).

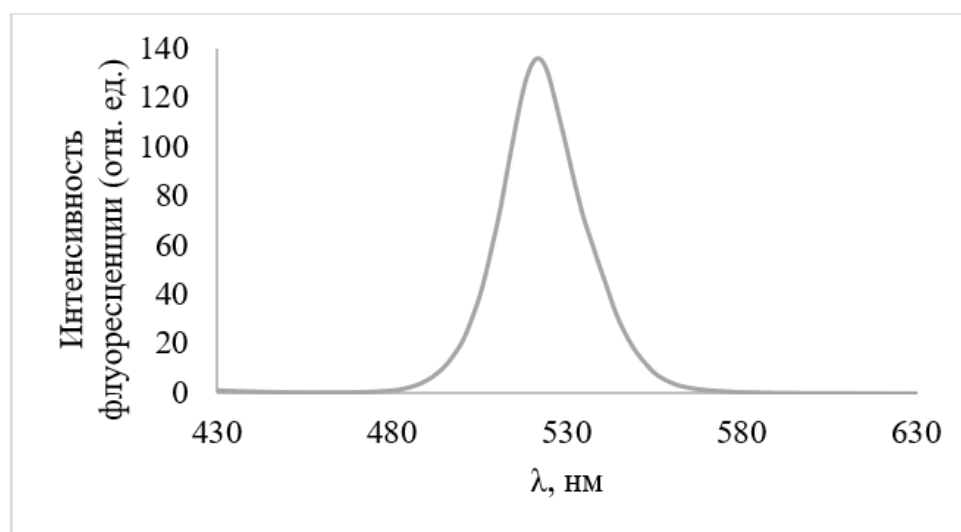


Рис. 1 Спектр люминесценции для CsPbBr_3 , длина волны возбуждения – 370 нм

[1] Di J., Chang J., Liu S. Recent progress of two-dimensional lead halide perovskite single crystals: crystal growth, physical properties, and device applications //EcoMat. – 2020. – V. 2. – №. 3. – P. 12036.

[2] Brandt R. E. et al. Searching for «defect-tolerant» photovoltaic materials: combined theoretical and experimental screening // Chemistry of Materials. – 2017. – V. 29. – №. 11. – P. 4667-4674.

[3] Huang H. et al. Emulsion synthesis of size-tunable $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dots: an alternative route toward efficient light-emitting diodes //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – №. 51. – P. 28128-28133

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ

Каймонов М.Р.¹, Сафронова Т.В.¹, Тихомирова И.Н.², Шаталова Т.Б.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
Москва, Россия
M.R.Kaimonov@yandex.ru*

Развитие отечественной отрасли функциональных материалов медицинского назначения является передовым направлением. Многие коммерческие биоматериалы, предназначенные для лечения дефектов костной ткани, основываются на широко известных кальцийфосфатных материалах, таких как гидроксипатит и трикальцийфосфат, а также композитах на их основе. Тем не менее, для более успешной реализации регенеративного метода лечения костных дефектов, фазовый состав кальцийфосфатных материалов следует дополнить фазами, обладающими большим остеоиндуктивным потенциалом. Водные растворы силиката натрия (ВРСН) с общей формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$, где n – число молекул SiO_2 , приходящихся на одну молекулу оксида натрия, являются типичным представителем щелочных силикатных связей. Системы ВРСН-кальцийфосфатный наполнитель могут быть рассмотрены в качестве нового альтернативного направления получения керамических материалов медицинского назначения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, в которых ВРСН будет выступать в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы.

В работе были получены керамические материалы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ на основе вяжущих суспензий, состоящих из водного раствора силиката натрия и кальцийфосфатного наполнителя (гидроксипатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). На основе вяжущих суспензий были сформированы предкерамические образцы в форме балочек размером $30 \times 10 \times 10$ мм с использованием пластического формования.

Керамические материалы, обожженные в диапазоне температур $500-1100^\circ\text{C}$, включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе.

Установлено, что увеличение температуры с 500°C до 1100°C приводит к увеличению прочности на сжатие керамических образцов с 7.2 МПа до 31.6 МПа (геометрическая плотность уменьшалась с $1,71 \text{ г/см}^3$ до $1,15 \text{ г/см}^3$) и с 31.1 МПа до 43.5 МПа (геометрическая плотность находилась в диапазоне $1,44-1,46 \text{ г/см}^3$) для составов с наполнителем ГАП и с наполнителем ТКФ соответственно, что, по всей видимости, было связано с эволюцией микроструктуры и фазового состава, формирующегося в результате протекания ряда гетерофазных реакций, которые заканчиваются при 1100°C .

Таким образом, керамика, полученная в настоящей работе на основе водного раствора силиката натрия и фосфатов кальция (ГАП, ТКФ), состоит из биосовместимых фаз, демонстрирует высокую прочность на сжатие и перспективность использования водного раствора силиката натрия в медицинском материаловедении.

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОПОРИСТЫХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Карасева А.А., Филиппов Д.В., Вашурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия

aa-karaseva@mail.ru

Металлоорганические каркасные структуры обладают жесткостью неорганических материалов и функциональной гибкостью органических. Благодаря своим свойствам они находят широкое применение в сорбции, катализе, медицине, разделении и хранении газов, а также в экологических целях [1]. В ходе настоящей работы получены изотермы адсорбции азота в порах Co-MOF и Fe-MOF на основе 2-этилимидазолат кобальта/железа, синтезированных методом прямого смешения [2]. Найдены параметры пористой структуры синтезированных материалов и определена морфология поверхностных слоёв Co-MOF и Fe-MOF (рис.1).

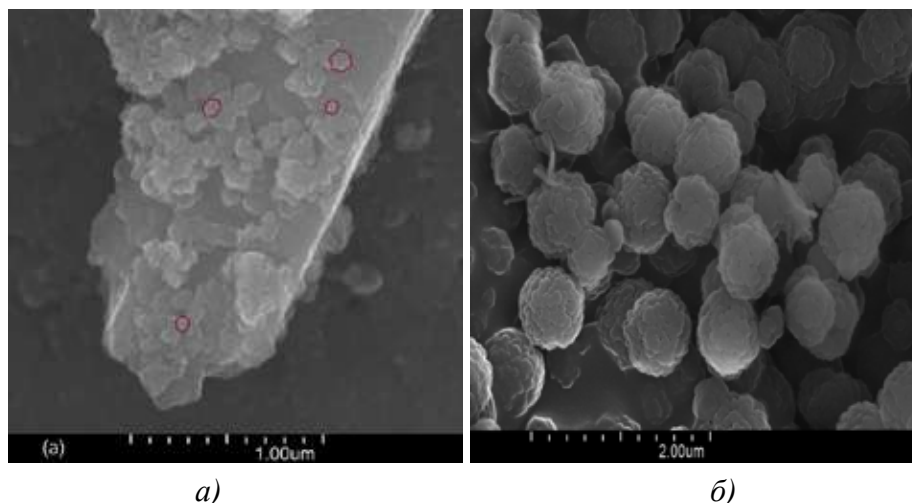


Рис. 1. СЭМ изображение MOF (а – Fe-MOF, б – Co-MOF)

Сравнительный анализ характеристик высокопористых каркасных структур показал, что частицы Fe-MOF имеют гексагональную структуру, а частицы Co-MOF – сферическую. Образцы представляют собой микрогетерогенные материалы со средним размером частиц от 0.05 до 0.1 мкм, при этом частицы агрегированы в кластеры. Площадь удельной поверхности составила 502 м²/г для Fe-MOF и 1158 м²/г для Co-MOF.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10158)

[1] Kong X.-J., Li J.-R. // An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering – Engineering, 2021.

[2] Rasheed T., Ahmad A., Bilal M., Hussain T., Rizwan K. Metal-organic frameworks based adsorbents: A review from removal perspective of various environmental contaminants from wastewater – Chemosphere, 2020.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, НАПОЛНЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Качина Е.В., Ломакин М.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кемеровский государственный университет, Россия»
kachina.e.v@mail.ru

Тенденции развития современного общества способствуют разработке все более мощных устройств накопления и хранения электрической энергии [1]. Электрохимические суперконденсаторы перспективны для этой цели из-за высокой эффективности, быстроты процесса заряд-разряда, длительного срока службы и экологической безопасности.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были модифицированы простым и воспроизводимым методом осаждения смешанных гидроксидов кобальта и никеля в соотношении 1 к 1. Так были получены содержащие 5 и 10 масс. % $\text{CoNi}(\text{OH})_2$ наноконпозиты на матричной основе МУНТ. Изучены физико-химические свойства актуальные для использования их в качестве электродных материалов суперконденсаторов.

Электроемкостные характеристики электродного материала на основе матрицы МУНТ и наноконпозитов определяли методом циклической вольтамперометрии (рис.1) с помощью прибора Parstat 4000 в потенциальном окне от -1 до 1 В при скоростях сканирования потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с.

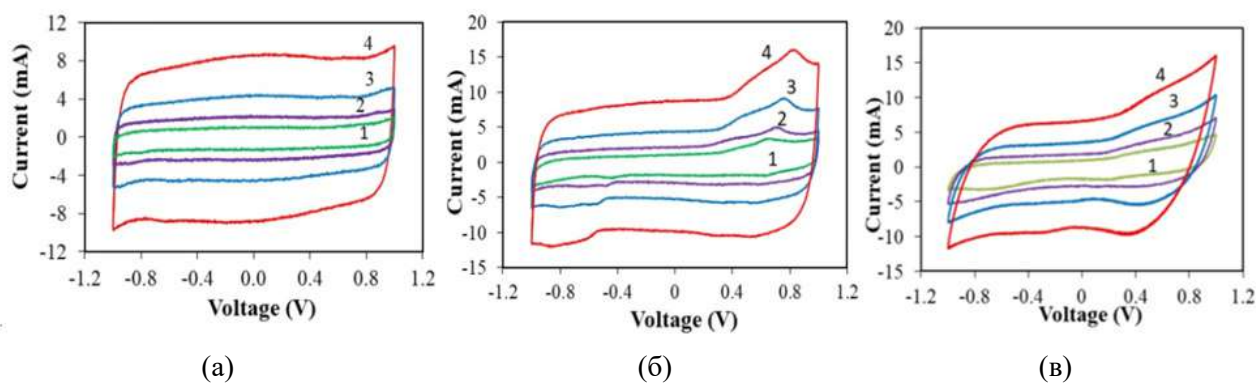


Рис. 1. – ЦВА-кривые для ячеек с электродами из МУНТ (а) и композитов $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ (5 масс. %) (б) и $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{OH})_2/\text{МУНТ}$ (10 масс. %) (в), при скоростях сканирования потенциала 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 40 мВ/с, 4 – 80 мВ/с

Поверхность МУНТ позволяет накапливать заряд в двойном электрическом слое, в том числе при высоких скоростях.

При низких скоростях повышается вклад псевдоёмкостной составляющей на наночастицах наполнителя, поверхности каналов нанотрубок и поверхности пор в агрегатах гидроксидов [2]. Достигнут эффект увеличения удельной электроемкости наноконпозитов в 1,5 раза относительно исходной матрицы МУНТ.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1)

[1] Yun S., Zhang Y., Xu Q., Liu J., Qin Y. Recent advance in new-generation integrated devices for energy harvesting and storage. – Nano Energy, 2019.

[2] Zakharov Y.A., Simenyuk G.Y., Kachina E.V. Multiwalled carbon nanotubes: matrix nanostructured composites as electrode materials for supercapacitors. – Energy Technology, 2021.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ СО СЛОЯМИ ИЗ АЭРОСИЛА С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНОАЦЕТАТАМИ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Кобрин М.Р., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Горбунов А.М., Петухова Г.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Kobrin92@ya.ru*

Матричные ионопроводящие электролиты представляют значительный интерес в науке технике и используются как мембраны в топливных элементах и электролизерах. Перспективными основами матриц являются сорбенты или пористые материалы. Определенный интерес как сорбент представляет собой аэросил. Создать такие материалы из аэросила возможно путем объединения частиц аэросила с помощью сетчатых полимеров. В данной работе в качестве полимера взяты макромолекулярные циклические аминокетаты, образующиеся по реакции ПВХ с глицином. В качестве подложки использована целлюлозная ткань, к которой данные полимеры пришиваются химически. Можно ожидать что такие материалы в виде слоев из аэросила на подложке окажутся перспективными как матричные растворители для получения твердых электролитов.

Установлено, что массовая доля полученного слоя 52%, содержание аэросила в слое 45,9%, плотность слоя 0,69 г/см³, объемная доля аэросила в слое 65%. Методами ИК-спектроскопии [1] и рентгенофазового анализа установлено, что все компоненты материала между собой и с подложкой связаны химически и слой является рентгеноаморфным (рис. 1).

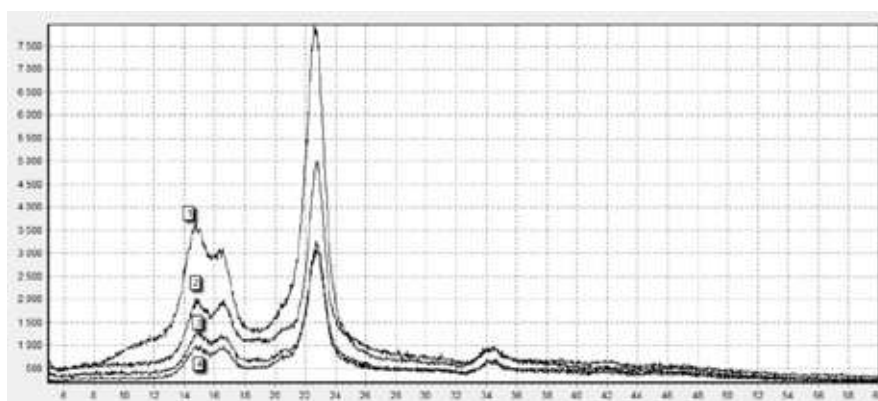


Рис. 1. РФА полученных матричных электролитов.

Методами адсорбции паров бензола установлено, что $S_{\text{БЭТ}}$ полученного материала 48 м²/г, предельный сорбционный объем 0,178 см³/г. Путем сорбции в растворах сульфата натрия и хлорида калия синтезированы матричные электролиты указанных соединений и методом вольтамперометрии изучена их ионная проводимость. Рассчитаны константы скорости движения ионов и значения напряжения начала движения ионов. Показано, что твердые электролиты являются Н⁺-проводниками [2].

[1] Матричные электролиты на основе пористых слоев аморфного диоксида кремния с привитыми аминокетатными производными ПВХ на целлюлозной ткани и акавакомплексов сульфата натрия / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 8(122). – DOI 10.23670/IRJ.2022.122.70.

[2] Твердые электролиты сольватоккомплексов сульфатов калия и натрия в пористых слоях аморфного диоксида кремния и аминокетатных производных ПВХ на волокнах целлюлозной ткани / М. Р. Кобрин, А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 10(124). – DOI 10.23670/IRJ.2022.124.41

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНОГО ОКСИДА ОЛОВА

Кожевина А.В., Красилин А.А

Лаборатория новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе

a.v.kozhevina@yandex.ru

Диоксид олова (SnO_2) активно используется в качестве анода в литий- и натрий-ионных аккумуляторах [1], а также в качестве основы для газовых сенсоров сопротивления [2]. При этом, в случае литий-ионных аккумуляторов, диоксид олова синтезируется простым и довольно дешёвым методом анодного окисления. Для использования в качестве основы для сенсора SnO_2 синтезируется методом электропрядения, поскольку это позволяет получить наиболее упорядоченную поверхность. В связи с этим, возникает интерес в получении упорядоченной поверхности SnO_2 более удобным методом анодного окисления. В частности, существенное влияние на морфологию получаемой поверхности оказывает состав электролита и предварительная обработка поверхности.

В данной работе анодное окисление проводилось в электрохимической ячейке с термостатированием, анодом служила пластина металлического олова, катодом – графитовый электрод. В качестве электролита использовались этиленгликоль с массовым содержанием дистиллированной воды 5 масс. % и NH_4F – 0.5 масс. %, а также 0.1М $(\text{COOH})_2$. Анодное окисление производилось при постоянном напряжении 1-20 В, температуре 15-25 °С в течение 10-30 мин.

Перед синтезом образцы протравливались в смеси кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:6:20 об.), также для некоторых образцов исходная оловянная фольга была подвергнута механической полировке. Кроме того, было проведено двухстадийное анодное окисление, где первичный оксидный слой стравливался смесью фтороводородной и азотной кислот, и на образовавшемся рельефе выростал второй, более упорядоченный слой нанопор.

Исследование поверхности образцов производилось на растровом электронном микроскопе (FEI Quanta 200). Выяснилось, что в случае использования электролита на основе этиленгликоля нанопор не наблюдалось и поверхность представляла собой довольно упорядоченные игольчатые кристаллы. При использовании электролита на основе щавелевой кислоты наблюдался рост нанопор. Механическая полировка и двухстадийное анодное окисление положительно повлияло на локальное упорядочение оксидного слоя. В случае двухстадийного анодного окисления наблюдалось уменьшение размеров нанопор: $D \approx 50$ нм против $D \approx 60$ нм в случае одной стадии при таких же условиях синтеза.

[1] *Haidong Bian et al.* Anodic nanoporous SnO_2 grown on Cu foils as superior binder-free Na-ion battery anodes – *Journal of Power Sources*, 2016.

[2] *Jinwei Cao et al.* Formation of Nanoporous Anodized Tin Oxide Films in Electrolyte Containing F^- and S^{2-} – *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

Козлова Л.О., Козерожец И.В.

*Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН
kozlllova167@gmail.com*

Алюминаты ЩЗЭ широко используются в различных отраслях: металлургия, оптическая, лазерная, керамическая и стекольная промышленность, основа для получения люминофоров. Алюминаты стронция и бария также служат составляющей структурной керамики в промышленных катализаторах.

Целью данной работы является разработка нового простого и эффективного подхода к синтезу высокодисперсного алюмината стронция, а также исследование влияния гидротермальной обработки на свойства конечного продукта.

Алюминат стронция (SrAl_2O_4) получают модифицированным методом Печини при сжигании концентрированного водно-углеводного раствора солей нитрата стронция и алюминия в молярном соотношении $\text{SrO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$.

Последующая термическая обработка при 900°C позволяет синтезировать агломерированный порошок алюмината стронция различного фазового состава, гидротермальная обработка которого в сверхкритическом водном флюиде при 400°C в течение 24 часов приводит к синтезу пластин алюмината стронция с толщиной менее 50 нм (рис.1).

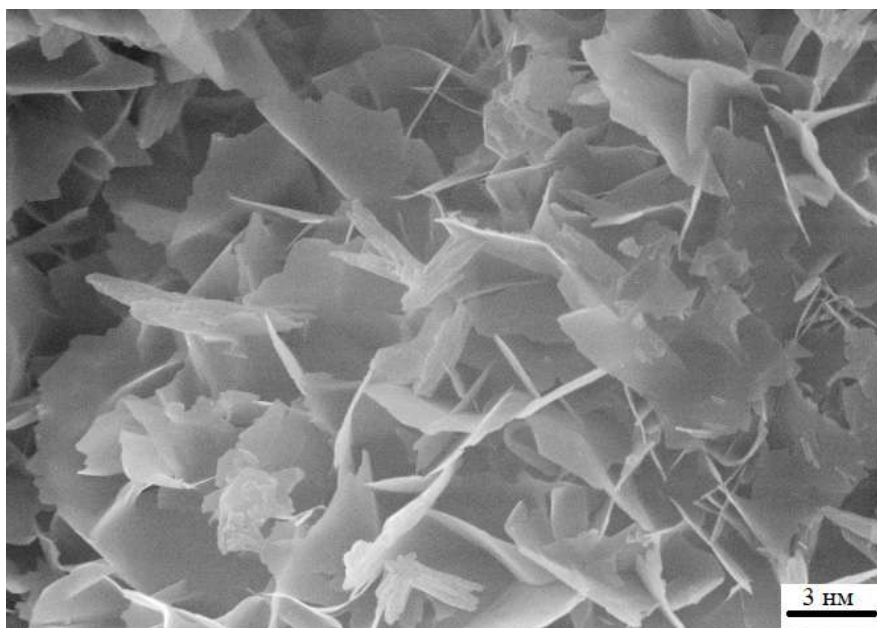


Рис. 1. СЭМ – изображение пластин SrAl_2O_4 , полученных по разработанному подходу

РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Корнакова З.Э., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Лембиков А.О., Капустина О.В., Азон С.А.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kornakova.ze@students.dvfu.ru*

Новые медицинские технологии восстановления костной ткани человека, поврежденной в результате заболеваний или травм, основаны на имплантировании вместо дефекта пористых матриц из биосовместимых материалов. Наиболее перспективными для такого применения являются материалы на основе – силиката кальция (волластонита) содержащие в своем составе катионы Ca^{2+} – строительные элементы костного материала, которые участвуют в формировании органической матрицы кости на начальных этапах ее кальцификации, выступают катализаторами процессов усвоения кальция, инициируют минерализацию.

В данной работе был исследован метод гидротермального синтеза волластонита (β – CaSiO_3). Синтез силиката кальция проводили в системе CaCl_2 – Na_2SiO_3 . Компоненты смешивали и помещали в реакторе объемом 250 мл для дальнейшей гидротермальной обработке при температурах 130, 150 и 180 °С и выдержкой 6 часов. Полученный осадок, отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и сушили при 100 °С на воздухе в течение 30 минут. После полученный высушенный порошок промывали от хлорид ионов и затем отжигали при 800 °С в течение часа.

По данным РФА установлено, что методом гидротермального синтеза обеспечивается формирование кристаллической фазы волластонита (β – CaSiO_3) вне зависимости от выбранного интервала температур 130 – 180 °С (рис. 1).

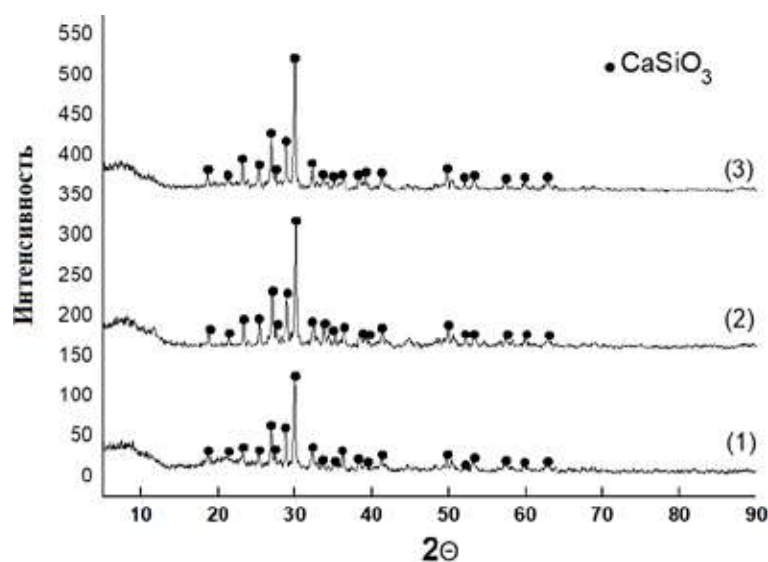


Рис. 1. Данные РФА-спектров для образцов волластонита полученных при температурах выдержки (1) – 130, (2) – 150 и (3) – 180 °С

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10107).

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ ЦЕРИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРОГРАНАТОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИКРОВОЛНОВЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ

Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
natalya.korotkova.95@mail.ru*

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является получение материалов с магнитооптическими свойствами. Среди широкого круга таких материалов, феррогранаты, легированные редкоземельными металлами, являются одними из важных кандидатов вследствие высокой прозрачности и хороших магнитооптических свойств. В рамках исследований на базе Института общей и неорганической химии РАН ведется разработка феррогранатов состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, где $x = 0.4-0.5$, а $y = 2.4-2.6$ [1]. При получении данных материалов необходим аналитический контроль на всех стадиях синтеза, включая анализ исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов. Аналитическая задача направлена на определение как основных (Y, Ce, Fe, Ga – 3–30 % масс.), так и примесных элементов (Ni, Zn, Cu, Sn, Al, Pb, Mg, Si, Cr, Mn, Cd, Se, Te, P, Ca, PЗМ – $1 \cdot 10^{-3}-1 \cdot 10^{-5}$ % масс.). Для этих целей перспективным методом является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Данный метод обладает рядом преимуществ, такими как, возможность проводить одновременное определение до 70 элементов, широким линейным диапазоном определяемых концентраций, высокой чувствительностью и точностью. Поскольку метод в основном связан с анализом растворов, то требуется разработка эффективных способов подготовки проб. Наиболее рациональным решением является использование микроволновой системы, которая обеспечивает более короткое время растворения, чем в открытой системе, снижает риск внешнего загрязнения и позволяет использовать меньшее количество кислот.

В рамках данного исследования разработан способ микроволнового разложения феррогранатов состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$. Выявлено и исследовано влияние концентрации и соотношения кислот (HCl/HNO₃), времени (15–60 минут) и температуры (150–250°C) нагрева на степень растворения. Для количественного определения основных и примесных элементов: Ni, Zn, Cu, Sn, Al, Pb, Mg, Si, Cr, Mn, Cd, Se, Te, P, Ca, PЗМ, Y, Ce, Fe и Ga методом АЭС-ИСП выявлено и исследовано влияние матричных компонентов на определяемые элементы. С целью минимизации матричного эффекта изучено влияние рабочих параметров АЭС-ИСП – мощности и скорости распылительного потока с использованием двух режимов наблюдения плазмы (аксиального и радиального). Точность методики подтверждена с помощью метода введено-найдено и анализа образцов с аттестованными значениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Ю.А. Тетерин, М.Н. Смирнова, К.И. Маслаков, А.Ю. Тетерин, М.А. Копьева, Г.Е. Никифорова, В.А. Кецо. Ионный и фазовый состав порошкообразного феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 503. С. 44-48.

ВЛИЯНИЕ Cr_2O_3 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СПЕКАНИЕ И ТОЛЩИНУ СЛОЯ ПРИ 3-Д ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Котельников Н.Л., Гольдберг М.А. Оболкина Т.О., Смирнов С.В., Баринов С.М., Комлев В.С.

*Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
n.l.kotelnikov@ya.ru*

Данная работа направлена на разработку керамических материалов нового поколения на основе оксида алюминия и диоксида циркония, реализующих высокие функциональные характеристики при 3-д печати методом цифровой обработки света. Данные материалы могут быть востребованы в качестве основного материала для производства персонализированных керамических эндопротезов костей и суставов, изготавливаемых методом 3-д печати. Для масштабной реализации перехода к персонализированной медицине необходимы исследования и разработка новых материалов, реализующих значительные прочностные свойства сопоставимые со свойствами биологических тканей организма человека. Технологии 3-д печати широко используются при производстве персонализированных медицинских изделий, однако 3-д печать керамическими материалами на данный момент не позволяет получить качественные изделия сопоставимые по своим характеристикам с изделиями получаемыми традиционными методами фрезерования из предварительно спеченных заготовок и прессования с последующим спеканием. Путем введения оксидных добавок в небольших количествах в состав керамики на основе оксида алюминия и диоксида циркония планируется повысить применимость данного материала к применению в биомедицинском направлении.

В работе изучено использование добавок, позволяющих понизить температуру спекания керамики. Для получения изделий сложной формы применена технология трехмерной печати с помощью цифровой обработки света (Digital light printing, DLP), обеспечивающая достижение высокого разрешения при изготовлении напечатанных изделий. При этом, спекание таких изделий связано со значительными сложностями, вызванными необходимостью удаления фотополимера и применения высоких температур, длительные выдержки, что может приводить в том числе к появлению значительного количества нежелательной моноклинной модификации ZrO_2 . В работе было исследовано влияние концентрации Y_2O_3 , стабилизирующего тетрагональную и кубическую модификации ZrO_2 , а также добавок оксида хрома на фазовый состав, точность передачи геометрических характеристик заданной компьютерной модели при печати и спекании керамики на основе Al_2O_3 , содержащей 20 мас.% ZrO_2 (Al_8Z_2).

Проведено исследование влияния свойств композиционных порошков - морфологии, дисперсности, состава, их возможной грануляции для контроля морфологии на седиментационную устойчивость суспензии фотополимерной смолы и керамического порошка, ее вязкость, толщину полимеризации слоя при трехмерной печати в зависимости от концентрации вводимой добавки. Проанализировано влияние оксидных добавок на спекание и свойства получаемых изделий - фазовый состав, микроструктуру и механические свойства керамики.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания 075-01176-23-00

[1] Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* - 2008 - С.94-99.

[2] T. O. Obolkina, M. A. Goldberg, V. V. Smirnova, S. V. Smirnov, D. D. Titov, A. A. Konovalov, E. A. Kudryavtsev, O. S. Antonova, S. M. Barinov, V. S. Komlev. Increasing the Sintering Rate and Strength of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 182–189

ИОНОГЕЛИ НА ОСНОВЕ Aliquat336 С ВАРЬИРУЕМОЙ SiO₂-МАТРИЦЕЙ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ЖЕЛЕЗА (III)

Котцов С.Ю., Вошкин А.А., Баранчиков А.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия, 11991
sergey12-17@yandex.ru*

Иммобилизация ионной жидкости (ИЖ) в твердые пористые матрицы позволяет упростить процесс экстракции с использованием ИЖ за счёт превращения жидкофазной экстракции в твердофазную экстракцию целевого вещества с помощью простого в отделении от реакционной среды ионогеля, а также уменьшает утечку ИЖ в исходный раствор.

В работе впервые показано влияние свойств твердой матрицы ионогеля (гидрофобности и доли матрицы в ионогеле) на эффективность и механизм экстракции железа (III) SiO₂-ионогелями на основе промышленно используемой ионной жидкости Aliquat 336 (хлорид метилтридециламмония), полученными гелеобразованием SiO₂ из прекурсоров тетраметоксисилана (ТМОС) и метилтриметоксисилана (МТМС) в присутствии постоянного количества ИЖ.

Было показано, что доля и гидрофобность матрицы ионогеля слабо влияют на эффективность экстракции Fe(III) (57-70% (0.05M FeCl₃, 3M HCl), но сильно влияют на эффективность реэкстракции железа в среде 3M H₂SO₄ (15-45%), наиболее эффективным оказался ионогель с гидрофильной матрицей (100% МТМС) и минимальной долей матрицы (20 мольн. % SiO₂/(ИЖ+SiO₂)). Затем отобранные ионогели с 20% (SiO₂/(ИЖ+SiO₂)) были подвергнуты всесторонней характеристике, подтвердившей иммобилизацию ИЖ в твердой пористой матрице SiO₂. При этом была отмечена термическая стабилизация ИЖ в ионогеле по сравнению с чистым состоянием (температуры ключевых этапов разложения повышались на 10-20°C). В процессе экстракции из среды HCl наблюдались новые формы связывания железа с ИЖ в анионный комплекс: помимо формирования Fe^{III}Cl₄⁻, наблюдались Fe^{III}Cl₇⁻, а также Fe^{II}Cl₃⁻ (восстановление Fe^{III} в Fe^{II}, по-видимому, вызвано остатками метанола, использовавшегося для получения ионогеля). Было выявлено значительное влияние гидрофобности матрицы ионогеля на кинетику извлечения и стабильность циклов экстракции/реэкстракции. Наконец, было показано, что среда 3M H₂SO₄ являлась неудачной для реэкстракции железа из ионогелей так как приводила к потере экстракционных свойств ионогелей из-за формирования в них осадка FeSO₄*H₂O. Тем не менее, экстракционные свойства ионогелей могли быть восстановлены за счет их регенерации в растворе 1.5% H₂O₂, позволяющей окислить Fe^{II} обратно в Fe^{III} и полностью удалить его из ионогеля.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОН-СЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИПОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Кубасов А.С., Турышев Е.С.

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

Кластерные анионы бора уже эффективно применяются в ионометрии при селективном определении сложных органических ионов [1]. Развитие этого направления позволило создать метод для определения липофильных аммониевые катионов, например, четвертичных аммониевые солей (ЧАС).

Однако для достижения наилучших характеристик ионных сенсоров, требуется учитывать влияние природы пластификатора, используемого в составе мембраны. Пластификатор обеспечивает подвижность мембранообразующих соединений, диэлектрические и механические свойства полимерной мембраны. При выборе пластификатора основное внимание уделялось не только липофильности, но и его диэлектрической проницаемости. Результаты, полученные при изучении влияния пластификатора на потенциометрический отклик по отношению к ЧАСам, представлены в Таблице 1. Наилучшие результаты продемонстрировали сенсоры на основе мембран ПВХ-матрицы, ароматический ДБФ ($\epsilon_r = 6,4$) и алифатический ББПА ($\epsilon_r = 5,3$).

Таблица 1. Сравнение потенциометрических функций мембран с разными пластификаторами.

п/п	Диэлектрическая проницаемость(ϵ_r)	Пластификатор	Уравнение	Диапазон линейности	Предел обнаружения (М)
1	6,4	ДБФ	$\Delta E = 56.3 \log c + 322.9$ ($R^2 = 0.9997$)	$10^{-2} - 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
2	5,3	ББПА	$\Delta E = 56.5 \log c + 349.5$ ($R^2 = 0.9999$)	$10^{-2} - 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
3	9,9	ТЭГФ	$\Delta E = 55.3 \log c + 335.1$ ($R^2 = 0.9991$)	$10^{-2} - 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$
4	21,0	о-НФОЭ	$\Delta E = 39.8 \log c + 229.7$ ($R^2 = 0.9981$)	$10^{-2} - 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$

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

[1] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Yu., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Talanta. 2022, V. 2411, № 123239.

ОБЛАСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$

Ломакин М.С.^{1,2}, Проскурина О.В.^{1,3}

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, Россия

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, Россия

³СПбГТИ(ТУ), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, Россия

lomakinmakariy@gmail.com

Среди перспективных для исследования объектов в науке о материалах следует выделить сложные оксидные фазы переменного состава со структурой пироклора. В настоящее время активно исследуются тройные пироклоры, содержащие *d*-элементы, поскольку ёмкость кристаллической структуры, состоящей из двух взаимопроникающих подрешеток - A_2O' и B_2O_6 , позволяет в заметных пределах менять качественный и количественный состав фазы [1]. Варьируя количественный состав фазы пироклора, оставаясь в пределах области её гомогенности, можно в широких пределах изменять физико-химические свойства материалов на её основе.

Показано, что в гидротермальных условиях на изотермическом разрезе 200 °С область устойчивости фазы пироклора не только вытянута вдоль линии постоянного мольного соотношения $\text{Bi/Fe} \sim 1.4$, но и имеет некоторую толщину в перпендикулярном этому соотношению направлении ($1.3 < \text{Bi/Fe мол.} < 1.6$). При изменении состава фазы пироклора в пределах ($0.40 < \text{Bi/W мол.} < 1.36$) степень заселённости позиции *A* висмутом изменяется в широком диапазоне (от ~ 0.2 до 1), чему соответствует изменение параметра элементарной ячейки от ~ 10.29 до 10.43 \AA . Другими словами, при движении в сторону обеднения состава фазы пироклора BFWO по вольфраму подрешётка A_2O' в пределе заселяется почти на 100%, в то время как в противоположном случае, она практически пустая. Кроме того, показано, что со стороны оксида висмута фаза пироклора с шириной запрещённой зоны $\sim 2.1\text{-}2.4 \text{ эВ}$ (в зависимости от состава) сосуществует с однослойной фазой Ауривиллиуса Bi_2WO_6 и с трёхслойной фазой Ауривиллиуса $\text{Bi}_3\text{FeW}_2\text{O}_{12}$ ($m=3$). Фазовый анализ образцов, состав которых обогащён по оксиду железа, показал отсутствие в них каких-либо кристаллических железосодержащих фаз, кроме фазы пироклора, что указывает на недостаточную продолжительность (72 ч) проведённой гидротермальной обработки для их кристаллизации (избыточный оксид железа остаётся в аморфной фазе).

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Гусарову за ценные замечания и советы при обсуждении результатов исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-47016)

[1] Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. 161598. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161598.

[2] Ломакин М.С., Проскурина О.В., Левин А.А. и др. // ЖНХ. 2022. Т. 67, № 6. С. 750-760. DOI: 10.31857/S0044457X22060149.

ОЦЕНКА КИСЛОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ $AFe_{12}O_{19}$ ($A=Sr, Ba$) ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ

Меркулов О.В., Рыжов Д.А.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
merkulov@ihim.uran.ru*

Один из перспективных методов получения водорода основан на расщеплении воды в процессе химического циклирования. Исследования фундаментальных свойств функциональных материалов, определяющих эффективность такого процесса, а также создание новых кислородных аккумуляторов являются актуальными задачами. В рамках работы, оксиды синтезированы и изучены их фазовые превращения в окислительно-восстановительных процессах.

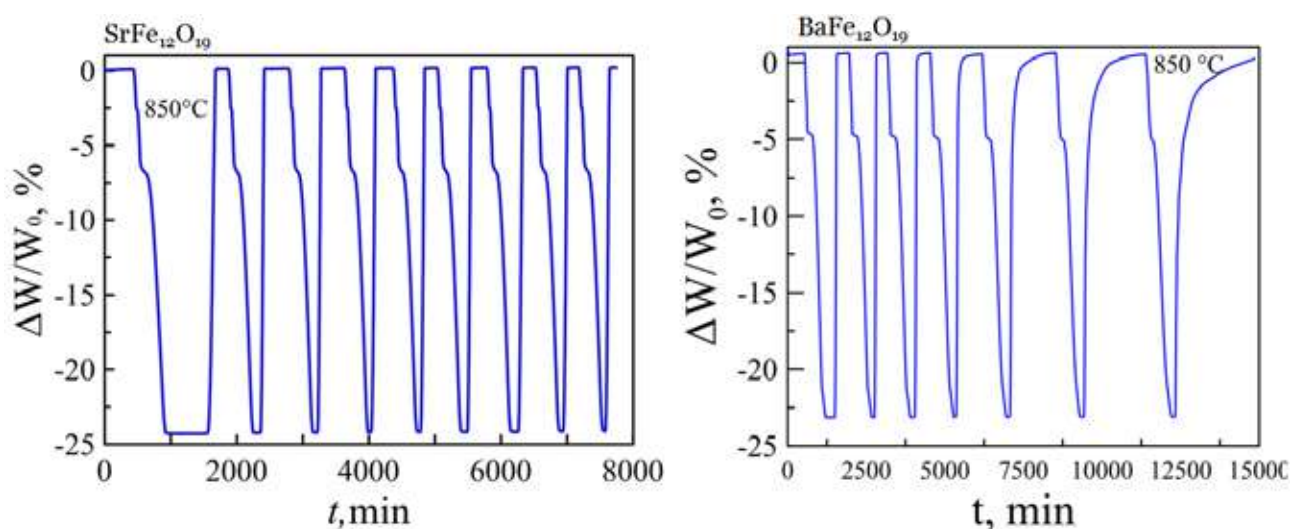


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа оксидов.

Измерения содержания кислорода в оксидах $(Sr, Ba)Fe_{12}O_{19}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в равновесной с образцом газовой фазе проводили методом кулонометрического титрования. Ступенчатый характер изотерм предполагает наличия нескольких стадий фазового распада. В случае $SrFe_{12}O_{19}$, распад протекает по схеме $SrFe_{12}O_{19} \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O \rightarrow Fe^0$, при этом на каждой стадии разложения присутствует инертная фаза на основе $Sr_4Fe_6O_{13}$. Для образца $BaFe_{12}O_{19}$, фазовое разложение протекает по более сложному пути с образованием частиц $BaFe_2O_4$ и $BaFeO_{2.5+\delta}$. Термогравиметрические исследования позволили оценить стабильность оксидов в условиях циклических испытаний, при поэтапном изменении атмосферы от воздуха до 5% газовой смеси H_2/Ar при 850 °С (рис 1.). Для полного окисления $BaFe_{12}O_{19}$ требовалось больше времени на каждый последующий цикл, что свидетельствует о деградации данного материала, что связано со спеканием частиц порошка. На протяжении 9 окислительно-восстановительных циклов изменение массы $SrFe_{12}O_{19}$ осталось постоянным, оцененная кислородная емкость составила 25%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00229

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАКСЕНОВ Ti_2CT_x И V_2CT_x НА ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Мокрушин А.С., Нагорнов И.А., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П.,
Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т.

*Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН
artyom.nano@gmail.com*

В последние годы, максены, являющиеся относительно новым классом слоистых 2D-наноматериалов, вызывают повышенный интерес со стороны специалистов, работающих в различных областях науки и техники. Благодаря своим уникальным свойствам максены используются в составе Li/Na-ионных батарей и суперконденсаторов, топливных элементах, фотокализе, а также химической газовой сенсорике

Целью данной работы было синтез и изучение с использованием in-situ Раман спектроскопии окислительной способности, а также газочувствительных хеморезистивных свойств максенов Ti_2CT_x и V_2CT_x , а также продуктов их окисления.

Для Ti_2CT_x показано, что на керамических участках подложки (Al_2O_3) начало окисления (появление мод фазы анатаза) наблюдается уже при температуре $316^\circ C$, в отличии от платины, для которой появление анатаза отмечается только при температуре $372^\circ C$. При температуре же $447^\circ C$ изначальная пленка максена полностью окисляется до TiO_2 . Установлено, что полученные плёнки демонстрируют хеморезистивные отклики при детектировании широкой группы газов при комнатной температуре (RT) и влажности RH=50%. Наибольшая чувствительность наблюдается к NH_3 . Показано, что частичное окисление максена Ti_2CT_x благоприятно влияет на газочувствительные свойства [1].

Для V_2CT_x показано, что частичное окисление максена до V_2O_5 начинается при $250^\circ C$. При RT, наноккомпозит имеет состав V_2CT_x/V_3O_7 . Установлено, что полученные плёнки V_2CT_x и V_2CT_x/V_3O_7 обладают повышенной чувствительностью при RT к NH_3 и NO_2 , соответственно. Показано, что для композиционного материала V_2CT_x/V_3O_7 характерно увеличение значения откликов на ряд аналитов (включая влажность) более чем на порядок, а также изменение механизмов их детектирования по сравнению с индивидуальным максеном V_2CT_x [2].

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 21-73-10251 (<https://rscf.ru/project/21-73-10251/>)*

[1] A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, P.Y. Gorobtsov, A.A. Averin, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, «Effect of Ti_2CT_x MXene Oxidation on Its Gas-Sensitive Properties», *Chemosensors*, 2023, Vol. 11, №13, pp. 1–18, DOI: 10.3390/chemosensors11010013;

[2] A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, A.A. Averin, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, «Chemoresistive Properties of V_2CT_x MXene and the V_2CT_x/V_3O_7 Nanocomposite Based on It», *Chemosensors*, 2023, Vol. 11, № 142, pp. 1–15. DOI: 10.3390/chemosensors11020142.

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ ПЕЧАТЬ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Мурашко А.М.¹, Филиппов Я.Ю.²

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

²НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова

amur2908@gmail.com

Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция относится к перспективным материалам для остеопластики, поскольку обладает остеокондуктивностью, хорошей биосовместимостью, биоактивностью и оптимальной скоростью биорезорбции. Одной из основных характеристик материалов, претендующих на роль имплантатов, является остеокондуктивность, которая определяется наличием макропор. В рамках исследования для создания пористого материала используется метод стереолитографической 3D печати, поскольку традиционные методы не позволяют контролировать конечную структуру получаемого каркаса.

Плотную пирофосфатную керамику изготавливали путем формования порошковой смеси в расчёте на конечный состав, содержащий $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$, с последующей термообработкой при различных температурах. Установлено, что натрийсодержащая добавка положительно влияет на эффективность процессов спекания при низких температурах, однако при температуре 1000°C, необходимой для удаления остаточного углерода в материале, ее введение приводит к неконтролируемому росту кристаллитов. Дальнейшие исследования проводились с составом, не содержащим $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$, для которого наилучшие прочностные характеристики и плотности были получены при температуре 1000°C (прочность при сжатии – 154 ± 17 МПа, модуль Юнга – 8.5 ± 2.0 ГПа при плотности до 95%). В работе изучено влияние морфологии и состава порошковых прекурсоров на процессы спекания при данной температуре.

РН водного раствора в контакте с изготовленной пирофосфатной керамикой составляет от 6 до 6.2, что является приемлемым для биомедицинского применения материала. По результатам испытаний *in-vitro* все предложенные керамические материалы являются биосовместимыми, биоактивными и не оказывают токсического воздействия на клетки, помимо этого, на поверхности керамики наблюдается адгезия и распластывание клеток.

Макропористую керамику (структуры Кельвина с заданной пористостью 70%) изготавливали методом стереолитографии с последующей термообработкой, в ходе которой происходит удаление полимерной составляющей материала и спекание керамики. Режим термообработки выбирали в соответствии с дифференциальной кривой термического анализа, с целью предотвратить растрескивание при разложении полимера. Полученная макропористая керамика имеет прочность при сжатии до 5 МПа, что достаточно для проведения хирургических операций. При этом заданная макропористость структур сохраняется после термообработки. Установлено, что плотность и прочность изготавливаемой пирофосфатной керамики увеличивается по мере повышения степени заполнения суспензии порошком.

ВЛИЯНИЕ НА ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ZnO ДОПИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫМ МАКСЕНОМ $Ti_2C_nT_x$

**Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л.,
Кузнецов Н.Т.**

*Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН
il.nagornov.chem@gmail.com*

В настоящее время оксид цинка получил широкое распространение среди полупроводниковых оксидов, которые применяются для детектирования газообразных аналитов в составе хеморезистивных сенсоров, незначительно уступая только SnO_2 [1]. Однако для MOS-сенсоров на основе ZnO существует несколько проблем, среди которых высокая температура детектирования, что приводит к увеличению энергопотребления датчика. Данную проблему предлагается решить путем создания нанокompозитов с двумерными наноматериалами, в том числе максенами с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$ (где М – ранний переходный металл: Ti, V и др.; X – C/N, а Т – поверхностные функциональные группы: –F, –ОН, –О и др.) [2], поскольку для последних характерно проявление газочувствительных свойств уже при комнатной температуре.

Целью данной работы является разработка методов синтеза нанокompозитов состава ZnO/ $Ti_2C_nT_x$ (1-5 мол.%) и изучение сенсорных характеристик полученных рецепторных материалов.

Для достижения поставленной цели синтезирован аккордеоноподобный максен $Ti_2C_nT_y$ путем избирательного химического травления слоев алюминия в МАХ-фазе Ti_2AlC в растворе NaF в HCl. Синтез нанокompозита осуществляли путём термической обработки раствора прекурсора гидрата ацетилацетоната цинка $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в *n*-бутаноле в присутствии дисперсии порошка $Ti_2C_nT_y$ при 165°C в течение 6 ч. Полученные нанокompозиты использованы для микроэкструзионной печати газочувствительных плёнок на специальных Al_2O_3/Pt датчиках. Синтезированные порошки и покрытия охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа (РФА, РЭМ, ПЭМ, Раман-спектроскопия); изучены основные сенсорные характеристики по отношению к наиболее практически важным газам-аналитам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10251
(<https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>)*

Исследования микроструктуры образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

[1] Jeong, S.Y., et al. Rational Design of Semiconductor-Based Chemiresistors and Their Libraries for Next-Generation Artificial Olfaction. *Adv. Mater.* **2020**, 2002075, 1–47, doi:10.1002/adma.202002075.

[2] Naguib M, et al. M.W. Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano* 2012, 6, 1322–1331, doi:10.1021/nn204153h.

ПРОЗРАЧНЫЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЙ СИТАЛЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ОПТИКЕ И ФОТОНИКЕ

Наумов А.С., Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

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

naumov.a.s@muctr.ru

Важнейшими узлами современных авиационных и космических летательных аппаратов являются системы навигации, надежность работы которых обеспечивают конструкционные материалы на основе кварца и алюмосиликатов лития, способные сохранять необходимый уровень оптических и термомеханических характеристик в условиях сверхвысоких нагрузок. В связи с этим, ввиду возможности получения прозрачного материала со значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близким к нулю, растет интерес к ситаллообразующей системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Достижение столь низких значений ТКЛР связано с выделением в объеме литиевоалюмосиликатной (ЛАС) матрицы β -эвкриптитоподобных твердых растворов, имеющих отрицательные значения ТКЛР. Методика синтеза ситаллов данной системы совершенствовалась более полувека, что позволило наладить серийный выпуск крупногабаритных изделий с допуском отклонения ТКЛР в диапазоне $\pm 7 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ [1].

Ранее нами была установлена область составов, в которых возможно получение прозрачных ситаллов с низкими значениями ТКЛР [2]. Однако оказалось, получение габаритных образцов сопровождается растрескиванием стекла при термообработке в области температур роста кристаллов. Микронапряжения, возникающие в процессе ситаллизации стекол, являются результатом различия ТКЛР кристаллической фазы и остаточной стеклофазы ($-90 \cdot 10^{-7}$ и $+60 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$ соответственно) и достигают значений, соизмеримых с прочностью материала. Эта особенность обуславливает необходимость проведения работ, направленных на получение однородных образцов ЛАС стекла и определение температур нуклеации и роста кристаллов, что и являлось целью настоящего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» №ВИГ-2022-090

[1] Venkateswaran C. et al. Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass-Ceramics: a Review of Recent Progress // Int. Mater. Rev. 2022. V. 67. №. 6. P. 620–657.

[2] Сигаев В.Н. и др. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений // Стекло и керамика. 2019. № 12. С. 11–16.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ОТЖИГА ТОНКИХ ПЛЁНОК Pt₈₁Rh₁₉/ZrO₂ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Плешаков Г. А.¹, Калинин И. А.^{1,2}, Росляков И. В.^{1,3}, Напольский К. С.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ, Москва, Россия

²Химический факультет МГУ, Москва, Россия

³ИОНХ РАН, Москва, Россия

georgij.pleshakov.03@mail.ru

Планарные полупроводниковые и термokatалитические сенсоры горючих газов в наше время имеют огромное значение. Важной частью таких сенсоров является тонкоплёночный нагревательный элемент, материалом которого служит платина. Однако тонкие плёнки платины деградируют в рабочем диапазоне температур (400-600°C) в результате рекристаллизации. Избежать деградацию плёнок можно, легируя платину тугоплавкими металлами (Rh, Ir) и добавляя в плёнку тугоплавкие оксиды (ZrO₂, HfO₂). Необходимой стадией формирования микронагревателей на основе таких плёнок является проведение их предварительного рекристаллизационного отжига при температурах, значительно превышающих рабочие. Таким образом, целью данной работы является разработка программы отжига плёнок Pt₈₁Rh₁₉/ZrO₂ для получения микронагревателей, стабильных при высоких температурах.

В качестве подложек для тонких плёнок использовали пористый анодный оксид алюминия (АОА) толщиной 30 мкм, полученные анодированием алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 100 В и температуре 1±1 °С. Далее на АОА методом магнетронного напыления при рабочем давлении Ar ~10⁻² мбар послойно наносили сплав Pt₈₁Rh₁₉ и Zr. Для получения плёнок (Pt₈₁Rh₁₉)₇₅Zr₂₅ поочередно наносили Zr и сплав Pt₈₁Rh₁₉ в отношении 7:13. Общая толщина плёнок составила 200 нм, что соответствует 10 слоям каждого из используемых материалов в обоих случаях.

Одностадийный отжиг (12 часов при 800 °С, скорость нагрева 2 °С/мин) приводит к формированию сплошной мелкокристаллической плёнки, на поверхности которой формируются крупные кристаллиты, обогащённые по платине. Средний размер кристаллитов составил 123 ± 56 нм. Использование двухстадийного отжига (4 часа при 450 °С, затем 12 часов при 900 °С, скорость нагрева 2 °С/мин) приводит к образованию более однородной структуры. Кристаллиты материала плёнки имеют столбчатую структуру, высота кристаллитов совпадает с толщиной плёнки (200 нм), а средний диаметр поперечного сечения составляет 60 ± 27 нм. По данным РФА, в ходе отжига образуется только тетрагональный ZrO₂, что свидетельствует о наличии в плёнке механических напряжений. Для сплава Pt₈₁Rh₁₉ наблюдается формирование выраженной текстуры в направлении <111>. При одностадийном отжиге с быстрым нагревом (12 часов при 800 °С, образец вносится в разогретую печь) также образуется сплошная плёнка со столбчатыми кристаллитами. Высота кристаллитов совпадает с толщиной плёнки (200 нм), а средний диаметр поперечного сечения составляет 131 ± 32 нм. По данным РФА при указанных условиях отжига стабилизируется тетрагональная модификация ZrO₂. Текстура сплава Pt₈₁Rh₁₉ в данном случае оказалась более выраженной, чем при двухстадийном отжиге.

Таким образом, двухстадийный отжиг позволяет добиться наилучших результатов с точки зрения морфологии плёнки, так как окисление циркония происходит при меньших температурах, чем рекристаллизация платины. Таким образом, образовавшиеся на первой стадии нагрева частицы ZrO₂ располагаются по границам зёрен платины и сдерживают её рекристаллизацию.

Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения

Химического факультета МГУ

5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21,23-ДИТИАПОРФИРИН: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ СЕНСОР НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ

Плотникова А.О.¹, Пуховская С.Г.¹, Иванова Ю.Б.², Кузьмин И.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
forwime19@gmail.com

Многообразие полезных свойств порфиринов и их аналогов связано с особенностями их молекулярной структуры. Успешное решение задач фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации методов синтеза порфиринов и возможности химической модификации [1-3]. Введение в реакционный центр порфиринового макроцикла различных донорных атомов оказывает большое влияние на электронную структуру, тем самым изменяет физические и химические свойства соединения при сохранении ароматического характера соединения в целом. В настоящей работе представлены результаты исследования строения, спектральных, кислотно-основных анион-рецепторных свойств 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-дитиапорфирина (S_2PP) и 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиапорфирина (SPP) (рис. 1).

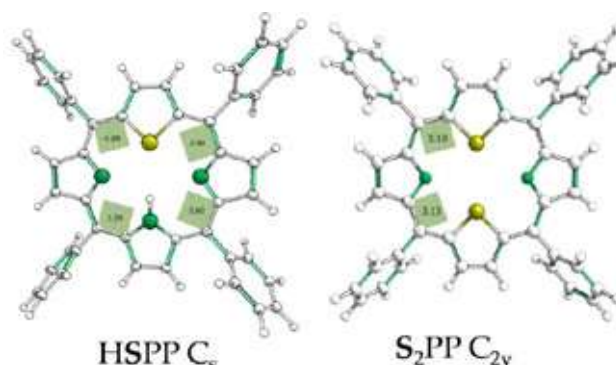


Рис. 1. Структура соединений, рассчитанная методом B3LYP/cc в рамках теории функционала плотности TD-DFT

Экспериментальные данные спектрофотометрического титрования в системе ацетонитрил-хлорная кислота показали наличие в ЭСП двух семейств спектральных кривых и образование дикатионных форм гетеропорфиринов. Количественные величины суммарных констант основной ионизации протонированных форм были вычислены по уравнению

$$pK_b = -\lg K_b = pH - \lg Ind$$

Кроме того, было показано, что $H_2S_2PP^{2+}$ проявляет способность координировать два аниона ClO_4^- , в отличие от катиона H_3SPP^{2+} . Аналогичные исследования, выполненные в системе трифторуксусная кислота – хлороформ подтвердили анион-рецепторную способность $H_2S_2PP^{2+}$. Это открывает потенциальные возможности создания жидкофазных сенсорных материалов на основе гетерозамещенных аналогов порфиринов.

1. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под ред. О. И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
2. I. Gupta, M. Ravikanth. Recent developments in heteroporphyrins and their analogues. Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 468–518.
3. S. G. Pukhovskaya, · Yu. B. Ivanova, · M. I. Razumov, A. O. Plotnikova, D. A. Shelekhova, · A. S. Vashurin, · S. A. Syrbu. // J Incl Phenom Macrocycl Chem. 2020.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ АНТИМОНАТОВ ЛАНТАНА И ВИСМУТА

Плукчи К.Р.^{1,2}, Голодухина С.В.², Эллерт О.Г.², Либерман Е.Ю.³, Егорышева А.В.²

¹Факультат наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория Синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

me@avopytal.ru

Известно, что антимонаты $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$) со структурой розиаита и $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Tb}$) со структурой пирохлора проявляют высокие каталитические свойства в реакции окисления СО, чему способствуют окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ на их поверхности. Каталитические свойства антимонатов никеля ранее не рассматривались. Целью данной работы является проведение сравнительного изучения каталитических свойств никельсодержащих антимонатов различной структуры, реализующихся в системах $(\text{La}/\text{Bi})_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ существует 2 тройных оксида: $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ со структурой пирохлора и $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ со структурой KSbO_3 . Систематический поиск фаз в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ ранее не проводился. Были известны фазы $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$. Поэтому для расширения круга объектов, обеспечивающих полноту исследования, проведена триангуляция системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$. Найдены три новые фазы: $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Первичное изучение каталитических свойств образцов с различной структурой и составом показало, что наиболее перспективными для окисления СО оказались $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$. Разработаны методики получения этих соединений с помощью методов синтеза: твердофазного, цитратного и соосаждения. В случае $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ предложена методика гидротермального синтеза при микроволновом воздействии и без него. Проведен анализ зависимости их каталитических свойств и морфологии от метода и условий синтеза.

Показано, что наибольшую активность проявили $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученный цитратным методом и $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$, синтезированный в гидротермальных условиях. Температуры 90% конверсии СО составили 340 и 320°C, соответственно. Показана возможность одностадийного синтеза в гидротермальных условиях образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ с нанесенными нанокристаллами $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Этот образец обеспечивает 90% конверсию СО при температуре 235°C, что показало бесспорное преимущество гидротермального метода синтеза. Показана стабильность синтезированных катализаторов и отсутствие потребности в их регенерации.

На примере $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, методами РФЭС, ИК-спектроскопии и O_2 -TPD изучена поверхность катализатора до и после катализа. Показано, что при окислении СО происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$, при этом основным состоянием сурьмы на поверхности является Sb^{3+} . Опираясь на известные данные о процессе окисления СО на никельсодержащих катализаторах путем образования карбонильного комплекса, был предложен вероятный механизм реакции с участием активных каталитических центров $-\text{[Sb}^{3+} - \text{V}_\text{O} - \text{Ni}^{3+}]$ -, где V_O - - вакансия кислорода, захватившая электрон. Механизм соответствует модели Марса-ван-Кревелена.

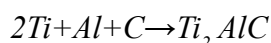
Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и при финансовой поддержке гранта РФФ №23-23-00113

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ МАХ-ФАЗ СОСТАВА Ti_2AlC

Пономарёва П.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Pap14@tpu.ru*

Композитные материалы под названием МАХ-фазы известны уже достаточно давно [1], однако их синтез еще не до конца изучен. Условия и исходные компоненты могут варьироваться, благодаря чему могут синтезироваться материалы разного состава [2]. Система, образующаяся путем искрового плазменного спекания порошков чистых Ti, Al и C, предположительно должна иметь вид:



Для изучения процесса с разных стороны составы образцов были рассчитаны с вариацией отношений исходных компонентов, а само спекание проводилось при двух разных температурах: 1000°C и 1100°C.

После синтеза было проведено изучение полученных МАХ-фаз с целью определения получения желаемой МАХ-фазы, а также побочных продуктов, неизбежно образующихся в процессе спекания. Исследование проводилось с помощью рентгенофазового анализа, для которого поверхности полученных образцов подготавливались необходимым образом.

В результате было определено, что для успешного получения МАХ-фазы Ti_2AlC необходим избыток титана и углерода, так как при их отсутствии большая часть алюминия плавится без возможности образовать композит. Желаемая МАХ-фаза образуется во всех остальных случаях, но ей сопутствуют МАХ-фаза другого состава и карбид титана. Необходимо также контролировать процесс подготовки образцов перед спеканием, так как в результате их структура после синтеза может делать их непригодными для дальнейшего изучения.

[1] Anasori B., Gogotsi Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes). Structure, Properties and Applications / Anasori B., Gogotsi Y. // Drexel University, Philadelphia, PA, USA, 2019 – 530 p.

[2] МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ: учебное пособие / Л.Я. Гаврилова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008 – 74 с.

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В ПИРОХЛОРОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ Y_2FeTaO_7

Попова Е.Ф., Эллерт О.Г., Кирдянкин Д.И., Егорышева А.В.

*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
lenapopova11a@yandex.ru*

В последние годы наблюдается повышенный интерес к сложным оксидам переходных металлов, проявляющим необычные магнитные свойства. Модифицирование подобных материалов путем изоли гетеровалентного замещения может приводить к структурным трансформациям, способным изменить тип взаимодействия в магнитных подрешетках, привести к появлению конкурирующих обменных взаимодействий и, как следствие, к возникновению важных и нетривиальных результатов. Данная работа посвящена синтезу твердых растворов на основе Y_2FeTaO_7 , установлению границ существования и исследованию их структурных и магнитных свойств.

Методом соосаждения аммиаком из спиртовых растворов нитратов железа, иттрия и хлорида тантала с последующим отжигом осадка синтезирован ряд слоистых твердых растворов $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_{7-\delta}$. Установлено, что твердый раствор $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_{7-\delta}$ существует в области $x = 0-0.2$. Ранее было показано, что Y_2FeTaO_7 является слоистым соединением с пироксидоподобной структурой пр. гр. R-3. Анализ данных дифракции синхротронного рентгеновского излучения показал, что включение дополнительных ионов железа в $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_{7-\delta}$ приводит к структурному переходу пр.гр. R-3 \leftrightarrow пр.гр. P3₁21 при $x=0.1$. В отличие от пр. гр. R-3 в пр. гр. P3₁21 существуют три неэквивалентные позиции в слое Fe/Ta–O полиэдров, по которым могут быть распределены ионы железа. Методом Мессбауэровской спектроскопии установлено, что ионы железа в $Y_{2-x}Fe_{1+x}TaO_{7-\delta}$ входят исключительно в позиции слоя полиэдров Fe/Ta–O, а вакантные позиции Y^{3+} занимают ионы Ta^{5+} .

Синтез пироксидоподобных соединений в системе Y-Mg-Fe-Ta-O проводили золь-гель методом. Показано, что твердый раствор существует в широкой области составов, ограниченной сечениями: $Y_{2-x}Mg_xFeTaO_{7-\delta}$ ($x=0-0.15$), $Y_{2-x}Mg_xFe_{1-x/2}Ta_{1+x/2}O_{7-\delta}$ ($x=0-0.15$), $Y_2Fe_{1-x}Mg_xTaO_{7-\delta}$ ($x=0-0.3$) и $Y_2Fe_{1-3/2x}Mg_xTa_{1+x/2}O_{7-\delta}$ ($x=0-0.3$). Методом ЛяБея установлена принадлежность данных соединений к той же пр. гр. P3₁21. Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что несмотря на разницу в ионных радиусах, Mg^{2+} входит в октаэдрические позиции Fe^{3+}/Ta^{5+} .

Изучены магнитные свойства твердых растворов с различным отклонением x от стехиометрического Y_2FeTaO_7 . Установлено, что во всех твердых растворах сформированы геометрически фрустрированные 2D-подрешетки типа кагоме, в которых ионы Fe^{3+} связаны АФМ взаимодействиями ближнего порядка, и наблюдается переход в состояние спинового стекла при $T_g > 5$ К. Установлено существование ферримагнитного перехода выше комнатной температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-22-23-00365

ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Поташиников А.А., Митрофанов А.А.

*Межкафедральная лаборатория интеллектуального химического дизайна
Химического факультета МГУ
a.a.potashnikov@gmail.com*

В последние годы в материаловедении получили распространение генеративные модели, способные предсказывать структуры соединений с заданными свойствами [1]. Однако такие модели обладают существенным недостатком: среди предсказанных соединений доля реальных существующих невелика. Поэтому актуальна проблема предсказания термодинамической стабильности соединений, которые были предсказаны генеративной моделью и для которых ещё не существует никаких экспериментальных данных. Из-за большого объёма данных не представляется возможным использовать квантовые расчёты, но можно использовать методы машинного обучения.

Мерой термодинамической стабильности вещества является энергия над выпуклой оболочкой поверхности потенциальной энергии. На оболочке лежат стабильные вещества, выше неё – нестабильные. В настоящей работе задача предсказания стабильности сведена к бинарной классификации, где 0 – стабильное соединение с нулевой энергией над оболочкой, 1 — нестабильное, с ненулевой энергией. Поскольку форма выпуклой оболочки зависит не только от свойств самого вещества, но и его окружения в химическом пространстве, классические методы машинного обучения дают низкую точность. Учесть свойства соседей можно с использованием графовых нейронных сетей [2]. Для их применения весь набор данных необходимо представить в виде графа.

В настоящей работе использовалась база данных Materials Project, содержащая более 146000 соединений, и следующее приближение для построения графа: если множество химических элементов, входящих в соединение А является подмножеством химических элементов, входящих в соединение В, то эти соединения связаны ненаправленной связью. Для векторизации соединений использовался SOAP дескриптор, размерность которого была предварительно уменьшена с помощью обратимого сжатия. Такое представление значительно уменьшает затраты времени и памяти, практически не снижая точность расчётов [3].

В результате расчёта на тренировочном наборе данных при помощи классических алгоритмов машинного обучения (random forest classifier) были получены значения метрик $F1 = 0.52$, точность = 0.81. При использовании графовых нейронных сетей удалось построить предсказательную модель с метрикой $F1 = 0.78$ и точностью = 0.92 с использованием архитектуры нейронной сети с механизмом динамического внимания.

[1] Korolev, V., Mitrofanov, A., Eliseev, A., Tkachenko, V. Machine-learning-assisted search for functional materials over extended chemical space – Materials Horizons, 2020.

[2] Reiser, P., Neubert, M., Eberhard, A. et al. Graph neural networks for materials science and chemistry – Commun Mater, 2022.

[3] Darby, J.P., Kermode, J.R., Csányi, G. Compressing local atomic neighbourhood descriptors – npj Comput Mater, 2022.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ-НАТРИЯ

Преображенский И.И.¹, Дейнеко Д.В.², Путляев В.И.^{1,2}

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

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

preo.ilya@yandex.ru

При возникновении дефектов костной ткани критического размера для ускорения процесса восстановления необходимо введение биоматериалов [1, 2]. В настоящее время интерес привлекают резорбируемые материалы, такие как сплавы и биокерамика на основе магния [3]. Биоматериалы на основе магния по сравнению с аналогами характеризуются высокой способностью к биологическому разложению, в результате чего не требуется повторная операция по удалению имплантата. За счет введения в состав одновалентных катионов возможно регулирование физико-химических свойств. Таким образом, целью данной работы явилось исследование полиморфизма двойных фосфатов магния-натрия (MgNaPO_4 и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$) и получение биокерамических материалов на основе исследуемых соединений, а также изучение их физико-химических свойств.

Двойные фосфаты магния-натрия получали твердофазным методом по ранее найденным оптимальным условиям синтеза [4]. Синтез двойного фосфата магния-натрия MgNaPO_4 проводили из смеси карбоната натрия Na_2CO_3 и пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ путем двухстадийного обжига при 900°C и при 600°C в течение 10 часов. Двойной ортофосфат магния-натрия $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ получали твердофазным методом из смесей MgNaPO_4 и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, температура обжига составляла 1100°C . В связи с наличием полиморфных превращений двойных фосфатов магния-натрия использовали дилатометрию для анализа изменения объема соединений при их нагревании. В процессе получения биокерамики температуры спекания были выбраны в диапазоне от 700 до 1000°C , и была изучена эволюция микроструктуры полученной биокерамики на основе MgNaPO_4 и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. Таким образом, в работе были получены керамические материалы на основе двойных фосфатов магния-натрия, которые могут быть перспективны при изготовлении биокерамических имплантатов для лечения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-19-00219.

[1] Gulati K., Abdal-Hay A., Ivanovski S. Novel nano-engineered biomaterials for bone tissue engineering // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. № 3. P. 333.

[2] Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом // *Известия АН. Серия хим.* 2020. № 8. С. 1601-1603.

[3] Bavya Devi K., Lalzawmliana V., Saidivya M., Kumar V., Roy M., Kumar Nandi S. Magnesium phosphate bioceramics for bone tissue engineering // *The Chemical Record*. 2022. Vol. 22. № 11. e202200136.

[4] Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 4. С. 367-373.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЛИСТОВ ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Ревенко А.О.¹, Козлов Д.А.², Гаршев А.В.¹

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

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

arevenko27@gmail.com

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопия) является известным способом детектирования органических молекул в низких концентрациях. В ходе проведения анализа используют подложки с наночастицами благородных металлов, таких серебро, близко расположенных друг к другу, которые увеличивают сигнал комбинационного рассеяния анализируемой молекулы. Для лучшего действия подложки требуется равномерное покрытие наночастиц металла по подложке, поэтому использование планарных структур с большими латеральными размерами является перспективным. Примером таких структур могут служить нанолисты диоксида титана, которые не только удовлетворяют данным условиям, но и обладают высокой кристаллическостью. Кроме этого, фотокаталитические свойства диоксида титана могут быть использованы для очистки поверхности подложки и многократного использования в проведении анализа.

Таким образом, целью данной работы является получение подложек на основе нанолистов диоксида титана и подбор их параметров для многоразового и воспроизводимого использования в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

В ходе работы были получены нанолисты диоксида титана путём обработки титаната цезия сначала раствором соляной кислоты и далее раствором гидроксида тетрабутиламмония. Полученные образцы были исследованы с помощью методов электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно силовой микроскопии. Также, была предложена структура нанолистов диоксида титана и рассчитаны физические свойства с использованием теории функционала электронной плотности. После нанесения полученных нанолистов на подложки из покровного стекла, было проведено осаждение наночастиц серебра на поверхность диоксида титана из раствора AgNO_3 с использованием раствора боргидрида натрия. Использование предложенной методики позволяет получить подходящее распределение наночастиц серебра необходимого размера по всей поверхности подложки. Синтез был оптимизирован с получением подложек с воспроизводимым сигналом ГКР-спектроскопии по всей поверхности и возможностью детектирования модельной молекулы родамина 6G концентрации 10^{-8} М. В ходе использования таких подложек в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния наблюдается усиление сигнала аналита вплоть до $5 \cdot 10^6$ раз. Кроме этого, было показано, что при облучении полученных подложек электромагнитным излучением УФ-диапазона возможно удаление органического аналита с поверхности с возможностью повторного использования подложек.

Таким образом, разработана методика синтеза композитов $\text{Ag}/\text{нанолисты TiO}_2$ с получением подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния с равномерным распределением металлических наночастиц по всей поверхности подложки. Также была показана возможность многоразового использования полученных подложек в ГКР-спектроскопии.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям 17423ГУ/2022

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА И ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МАГНИТНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Сапрыкин Р.В.¹, Семёнов С.А.¹, Джардималиева Г.И.²

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Москва, Россия
romaj47j@gmail.com*

Современная химия развивается на настоящий момент в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка и использование технологий на основе наноразмерных частиц, находящихся широкое применение в химической промышленности, металлургии, авиастроении, аэрокосмических технологиях, медицине в том числе в преобразовании и хранении энергии, катализе, измерительных приборах, формировании изображений, в магнитных носителях с высокой плотностью записи информации на их основе, люминесценции, биомедицине и многих других [1]. Это обусловлено, прежде всего, специфическими свойствами как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов.

Термолиз металлополимеров и их предшественников предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов наноконкомпозитов и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас. % коллоидных частиц металла [2].

В настоящей работе методом термического разложения прекурсоров карбоксилатов кобальта получены кобальтсодержащие наноконкомпозиты, в которых наночастицы кобальта распределены в матрице из аморфного углерода. Полученные продукты охарактеризованы с помощью методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Получены ПЭМ и СЭМ снимки кобальтсодержащих наноконкомпозитов, а также проведены магнитные исследования. В результате термолиза синтезированных карбоксилатов при температуре 335°C в течение 9 часов в атмосфере аргона получены наноконкомпозиты, включающие в свой состав кобальтсодержащие наночастицы α -Co (P63/mmc), β -Co (Fm-3m), CoO (Fm-3m) и Co₃O₄ (Fd-3m) со средним диаметром 2.0-3.3 нм. Установлено, что с ростом углеводородного радикала количество кристаллогидратной воды уменьшается от 2 для формиата кобальта до 0.5 для каприлата кобальта. Измерение магнитных свойств показало, что коэрцитивная сила полученных композитов варьируется в зависимости от использованного прекурсора в диапазоне от 250 до 618 Ое. Установлено, что коэрцитивная сила полученных композитов зависит от строения прекурсора и растет с увеличением количества атомов углерода в анионе карбоновых кислот.

[1] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконкомпозиты – М: Наука, 2015.

[2] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения наноконкомпозитов // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Мокрушин А.С.¹, Нагорнов И.А.¹, Фисенко Н.А.^{1,2}, Григорьева М.К.^{1,3}, Соломатов И.А.^{1,3}, Дудорова Д.А.^{1,2}, Рахимова З.И.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия
n_simonenko@mail.ru

Сегодня динамика развития многих высокотехнологичных направлений науки и техники определяется в том числе привлечением современных материалов и технологий их формирования. При этом для функционирования разнообразных устройств (топливные элементы, суперконденсаторы, солнечные элементы, «умные» окна, газовые сенсоры и т.п.) зачастую требуются функциональные неорганические покрытия различного химического состава, характеризующиеся более высокой стабильностью по сравнению с подобными органическими компонентами. Воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик, точность и адресность нанесения материалов на поверхность подложки, а также возможность изготовления миниатюрных структур сложной геометрии могут быть обеспечены путём автоматизации данных процессов с использованием печатных технологий различного типа (микроэкструзионная, микроплоттерная, перьевая плоттерная, струйная, аэрозольная печать) [1-3]. В докладе будут рассмотрены различные аспекты применения печатных технологий для изготовления функциональных неорганических покрытий на основе максенов состава $Ti_{2-x}V_xC$ и оксидов металлов различного состава, перспективных в качестве рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров, устройств альтернативной энергетики и оптики. Будут представлены результаты по особенностям синтеза указанных объектов исследования, формированию устойчивых дисперсных систем на их основе и постобработке формируемых планарных наноструктур. Кроме того, будет показано влияние химического состава и условий синтеза на их функциональные свойства.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 21-73-10251, <https://rscf.ru/project/21-73-10251/>.*

[1] N. P. Simonenko, N.A. Fisenko, F.S. Fedorov et al. Printing Technologies as an Emerging Approach in Gas Sensors: Survey of Literature // Sensors. 2022. Vol. 22. № 3473.

[2] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Microextrusion Printing of Multilayer Hierarchically Organized Planar Nanostructures Based on NiO , $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.2}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ // Micromachines. 2023. Vol. 14. № 3

[3] Ph. Yu. Gorobtsov, A.S. Mokrushin, T.L. Simonenko et al. Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V_2O_5 Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene, Materials. 2022. Vol. 15. № 7837.

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ NiO , $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т.

*Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия
egorova.offver@gmail.com*

Разработка современных технологий генерации «зелёной» электроэнергии на сегодняшний день представляет собой одну из важнейших задач материаловедения. Стремление к декарбонизации экономики вызывает повышенный интерес к устройствам водородной энергетики, в частности твердооксидным топливным элементам. Одним из наиболее востребованных составов среднетемпературных электролитов являются твёрдые растворы на основе CeO_2 , допированного оксидами редкоземельных элементов. При создании электродных материалов, как правило, выбирают композиты, представляющие собой смесь оксидов со структурой перовскита на основе кобальтита лантана, содержащих стронций и железо, и электролита, а также анодные материалы, содержащие никель или его оксид и твёрдый электролит [1, 2]. Привлечение аддитивных методов изготовления керамических материалов позволяет существенно повысить воспроизводимость, продвинуться по пути миниатюризации, а также сократить количество производственных этапов при формировании функциональных покрытий нужной геометрии. Таким образом, целью данной работы являлась разработка подхода к аддитивному формированию многослойных иерархически организованных планарных наноструктур на основе оксидов состава NiO , $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.20}$ и $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ на поверхности подложек различного типа. В ходе исследования разработаны методики микроэкструзионной печати как отдельных электролитных и электродных, так и трёхслойных планарных иерархически организованных наноструктур состава $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})/(\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})/(\text{NiO} - \text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta})$, перспективных в качестве компонентов микро-ТОТЭ. По результатам рентгенофазового анализа, полученные покрытия являются нанокристаллическими. При этом тип кристаллической решётки для исследуемых материалов полностью соответствуют целевым параметрам. Рельеф и распределение компонентов изучено в рамках растровой электронной микроскопии с использованием детекторов вторичных и отражённых электронов. В рамках исследования проведена оценка электрофизических характеристик сформированных электродных и многослойных планарных материалов методом импедансной спектроскопии.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 21-73-00288, <https://rscf.ru/project/21-73-00288/>.*

[1] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Synthesis of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}@/\text{NiO}$ Core-Shell Type Nanostructures and Microextrusion Printing of a Composite Anode Based on Them // Materials. 2022. Vol. 15. 8918.

[2] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Microextrusion Printing of Multilayer Hierarchically Organized Planar Nanostructures Based on NiO , $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ // Micromachines. 2023. Vol. 14. 3

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ СПЕКАНИЕМ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

Смыслова В.Г., Карпюк П.В., Дубов В.В., Кузнецова Д.Е.

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
smyslovavg@gmail.com*

Сложные оксиды со структурой граната состава $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ (GYAGG), активированные ионами РЗЭ, являются перспективным сцинтилляционным материалом с широкой областью применения [1]. Керамический материал превосходит монокристалл аналогичного состава возможностью получения образцов сложной геометрии с привлечением литья и аддитивных технологий, и варьированием состава в широких пределах.

Цель работы заключалась в получении образцов керамики GYAGG, легированной различными РЗЭ (Ce, Tb, Eu), и исследовании их люминесцентных и сцинтилляционных свойств. Получение образцов керамики можно разделить на несколько этапов: синтез осадков из азотнокислых растворов методом обратного осаждения [2]; термообработка, измельчение и компактирование полученных порошков; спекание керамики на воздухе [3] или в атмосфере кислорода. Контроль полноты осаждения осуществляли путем анализа маточных растворов методом ИСП-МС. Порошок исследовали методом лазерной дифракции. Микроструктуру и фазовый состав полученной керамики исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Также были измерены оптическая прозрачность, интенсивность фотолюминесценции и световыход.

Относительная плотность для всех образцов превысила 99,3%. Полное пропускание (на 550 нм) после спекания в атмосфере кислорода составило для GYAGG:Ce – 50%, GYAGG:Tb – 54%, GYAGG:Eu – 45%, что более, чем в 1,5 раза больше, чем при спекании на воздухе. Для Ce характерна одна широкая полоса испускания люминесценции, в то время как Tb и Eu обладают несколькими выраженными полосами. Образцы GYAGG:Ce демонстрировали световыход до 45000 фотонов/МэВ, а GYAGG:Tb до 100000 фотонов/МэВ при возбуждении гамма-квантами с энергией 662 кэВ.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт». Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022

[1] Retivov V. et al. Compositionally disordered crystalline compounds for next generation of radiation detectors //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 23. – С. 4295.

[2] Gordienko E. et al. Synthesis of crystalline Ce-activated garnet phosphor powders and technique to characterize their scintillation light yield //Optical Materials. – 2018. – Т. 78. – С. 312-318

[3] Korjik M. et al. Lanthanoid-doped quaternary garnets as phosphors for high brightness cathodoluminescence-based light sources //Heliyon. – 2022. – Т. 8. – №. 8. – С. e10193.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА В НАНОЧАСТИЦАХ ГАЛЛИЕВОГО ФЕРРИТА

Снегирёв Н.И.^{1,*}, Старчиков С.С.¹, Любутин И.С.¹, Любутина М.В.¹, Линь Ч.-Р.²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Национальный университет Пиндун, Пиндун, Тайвань

niksnegir@yandex.ru

Наночастицы, обладающие выраженными магнитными свойствами, представляют значительный интерес в качестве функционального материала для их применения в различных отраслях науки и техники [1]. В данной работе наноразмерные частицы на основе феррита галлия $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ были синтезированы методом химического сгорания по технологии, развитой в работах [2]. Соотношение кристаллообразующих компонент при синтезе было выбрано для получения стехиометрического состава $\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_4$. Методами электронной микроскопии, рентгеновского анализа и мёссбауэровской спектроскопии изучены морфология частиц, их фазовый состав, а также электронные и магнитные свойства. Установлено, что полученные наночастицы содержат ряд железосодержащих фаз: Fe_3O_4 , FeGa_2O_4 , FeGaO_3 и $\alpha\text{-Fe}$. Все фазы оксидов железа имеют кристаллическую структуру типа шпинели. Доминирующей (около 80 %) является фаза FeGa_2O_4 . Для этой фазы установлено распределение катионов железа и галлия по тетраэдрическим и октаэдрическим кислородным позициям ($\text{Fe}^{2+}_{0.72}\text{Ga}^{3+}_{0.28}$) $[\text{Fe}^{2+}_{0.28}\text{Ga}^{3+}_{1.72}]_4\text{O}_4$. Обнаружено, что при понижении температуры ян-теллеровские ионы Fe^{2+} в фазе FeGa_2O_4 вызывают искажения тетраэдрических полиэдров, что приводит к понижению их локальной симметрии. Согласно эффекту Яна-Теллера, из-за тенденции к спонтанному искажению кислородного тетраэдра, локальная симметрия вблизи ионов железа понижается [3]. Это приводит к расщеплению e_g^3 уровня Fe^{2+} ионов. В этом случае электронам энергетически выгодно занимать орбиталь d_z^2 при искажениях типа $c/a < 1$, и орбиталь $d_{x^2-y^2}$ при искажениях типа $c/a > 1$ (здесь c и a – параметры искаженной кристаллической решетки) [3]. Такая электронная конфигурация ведет к несферическому распределению в пространстве валентных электронов атома железа и, соответственно, к изменению величины градиента электрического поля на ядре Fe^{2+} по сравнению с первоначальным состоянием. Наноразмерные материалы на основе феррита галлия могут иметь важное применение в новых высокотехнологичных областях.

Исследования проведены при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

[1] Snegirev N. I. et al. Size effects in iron borate FeBO_3 nanoparticles // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. – Т. 66. – С. 1217-1222.

[2] Lyubutin I. S. et al. Structural, magnetic and electronic properties of $\text{Fe}_{1+x}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by the combustion method // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Т. 18. P. 22276-22285.

[3] Krupička S. Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide. – Springer-Verlag, 2013.

СИНТЕЗ БЕЗКИСЛОРОДНЫХ КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН

Соколов М.А., Белоусов С.И.

НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия
sokolov_mx@mail.ru

Композиционные материалы с высокой термической и химической стабильностью востребованы в различных областях промышленности и прежде всего, в атомной и авиационной. Композиты на основе карбида кремния используются в различных приложениях в самых сложных условиях, например в качестве компонентов коммерческих реактивных двигателей [1]. Впервые эти материалы появились в 1970-х годах, когда профессор Яджима произвел высокопрочные SiC - волокна формованием из расплава, шшивкой и пиролизом поликарбосилана [2]. Уменьшение диаметра волокна с 100 мкм при синтезе методом осаждения из газовой фазы на керн до 10 мкм при синтезе методом пиролиза полимерного прекурсора открыло возможность армирования керамических материалов для получения высокотемпературных конструкционных композитов. Сегодня доступны три поколения SiC - волокон и различные методы производства композитов.

Было показано, что вариация молекулярной структуры прекурсора позволяет в широком диапазоне регулировать физические и химические свойства волокна [3]. Потому ведутся исследования по разработке метода синтеза волокон на основе прекурсоров различных типов. Целью данного исследования является разработка и исследование способов получения бескислородного SiC - волокна из различных поликарбосиланов

В ходе работы синтезированы полимерные прекурсоры линейного, сверхразветвленного и полициклического строения на основе функциональных органосиланов. Величина остатка, образующегося после пиролиза, определена методом термогравиметрического анализа и достигает 85%. Исходя из полученных результатов, выделены наиболее перспективные полимеры. Волокна получали методом формирования из раствора. Для определения волокнообразующих свойств полимеров и их растворов изучено их реологическое поведение в широком температурном интервале. Оптимизирован состав прядильных растворов для достижения приемлемых волокнообразующих свойств. Полимерные волокна отжигали в атмосфере аргона при температуре 1200 °С. Получены образцы SiC - волокон диаметром около 100 мкм и длиной около 5 см. Состав полимерных и керамических волокон изучен методами ИК-Фурье и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, структура исследована методом рентгеноструктурного анализа. Также изучены механические свойства волокон.

[1] Zok F.W. Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency — American Ceramic Society Bulletin. 2016. Т. 95. С. 22-28.

[2] Yajima S. et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength — Nature. 1976. Т. 261, № 5562. С. 683–685.

[3] Colombo P. et al. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics — J. Am. Ceram. Soc. 2010. Т. 93. № 7. С. 1805-1837.

СУБТЕРАГЕРЦОВЫЕ/ТЕРАГЕРЦОВЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ В МАГНИТОТВЕРДЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКАХ НА ПРИМЕРЕ НАНОЧАСТИЦ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА

Сошников М.В.^{1,2}, Горбачев Е.А.^{1,3}, Алябьева Л.Н.², Асмаа А.², Козлякова Е.С.⁴

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт, центр фотоники и 2D материалов, лаборатория терагерцовой спектроскопии, Долгопрудный, Россия*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

⁴*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
miroslav.soshnikov@yandex.ru*

Сегодня переход к сверхбыстрой электронике требует материалов с высокочастотной спиновой динамикой. В этом свете перспективными оказываются изоляторы, обладающие явлением естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР). На эту роль необходимы диэлектрики с высокими полями анизотропии, обеспечивающими высокие частоты ЕФМР. Среди них феррит кобальта, являющийся магнитотвёрдым ферримагнетиком при низких температурах, представляется наиболее подходящим кандидатом. Однако в литературе до сих пор нет как предложений по изготовлению спинтронного устройства, основанного на эффекте ЕФМР, так и данных об электронных резонансах феррита кобальта.

Магнитные свойства ферримагнетика сильно зависят от его микроструктуры, поэтому целью данной работы является синтез феррита кобальта в виде различного размера наночастиц и керамики, а также исследование магнитостатических и магнитодинамических свойств данных материалов в зависимости от температуры измерений. Наночастицы CoFe_2O_4 со средним диаметром 5 - 20 нм были получены путём кристаллизации ксерогеля $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, полученного гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе Fe^{3+} и Co^{2+} , при температурах 900 – 1200 °С, соответственно. Керамика CoFe_2O_4 с размерами кристаллитов порядка 4 мкм была получена в процессе спекания CoCO_3 и Fe_2O_3 при температуре 1350 °С в течение 2 часов.

Из-за высоких полей магнитной анизотропии у однодоменных образцов широкие петли гистерезиса. Материалы также обладают интенсивным резонансным поглощением на частотах выше 0,20 ТГц в отсутствие внешнего магнитного поля. Впервые были зарегистрированы частоты ЕФМР выше 0,30 ТГц. Керамический образец демонстрирует самую высокую из известных частот ЕФМР - 0,35 ТГц. Была разработана модель, основанная на уравнении Ландау-Лифшица, для объяснения продемонстрированных магнитодинамических свойств и свойств магнитотвёрдых ферримагнетиков в целом.

Расчёты спиновых токов показывают, что эти материалы должны обеспечивать на несколько порядков более мощную спиновую накачку на суб-ТГц/ТГц частотах по сравнению с антиферромагнитными изоляторами даже при неполяризованном облучении и в отсутствие внешнего магнитного поля. Это открывает новые горизонты для разработки практической сверхбыстрой электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант № 21-79-10184.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ГАЛОГЕНПЛОМБАТОВ ПУТЁМ КОНВЕРСИИ СВИНЕЦ- СОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИГАЛОГЕНИДОВ МЕТИЛАММОНИЯ И ФОРМАМИДИНИЯ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Судаков А.А., Белич Н.А.

*Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ
sdkv978@gmail.com*

Солнечные элементы (СЭ) на основе гибридных галогенидов свинца со структурой перовскита представляют одно из наиболее перспективных направлений развития современной фотовольтаики благодаря одним из самых высоких достигнутых значений КПД среди СЭ с одним гетеропереходом при относительной низкой стоимости производства данного материала. При этом растворные методы получения плёнок гибридных перовскитов, при помощи которых получают материалы с наиболее выдающимися функциональными характеристиками, являются сложно масштабируемыми в связи с особенностями кристаллизации конечных соединений из полярных апротонных растворителей [1]. Это обуславливает актуальность разработки новых подходов для получения пленок гибридных галогенидов большой площади.

Целью работы является развитие нового масштабируемого подхода для синтеза плёнок гибридных галогенидов свинца путём взаимодействия тонких пленок свинец содержащих прекурсоров с реакционным полииодидными расплавами (РПР) на основе йодида метиламмония состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-nI}_2$ (MAI-nI_2) и йодида формамидиния состава $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I-mI}_2$ (FAI-mI_2). Конверсия плёнки прекурсора: металлического свинца или кристаллосольвата $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ или PbI_2 на подложках $\text{FTO@TiO}_2@\text{SnO}_2$ - осуществлялась путём погружения плёнки в раствор «MAI-FAI-изопропанол- I_2 -толуол».

По данным РФА и РЭМ было выявлено, что выдерживание плёнок прекурсоров в растворах «толуол+0,3-1% изопропанола» с суммарной концентрацией FAI_3 , MAI_3 3-12 мМ и концентрацией I_2 80-640 мМ при температуре 50°C позволяет получать однофазные сплошные плёнки перовскита при времени конверсии 6-40 минут в зависимости от предыстории синтеза прекурсора. После конверсии Pb и PbI_2 наблюдалось отслаивание продукта от подложки, в то время как при конверсии $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ были получены плёнки перовскита с порами между плёнкой продукта и субстратом. Для элиминирования образующихся пор в растворе прекурсора 0-20% PbI_2 были замещены на PbCl_2 , а после получения первичной плёнки смешанных перовскитов проводился отжиг при 130°C для удаления MACl . В результате перекристаллизации получаемых плёнок перовскита $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ наблюдалось увеличение среднего размера зёрен и площади контакта между плёнкой перовскита и подложкой.

На основе плёнок перовскита $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$, полученных из кристаллосольвата $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ были собраны тестовые солнечные элементы с архитектурой $\text{FTO/TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Перовскит}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}/\text{MoO}_3/\text{инкапсулятор}$ со стабилизированным КПД до 11%, сохраняющимся спустя 800 часов работы. Замещение 10% PbI_2 в растворе прекурсора светопоглощающего слоя на PbCl_2 позволяет поднять КПД СЭ до 12%.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-73-30022.

[1] A. A. Petrov *et al.*, “New Insight into the Formation of Hybrid Perovskite Nanowires via Structure Directing Adducts,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 587–594, 2017

ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

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

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

Фундаментальные исследования в области потенциометрии демонстрируют перспективы использования полимерных наноструктурированных материалов в качестве преобразователей в твердоконтактных потенциометрических датчиках [1]. В данной работе сообщается о получении и сравнительном исследовании пластифицированных мембран из поливинилхлорида (ПВХ), модифицированных фуллереном C₆₀ и одностенными углеродными нанотрубками ОУНТ, в качестве преобразующего слоя в твердоконтактных электродах для определения распространенного местного анестетика – прокаина гидрохлорида [2].

Наилучшие потенциометрические характеристики были получены для датчика с преобразовательным слоем, содержащим гибридный нанонаполнитель ОУНТ/C₆₀. Этот новый датчик с двухслойной мембраной из ПВХ показал наклон Нернста ($59,2 \pm 0,2$ мВ/декада) в широком линейном диапазоне ($5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$ М) с низким пределом обнаружения ($1,0 - 7,1$ М), быстрое время отклика (≤ 7 с) и стабильный потенциометрический отклик (дрейфовый потенциал $\pm 0,27$ мВ ч⁻¹ в течение 7 ч замачивания в 1×10^{-5} М растворе Pro·HCl).

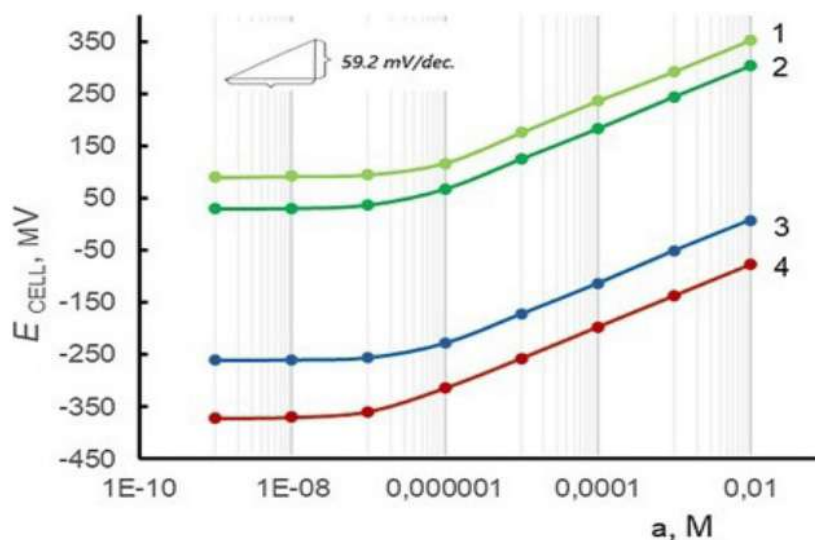


Рис. 1. Потенциометрические функции твердоконтактных электродов при разном составе полимерного композита (мас.%): 1 – 2,0% ОУНТ, 2 – 5,0% ОУНТ, 3 – 5,0% фуллерена, 4 – 2,5/2,5% ОУНТ+фуллерен.

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

[1] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin, K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor. *Talanta*, 2022, 241, 123239.

[2] Zhizhin K.Yu., Turyshev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T., Simonenko N.P., Zamyatina N.N., Madraimov M.S., Betenev G.I. Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion-selective electrodes. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2022, 13 (6), 688–697.

ПЕРОКСИДАЗОПОДОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ: ОКСИД ЦЕРИЯ(IV) И ФТОРИД ЦЕРИЯ(III)

Филиппова А.Д., Созарукова М.М., Иванов В.К.

*Лаборатория синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
arifilippova@yandex.ru*

Нанокристаллический диоксид церия зарекомендовал себя в качестве катализатора для окисления CO, углеводородов и восстановления NO_x за счет своих уникальных окислительно-восстановительных свойств. К настоящему времени установлено, что каталитическая активность материалов на основе CeO₂ зависит от способа получения, морфологии частиц и текстурных характеристик. Помимо этого, диоксид церия обладает широким рядом ферментоподобных свойств, т.е. способностью катализировать окислительно-восстановительные реакции с участием активных форм кислорода и субстратов. В таком случае очевидно, что активность диоксида церия определяется аналогичным рядом факторов: условиями получения (температура, pH), химическим составом катионной/анионной подрешетки CeO₂, размером и лигандным окружением частиц.

Целью данной работы являлось установление влияния температурной обработки, размера частиц и химической обработки фторирующими агентами на пероксидазоподобную активность золей диоксида церия. Для этого были использованы следующие подходы к получению церийсодержащих материалов: низкотемпературное осаждение CeO₂ из нитрата церия(III) в щелочной среде в присутствии цитрат-ионов, термогидролиз (95°C) гексанитратоцерата(IV) аммония при варьировании его концентрации, гидротермальная обработка золя CeO₂ в присутствии фторида аммония. Комплексом взаимодополняющих методов физико-химического анализа был изучен фазовый (РФА) и химический состав (УФ-видимая спектроскопия поглощения, ИК-спектроскопия пропускания) полученных золей, установлены значения гидродинамических диаметров частиц и ζ-потенциалов (ДРС). Ферментоподобную активность полученных материалов исследовали с помощью хемилюминесцентного метода в реакции окисления люминола пероксидом водорода.

Показано, что температурная обработка (до 80°C) золей, полученных при комнатной температуре, приводит к инаktivации пероксидазоподобной активности в 2.5 раза, аналогично потере активности фермента пероксидазы хрена. Установлено, что с увеличением размера частиц в 2 раза ферментоподобная активность по отношению к H₂O₂ увеличивается в 2 раза в фосфатном буферном растворе и уменьшается в ~2 раза в буферном растворе Tris-HCl. Обнаружено, что гидротермальная обработка цитрат-стабилизированных золей диоксида церия в присутствии NH₄F приводит к образованию суспензий фторида церия(III) (PDF2 №8-45) с высокой степенью агрегации частиц. Тем не менее, полученные коллоидные растворы CeF₃ проявляют пероксидазоподобную активность, количественно сопоставимую с активностью исходного золя CeO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 19-13-00416

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ И ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ С ПОМОЩЬЮ ПЕЧАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**Фисенко Н.А.^{1,2}, Соломатов И.А.^{1,3}, Симоненко Т.Л.¹, Мокрушин А.С.¹,
Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия
fisenkonk@yandex.ru

Изучение прозрачных электродов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO) привлекает все большее внимание благодаря множеству перспективных применений в области технологий печатной электроники. Это особенно важно при создании дисплеев, устройств альтернативной энергетики, оптики, газовой сенсорики и др. Прозрачные электроды на основе наноматериалов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ являются полупроводниками n-типа и очень привлекательны благодаря сочетанию широкого спектрального диапазона прозрачности и высокой электропроводности. При этом для формирования наноструктур печатными методами используют как истинные растворы, так и дисперсные системы, состоящие из наночастиц соответствующих оксидов [1,2]. В частности, применение дисперсий позволяет избежать стадии высокотемпературной обработки покрытия и уменьшает количество требуемых слоев, а истинные растворы позволяют формировать однородное покрытие и не забивают сопло при их нанесении. Таким образом, целью данной работы являлась разработка метода получения наноразмерных оксидов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и функциональных покрытий на их основе с помощью печатных технологий. Для формирования наноструктур из истинного раствора применялся золь-гель метод, позволяющий синтезировать наночастицы с использованием гетеролигандных комплексов индия и олова в качестве прекурсоров, а также метод химического осаждения из солей соответствующих металлов с помощью водного раствора гидрата аммиака. Процесс синтеза контролировался с помощью спектральных методов анализа, в дальнейшем полученные системы использовались для формирования планарных структур ITO с помощью микроплоттерной, микроэкструзионной и аэрозольной печати. Сформированные прозрачные электроды были изучены с применением комплекса физико-химических методов анализа.

[1] N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Atmospheric Pressure Solvothermal Synthesis of Nanoscale SnO_2 and Its Application in Microextrusion Printing of a Thick-Film Chemosensor Material for Effective Ethanol Detection, *Sensors*, 2022, 22, 9800.

[2] N.P. Simonenko, N.A. Fisenko, F.S. Fedorov, T.L. Simonenko, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, G. Korotcenkov, V. V Sysoev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Printing Technologies as an Emerging Approach in Gas Sensors : Survey of Literature, *Sensors*, 2022, 22, 3473.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ- И ПЕРМАНГАНАТ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

**Форысенкова А.А.¹, Дейнеко Д.В.², Горемыкина Е.В.³, Слукин П.В.³, Гребешкова Н. А.⁴,
Мамин Г.В.⁵, Фадеева И.В.¹**

¹Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

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

³«Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии»
Роспотребнадзора, Оболенск, Московская обл., Россия

⁴Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
Пушино, Московская обл., Россия

⁵Казанский федеральный университет, Казань, Россия
aforysenkova@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) широко используется для получения керамических, композиционных материалов в инженерии костной ткани благодаря его подобию минеральной составляющей костной ткани [1]. Помимо этого, его способность включать в свою кристаллическую структуру другие катионы и анионы дает возможность придавать материалам на их основе специальные свойства, в частности, антибактериальные [1].

В работе получены и исследованы гидроксиапатиты, содержащие Mn^{2+} и MnO_4^- ионы. Замещенные ГА синтезировали осаждением из водных растворов и гетерофазным методом с использованием механоактивации [2]. Образцы исследованы методами РФА, ИК- и ЭПР спектроскопии, а также изучена антибактериальная активность на штамме *Escherichia coli* C600.

Установлено, для образцов MnO_4^- -ГА фазовый состав представлен фазой апатита, в то время как рентгенограмма образцов Mn-ГА демонстрирует смесь фаз: апатита и витлокита с преобладанием витлокита. Данные ИК-спектров согласуются с результатами РФА. Присутствие Mn^{4+} в MnO_4^- -ГА подтверждено данными ЭПР спектроскопии.

Образцы Mn-ГА и MnO_4^- -ГА оказывают бактерицидное действие на планктонные клетки штамма *Escherichia coli* C600. MnO_4^- -ГА, полученный осаждением, лучше подавляет рост бактерий в отличие от Mn-ГА (на 30% и на 20%, соответственно). А MnO_4^- -ГА, полученный гетерофазным методом, подавляет рост бактерий полностью. Исследование жизнеспособности клеток фибробластов в присутствии вытяжек порошков Mn-ГА и MnO_4^- -ГА показало отсутствие токсического действия у всех образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ, грант № 22-23-00278

[1] Šupová, M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics international*. 2015. V. 41. Iss. 8. 9203–9231.

[2] Чайкина М.В. Механохимический синтез изоморфных разновидностей апатита в качестве материалов для биокерамики. *Физическая мезомеханика*. 2004. Т. 7. № 5. сс. 101–110.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЦВЕТА ГАНИТОВОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА

**Шахгильдян Г.Ю.¹, Дурыманов В.А.², Зиятдинова М.З.¹, Алексеев Р.О.¹,
Авакян Л.А.², Сигаев В.Н.¹**

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

²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
shakhgildian.g.i@muctr.ru

Стеклокерамика на основе ганита перспективна для применений в широкой области устройств фотоники и электроники благодаря сочетанию прочностных свойств с оптической прозрачностью и возможностью формирования центров окраски и люминесценции различной природы [1]. Центрами окраски в том числе могут выступать наночастицы (НЧ) золота, рост которых в стекле происходит одновременно с ростом ганитовой фазы при температурной обработке (т/о) [2].

В данной работе показано, что сдвиг положения полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) НЧ в ходе т/о и связанное с ним изменение цвета стеклокерамики нетипично для оксидных стекол: максимум ЛППР при начальных стадиях т/о проявляется при 650 нм, при увеличении температуры обработки сдвигается в область 550 нм (рис. 1). Для исследования этого явления был применен комплекс структурных аналитических методов (спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ) и методика моделирования спектров ЛППР, учитывающая вклады размера частиц и свойств окружающей среды.

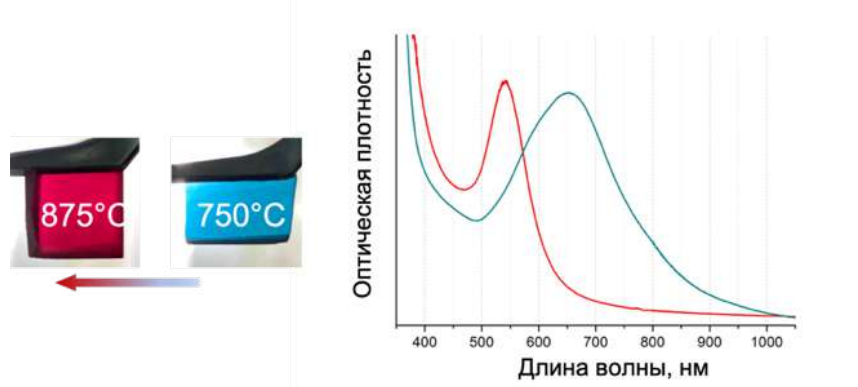


Рис.1. Фото образцов стеклокерамики и спектры оптической плотности после температурной обработки при 750°C и 875°C в течении 20 часов

Установлено, что начальные температуры т/о ($\approx 750^\circ\text{C}$) соответствуют формированию в стекле обогащённых TiO_2 аморфных неоднородностей (размером порядка 10 нм), обладающих большим по сравнению с матрицей показателем преломления (2,6 и 1,6). Показано, что сформированные аморфные зоны вносят определяющий вклад в положение и форму полос ЛППР, последующее растворение зон при дальнейшей т/о ведет к смещению ЛППР в зеленую область спектра.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта
Российского научного фонда № 22-73-00236*

[1] *Alekseeva I. et al. Optical applications of glass-ceramics //Journal of non-crystalline solids. – 2010. – Т. 356. – №. 52-54. – С. 3042-3058.*

[2] *Shakhgildyan G. et al. Tuning the plasmon resonance of gold nanoparticles in phase-separated glass via the local refractive index change //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Т. 566. – С. 120893.*

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ МАЛОНАТОВ D-МЕТАЛЛОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ В СЛОИСТЫЙ ГИДРОКСИД ИТТРИЯ

Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япрынцева А.Д.², Волостных М.В.³

¹НИУ «ВШЭ», Москва, Россия

²ИОНХ РАН, Москва, Россия

³ИФХЭ РАН, Москва, Россия

kseterina@yandex.ru

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных материалов, значительный интерес к которым связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (люминесцентных, магнитных, каталитических) и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Особый интерес вызывает возможность интеркаляции в СГ РЗЭ анионных макромолекул, например порфиринов, и анионных комплексов переходных металлов, простейшим примером которых являются комплексы с малоновой кислотой и её производными. Интеркаляция в СГ РЗЭ позволяет повысить устойчивость интеркалатов, избежать их агрегации, а также исследовать их магнитные и электромагнитные взаимодействия с катионами РЗЭ.

Целью данной работы стала разработка методики интеркаляции в слоистый гидроксид иттрия малонатов меди и хрома, а также 5,10,15,20-тетраakis[п-(этоксифосфорил)фенил]-порфирина (ТРРР), 5,10,15,20-тетраakis[п-(этоксифосфорил)фенил]-порфирина палладия (II) (PdТРРР) и мезо-тетра(4-сульфофенил)порфирина (TSPP). Для реализации поставленной задачи был выполнен ряд задач, включая проведение анионообменных реакций слоистого гидроксонитрата иттрия с водными растворами малонатов (бутилмалонат, циклобутилмалонат, диметилмалонат, циклопропилмалонат и бензилмалонат) меди и хрома; проведение гидролиза хлорида иттрия в присутствии ТРРР, PdТРРР и TSPP в гидротермальных условиях при 110 °С; анализ состава, структуры и свойств полученных методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии РЭМ, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Впервые показана возможность интеркаляции комплексов переходных металлов (на примере малонатов меди и хрома) в слоистый гидроксид иттрия. Малонаты переходных металлов интеркалируются в слоистый гидроксид иттрия уже при комнатной температуре. Согласно данным РФА, размер межслоевого расстояния слоистого гидроксида иттрия коррелирует со стехиометрией и размером заместителя малоната интеркалируемого комплекса. В результате гидролиза хлорида иттрия в присутствии водных растворов ТРРР и PdТРРР получены слоистые соединения иттрия, содержащие молекулы порфирина, а TSPP был интеркалирован в слоистый гидроксид иттрия. Показано, что люминесцентные свойства порфиринов усиливаются в составе слоистых соединений иттрия.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОНФАЙНМЕНТА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЛИН И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Шибяева В.Д.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
ИХР РАН, Иваново, Россия
vds@isc-ras.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) - класс низкотемпературных солевых расплавов с температурой плавления ниже 100 °С, состоящих из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Некоторые ИЖ остаются жидкими даже при комнатной температуре. Из-за их уникальных свойств, таких как широкий диапазон жидкого состояния (до минус 70–90 С), высокой химической и термической стойкости, низкому давлению паров, негорючести и отличной сольватационной способности, ИЖ широко используются в различных отраслях промышленности.

В литературе имеются сведения об использовании ИЖ в энергетических устройствах, например, в качестве электролитов для аккумуляторов, конденсаторов, солнечных элементов. ИЖ являются хорошими растворителями для широкого спектра неорганических, органических и полимерных материалов. Они широко используются в зеленой химии как альтернативные растворители в органическом синтезе.

В последние два десятилетия внимание ученых было посвящено ионным жидкостям как модификаторами слоистых алюмосиликатов и созданию новых типов ионогелей на их основе. Замена неорганических обменных катионов в межслоевом пространстве слоистого алюмосиликата органическими, приводит к изменению поверхностных свойства глины с гидрофильных на гидрофобные, а также к значительному увеличению расстояния между алюмосиликатными слоями. Дополнительное насыщение межслоевого пространства глины приводит к возникновению новых гибридных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с природными силикатами.

Для улучшения механической и термической стабильности и увеличения ионной проводимости, в состав ионогелей добавляют неорганический загуститель – глинистый минерал. Свойства таких материалов определяются взаимодействиями на границах раздела фаз, формируемых наночастицами глины и ионными жидкостями, а также явлениями конфейнмента в межплоскостных пространствах глины.

В качестве объектов исследования, нами был выбран Na-бентонит – глина, имеющая высокоразвитую пористую структуру, галлуазит – глинистый минерал подкласса слоистых силикатов, где алюмосиликатные пластины скручены в нанотрубки, ИЖ – 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат, структура которого представлена на рисунке 1, характеризующийся высокой электропроводностью и эффективно растворяющий целлюлозу. В качестве источника целлюлозы нами использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ).

Ионогели с различным масс.% содержанием микрокристаллической целлюлозы были изучены с помощью различных методов исследования: СЭМ, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК – спектроскопии, кондуктометрии, реофизического эксперимента.

В докладе обсуждено влияние глинистого минерала на вязкопластические и физико-химические свойства ионогелей. Проанализированы зависимости электропроводности образцов от частоты. Внедрение в ионогель Na-бентонита и галлуазита позволяет не только увеличить термостабильность системы, по сравнению с чистой ионной жидкостью и ионогелем на основе ИЖ/МКР, но и увеличивает их электропроводность в широком диапазоне температур.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ЭНДОПРОТЕЗОВ ОСАЖДЕНИЕМ ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ ДИГИДРАТА ДЛЯ УСКОРЕННОЙ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ

Шлыков М.А., Тетерина А.Ю., Смирнова П.В., Смирнов И.В., Баринов В.С.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН, Москва, Россия
ceshakov@gmail.com*

Эндопротезирование – перспективная отрасль медицины благодаря возможности восстановления нарушенных или утраченных функций органов. В настоящее время широко применяются титановые протезы, которые имеют ряд преимуществ и недостатков. Для нивелирования отрицательных эффектов титана (биоинертность, высокий модуль Юнга) актуальным решением является нанесение композитного кальций-фосфатного покрытия [1]. Первый слой состоит из плазменно-напыленного гидроксиапатита (ГА , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; биосовместимое, прочное и нерезорбируемое покрытие), на который из раствора осаждаются дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или октокальциевый фосфат (ОКФ, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Остеоиндуктивный потенциал ОКФ и ДКФД связан, в первую очередь, с их относительно других фосфатов высокой растворимостью и скоростью резорбции, а также с возможностью трансформироваться в природный ГА в физиологических условиях [2]. В настоящей работе была отработана методика создания поверхностного биоактивного слоя; проведено исследование по оценке поведения (фазовые превращения, кинетика деградации, структурные изменения) модельных образцов ОКФ и ДКФД в растворах, имитирующих внеклеточные жидкости организма (SBF и PBS, $\text{pH}=7.47 \pm 0.05$, 37°C , до 84 суток).

По результатам эксперимента по растворимости получено, что масса модельных образцов ДКФД в SBF и PBS уменьшается на 12 масс.% за 84 суток и наблюдается фазовый переход ДКФДОКФ. pH растворов снижается с $7,47 \pm 0,05$ до $5,92 \pm 0,11$ для SBF и $6,17 \pm 0,08$ для PBS ($p=0,95$). Происходит два параллельных процесса: растворение ДКФД с большей плотностью и осаждение ОКФ с меньшей плотностью. Кинетическое равновесие достигается, согласно кинетическим расчетам, ICP и РФА, на 3 сутки.

В растворе SBF образцы ОКФ набирают до 3 масс. % на 84 сутки, осаждаются апатитоподобный слой. В растворе PBS отсутствуют ионы кальция, поэтому растворение таблеток ОКФ продолжается до потери 7 масс. %. Фазовых превращений в обоих растворах не наблюдается.

Для образцов ГА наблюдается набор массы до 1,5% в обоих растворах, изменения в значениях pH статистически не значимы. Фазовых превращений не наблюдается.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00671)

[1] Van Oirschot B. A. et al. Comparing the osteophilicity of bone implant surface modifications in a cassette model on the decorticated goat spinal transverse process //Surface modifications for endosseous implant materials. – 2015. – Т. 21.

[2] Bolaños R. V. et al. Long-term in vivo performance of low-temperature 3D-printed bioceramics in an equine model //ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2020. – Т. 6. – №. 3. – С. 1681-1689.

ПОЛИМЕРНЫЙ МЕТАМАТЕРИАЛ «ПВС – МАГНЕТИТ» КАК СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щемелев И.С., Смирнова М.А., Староверова А.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
shchemelev_93@mail.ru*

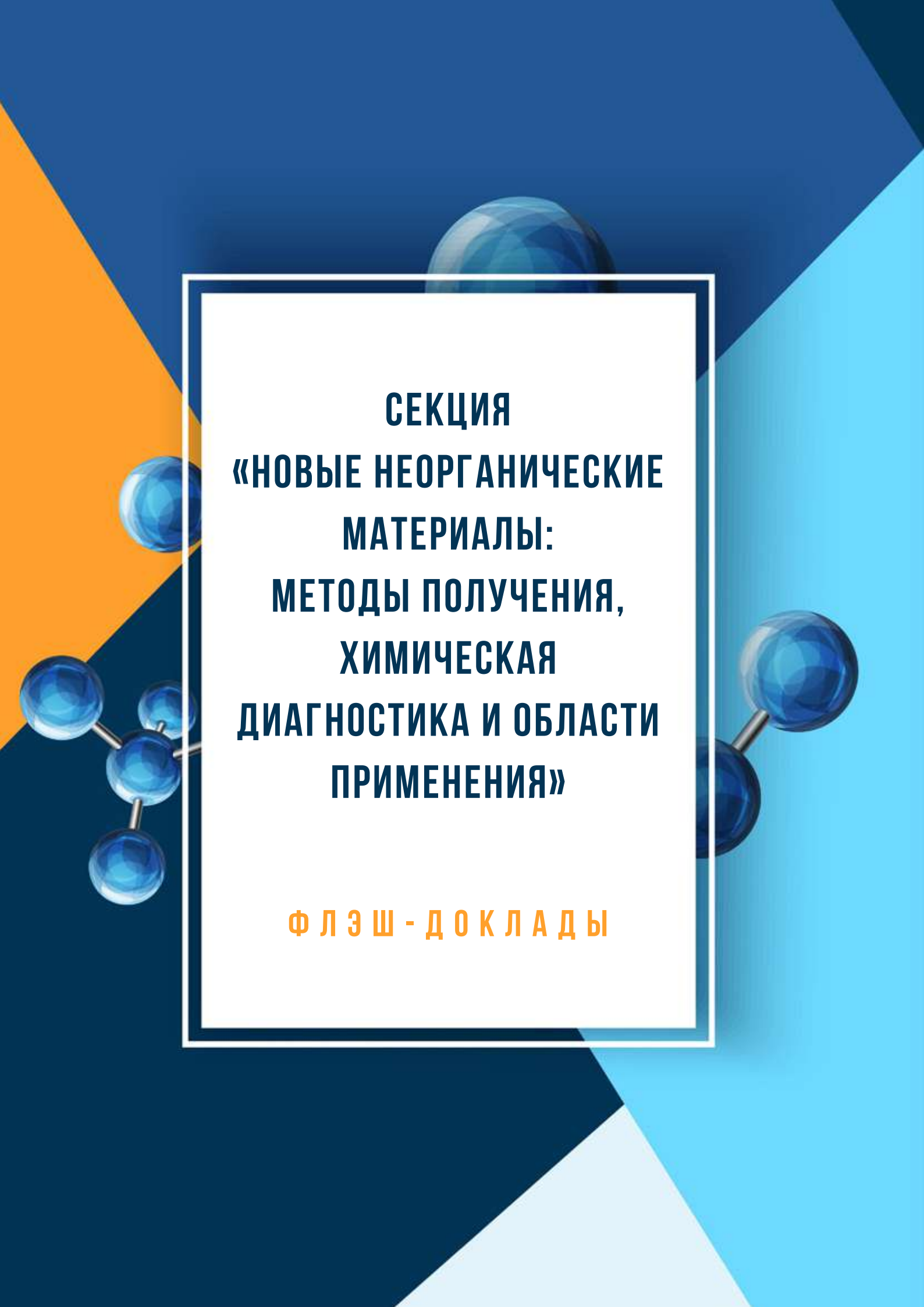
В течение последних десятилетий широко развивается область применения композитных материалов состава «полимер – частицы металла» или «полимер – частицы оксида металла» в аналитических целях. Наиболее перспективным представляется создание химических сенсоров на их основе, принцип отклика которых основан на изменении объема чувствительного полимера вследствие его перемещения из растворителя (фонового раствора) в раствор пробы. К таким устройствам относятся фотонно-кристаллические и голографические сенсоры, где вследствие изменения объема чувствительного полимера происходит сдвиг максимума в спектре отражения. Сферические гранулы из композитов могут быть использованы в качестве чувствительного элемента в методе оптической микрометрии, основанном на непосредственном измерении объема чувствительных гранул.

В настоящей работе в качестве чувствительного элемента был рассмотрен композит состава «ПВС – магнетит», синтезированный ранее [1]. Для придания селективных свойств композиту по отношению к углеводам и понижению предела их обнаружения, материал был импрегнирован раствором тетрабората натрия с концентрацией 0,05 моль/дм³ и значением рН 6,5, при котором наблюдается максимальное различие в отклике на глюкозу и фруктозу [2]. Методом оптической микрометрии изучена кинетика набухания сферических гранул материала в растворах фруктозы с разной концентрацией. Установлено, что внедрение частиц магнетита в полимер немного снижает чувствительность метода. Однако при этом гранулу легко можно зафиксировать магнитом в измерительной ячейке, что повышает воспроизводимость сигнала при снятии кинетических кривых, которые используются в аналитических целях.

Другим возможным вариантом применения композита служит создание чувствительных композитных пленок, являющихся, по сути, аналогами фотонных кристаллов. Здесь изменение объема чувствительного полимера приводит к изменению концентрации наночастиц магнетита в объеме композита, вследствие чего изменяются оптические свойства таких пленок. Так, перемещение набухшей в воде композитной пленки из воды в 2,5 М раствор КСl приводит к ее потемнению, которое может быть объяснено сжатием пленки и, как следствие, увеличением концентрации наночастиц в геле. Данное изменение может быть количественно охарактеризовано методами спектроскопии отражения и спектрофотометрии и использовано как аналитический сигнал для количественного анализа водных растворов.

[1] Иванов А.В., Смирнова М.А., Туханова О.А. и др. // Химтехнология. 2020. Т. 21. С. 301.

[2] Shchemelev I.S., Khasanov D.S., Smirnova M.A. et al. // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. 20229417.



**СЕКЦИЯ
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ»**

Ф Л Э Ш - Д О К Л А Д Ы

СИНТЕЗ И ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН И ЦЕРИЙ

Арбанас С.¹, Колесник И.В.²

¹Студент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ

²к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ
s-arb@mail.ru

При производстве декоративных и уходовых косметических средств наиболее часто применяемыми пигментами, обладающими фотопротекторными свойствами, являются TiO_2 и ZnO . Высокая фотокалалитическая активность может привести к окислению вспомогательных компонентов косметических средств и возникновению окислительного стресса у клеток кожи. Поэтому необходимо достичь максимального подавления фотокалалитической активности косметических неорганических пигментов, например, используя оксид церия (IV). С одной стороны, CeO_2 является антиоксидантом, поглощающим свободные радикалы, а с другой, его фотопротекторные свойства сопоставимы с TiO_2 .

Поэтому целью данной работы был синтез композитных неорганических оксидных пигментов, содержащих титан и церий, создание на их основе модельных косметических средств и изучение их фотопротекторных свойств.

Для получения слабоагрегированных нанокристаллических материалов был использован гидротермальный метод. H_2TiCl_6 и CeCl_3 были выбраны в качестве соединений-предшественников, содержащих титан и церий. Кислотность среды реагентов регулировалась путем добавления NaOH . Полученные пигменты были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. При мольном соотношении $\text{Ce}:\text{Ti} = 0,5:0,5$ формируются фазы $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$ и Ce_2O_3 . Образцы, содержащие эту фазу характеризуются наиболее высокими значениями фотопротекторных свойств, и при этом обладают незначительной фотокалалитической активностью.

В ходе выполнения работы эмульсия типа вода-в-масле была приготовлена на основе эмульгатора, состоящего из полиглицерил-3 полирицинолеата и полиглицерин-3 рицинолеата. Эмульсия остается стабильной при содержании оксидной фазы (TiO_2) от 0 до 5 масс. %. Однако при введении в состав эмульсии твердых компонентов, содержащих титанаты церия, эмульсия теряет свою стабильность. Эмульсии типа масло-в-воде, изготовленные с эмульгаторами Montanov-68 (цетеариловый спирт, цетеарил-глицозид) и SPAN-60 (сорбитан моностеарат) оказались нестабильными по отношению к введению твердых частиц. Однако стабильные эмульсии, содержащие частицы TiO_2 и частицы титанатов церия, были получены с использованием в качестве эмульгатора аргининовой соли цетилфосфата.

Фотопротекторные свойства суспензий титанатов церия в глицерине и модельных косметических средств – эмульсий на основе аргининовой соли цетилфосфата были охарактеризованы согласно международному стандарту ISO 24443. Было показано, что фотопротекторная активность пигментов, диспергированных в эмульсии, в целом, хорошо коррелирует с фотопротекторными свойствами суспензий этих же пигментов в глицерине. Кроме того, было обнаружено, что фотопротекторная активность титанатов церия выше, чем фотопротекторная активность аналогичных образцов с TiO_2 в 1.8-2.5 раз, и позволяют создавать средства, с SPF до 8. Таким образом, титанаты церия, синтезированные в рамках

нашей работы, являются перспективными пигментами с высокими фотопротекторными характеристиками, а наиболее перспективным эмульгатором в настоящее время стоит считать аргининовую соль цетилфосфата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект проект 20-03-00969)

НОВЫЕ СЕЛЕНИТ-ХЛОРИДЫ СОСТАВА $M_2D(SeO_3)_2Cl_2$ (M=ЩЗМ, D=3d-металл) С ВОЗМОЖНЫМ НИЗКОРАЗМЕРНЫМ МАГНЕТИЗМОМ

Астахов Н.В.¹, Бердонос П.С.^{1,2}, Козлякова Е.С.²

¹Лаборатория направленного неорганического синтеза МГУ им. М.В. Ломоносова

² НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

nickavit@yandex.ru

Низкоразмерные магнитные системы, в частности, спиновые цепочки, представляют огромный интерес с точки зрения фундаментальной физики квантовых кооперативных явлений. Такие соединения обладают не только фундаментальной привлекательностью из-за схожести их физики с поведением сверххолодных газов и сверхпроводников, но и предполагают практическое использование в области квантовых компьютеров и для производства материалов с управляемым теплопереносом [1]. Один из подходов поиска новых низкоразмерных магнетиков заключается в анализе кристаллических структур, а именно, выявлении низкоразмерных мотивов расположения магнитных катионов (плоскости, цепочки, кластеры). С этой точки зрения очень привлекательным является семейство фаз $M_2D(SeO_3)_2Cl_2$ (M-ЩЗМ, D=3d-металл), благодаря селенитной группировке обладающей неподеленной, стереохимически активной электронной парой, а также хлорид ионам, проявляющим небольшие координационные числа. Такое сочетание способствует образованию «рыхлых» структур, имеющих каналы, полости или слои. Недавно было показано [2], что $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$ проявляет свойства квазиодномерного антиферромагнетика с уникальными свойствами.

Задачей нашего исследования является синтез ранее неизученных образцов состава $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$ и $Ba_2Cu(SeO_3)_2Cl_2$ и исследование их магнитных свойств.

Экспериментальные образцы были получены ампульным методом из $SrSeO_3$ или $BaSeO_3$ и соответствующих хлоридов металлов. Температуру отжига варьировали для получения наиболее чистого препарата.

Показано, что оптимальная температура для получения образцов составляет 440°C для образца с марганцем и 500°C – с барием и времени 7 дней. Образцы подвергали РСтА на порошке методом аналогии и уточнению параметров структур методом Ритвельда. Установлено, что новые фазы кристаллизуются в разных структурных типах. ИК-спектры образцов свидетельствуют о наличии селенитной группы в веществе, а также о наличии колебаний Me-O-Se. Термический анализ показал, что соединение с марганцем устойчиво до 500°C, а с барием до 550°C. Для $Sr_2Mn(SeO_3)_2Cl_2$ провели первичную диагностику магнитных свойств, показавшую, что исследуемая фаза является антиферромагнетиком ($T_N=2,81K$), с характерным низкоразмерным поведением, а также DFT расчет ширины запрещенной зоны и ее оценка экспериментально (4,7 эВ). В докладе проводится сравнение новых фаз с другими представителями этого семейства.

[1] Hess, C. Heat conduction in low-dimensional quantum magnets. Eur. Phys. J. Spec. Top. 2007, 151, 73–83

[2] E.S. Kozlyakova et al Quasi-1D XY antiferromagnet $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$ at Sakai-Takahashi phase diagram. // Sci Rep 11, 15002 (2021).

МИНИМИЗАЦИЯ ВЫМЫВАНИЯ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ИЗ ИОНОГЕЛЕЙ С ВАРЬИРУЕМОЙ ГИДРОФОБНОСТЬЮ

Бадулина А.О.¹, Котцов С.Ю.^{1,2}

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

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
badulinaalexandra@yandex.ru

Ионогели – композитные материалы, состоящие из ионной жидкости (ИЖ), иммобилизованной в твердой матрице – являются перспективными материалами для использования в экстракции, в составе электрохимических устройств и т.д [1,2]. Тем не менее, их практическое применение часто связано с наличием в окружающей среде воды (в виде влаги воздуха или водной экстракционной среды), но вопрос возможности вымывания дорогой и часто токсичной ИЖ из ионогелей в окружающую среду ранее не был изучен.

Целью работы является разработка способов минимизация вымывания ИЖ на основе 1-бутил-3-метил-имидазолия ([BMIM]) из ионогелей на основе диоксида кремния при контакте с водой путем варьирования химического состава матрицы ионогеля и ее гидрофобности. Варьирование степени гидрофобности ионогелей проводили путем использования ионогелей SiO₂, полученных согидролизом тетраметоксисиликата (TMOS) и метилтриметоксисилана (MTMS) в различных соотношениях, а также ИЖ, содержащих BMIM и различные анионы – дицианимид ([BMIM][DCA]), трифторометилсульфонат ([BMIM][OTF]) и бис-(трифторометилсульфонил)-имид ([BMIM][TFSI]). Формирование ионогелей с контролируемой гидрофобностью было подтверждено ИК-спектроскопией и измерением краевого угла смачивания, изменявшегося в пределах от 13° ([BMIM][DCA], 100% TMOS) до 52° ([BMIM][TFSI], 100% MTMS).

Путем измерения электропроводности водных растворов, в которых выдерживали ионогели последовательно 1 ч, 1 сут, 7 сут и 30 сут, а также ЯМР-спектроскопии впервые количественно определена степень вымывания ИЖ из гидрофильных ионогелей. Так, из ионогеля на основе [BMIM][DCA], полученного с использованием только TMOS, ИЖ была полностью вымыта уже в течение суток. Было показано, что гидрофобизация ионогеля как за счет выбора матрицы с большим содержанием MTMS, так и за счет выбора ИЖ, менее смешивающейся с водой, приводит к сильному снижению вымывания ИЖ из ионогеля: так в образцах, полученных со 100% MTMS и/или с использованием [BMIM][TFSI] значительная доля ионной жидкости сохранялась даже спустя месяц нахождения ионогеля в водной среде.

[1] Andrzejewska E., Marcinkowska A., Zgrzeba A. Ionogels – materials containing immobilized ionic liquids // Polimery. 2017. 62. P. 344-352.

[2] Bideau J., Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials // The Royal Society of Chemistry. 2011. 40. P. 907-925.

ФТОРИРОВАНИЕ СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ С РАЗЛИЧНЫМ АНИОННЫМ СОСТАВОМ

Баймакова О.И.¹, Япрынцева А.Д.²

¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
109028, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Россия
oibaymakova@edu.hse.ru*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) являются перспективными материалами для доставки лекарственных средств и одновременной биовизуализации. Одним из типов биовизуализации является люминесценция. Однако, по эффективности люминесценции СГ РЗЭ уступают другим соединениям РЗЭ, но существуют способы получения из СГ РЗЭ эффективных люминофоров. Так, фторирование СГ РЗЭ получают ап-конверсионные люминофоры, наиболее эффективные для биовизуализации. Фториды являются одним из самых перспективных классов соединений для создания ап-конверсионных люминофоров. Благодаря низкой энергии фотонов, механическим и оптическим свойствам, а также высокой изоморфной ёмкости они служат хорошими матрицами для легирования редкоземельными ионами. Из-за высокого энергетического выхода люминесценции среди фторидных матриц наиболее востребованными являются гексагональные модификации однофазных β - NaYF_4 , β - KYF_4 . Основным преимуществом использования СГ РЗЭ для синтеза фторидов РЗЭ называют схожесть их кристаллических структур, что позволяет осуществлять топотактические превращения между ними, получая однофазные фториды РЗЭ заданной структуры. Управление процессом фторирования СГ РЗЭ различного анионного состава позволит создать композиты фторидов РЗЭ и СГ РЗЭ, обладающие как апконверсионной люминесценцией, так и анионообменными свойствами. Соответственно актуальной задачей является создание композитных материалов на основе СГ и фторидов РЗЭ для доставки лекарственных средств и одновременной биовизуализации.

Целью данной работы стала разработка методики получения композитных материалов на основе СГ и фторидов РЗЭ путем фторирования слоистого гидроксида иттрия различного анионного состава. Для реализации поставленной цели был поставлен ряд задач, включая осаждение слоистого гидроксохлорида иттрия путем гомогенного гидролиза хлорида иттрия в присутствии ГМТА; взаимодействие слоистого гидроксохлорида иттрия с водными растворами нитрата, сульфата, карбоната натрия взаимодействие полученных слоистых гидроксидов иттрия различного анионного состава с водными растворами фторида натрия и калия; анализ состава, структуры и люминесцентных свойств полученных соединений методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии.

В ходе работы получен слоистый гидроксохлорид иттрия и показано наличие у него анионообменных свойств на примере анионообменной реакции с нитратом натрия. Установлено, что выбор фторирующего агента (NaF , $\text{HF} \cdot \text{KF}$) существенным образом влияет на состав и морфологию продуктов фторирования СГ РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-3504.2022.4).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-БОРАТНЫХ СТЁКЛАХ

Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва
bakaevanna@mail.ru*

Оксохлоридные свинцово-боратные стекла обладают комплексом уникальных свойств, таких как прочность, малое тепловое расширение, высокий показатель преломления и значительная прозрачность в широком диапазоне спектра. Благодаря низким фоновым энергиям данные стекла исследуются в качестве материалов-матриц для лазерной техники и оптических волокон [1].

В данной работе были синтезированы стекла в системе $PbCl_2$ - PbO - B_2O_3 с общей формулой $xPbCl_2$ - $(50-x/2)PbO$ - $(50-x/2)B_2O_3$, где x (содержание $PbCl_2$) варьировался от 0 до 40 мол.% с шагом 5 мол.%. В качестве исходных компонентов использовались реактивы $PbCl_2$, PbO , B_2O_3 (чистоты 99,9 мас.%). Стекла синтезировали при 900 °С в корундовых тиглях, затем расплав отливали в латунные формы и отжигали около температуры стеклования T_g . Наличие термических напряжений контролировалось поляризационно-оптическим методом. Была проведена механическая обработка стекол – их шлифовка и полировка. Получены плоскопараллельные образцы с толщиной ≈ 2 мм.

Спектры поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра JASCO V-770 с диапазоном измерения 190 - 2700 нм. На основании полученных спектров по методу Тауца [1, 2] была оценена оптическая щель образцов исследуемых стёкол. Установлено, что с увеличением содержания $PbCl_2$ в образцах линейно увеличивается энергия Тауца (ширина запрещённой зоны). Это является причиной смещения коротковолнового края поглощения стёкол в УФ область [2].

С помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 (диапазон измерений 7500 - 370 cm^{-1}) исследовалось ИК-поглощение образцов. Было установлено, что с увеличением концентрации $PbCl_2$ растёт прозрачность стекол, длинноволновый край поглощения смещается в ИК область (до 4,5 мкм). Это указывает на уменьшение энергии фононов, что уменьшает вероятность безызлучательной многофононной релаксации в данных матрицах. Система $PbCl_2$ - PbO - B_2O_3 перспективна для получения оптических материалов в среднем ИК-диапазоне.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования,
Госзадание FSSM-2020-0005.*

[1] Sekhar Chandra K. et al. Physical, optical and structural studies of copper-doped lead oxychloro borate glasses // Bulletin of Materials Science. – 2018. – V. 41. – №. 3. – P. 79.

[2] Sekhar Chandra K. et al. Physical and spectroscopic studies on manganese ions in lead halo borate glasses // Modern Physics Letters B. – 2017. – V. 31. – №. 16. – P. 1750180.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ В ФТОРИД-СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ КАК СПОСОБ РЕГУЛЯЦИИ ИХ ПЕРОКСИДАЗОПОДОБНОЙ АКТИВНОСТИ

Бешкарева Т.С., Филиппова А.Д., Козлова Т.О., Иванов В.К.

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

Известно, что CeO_2 имитирует активность широкого ряда ферментов класса оксидоредуктаз. Модификация поверхности частиц или допирование CeO_2 позволяет регулировать степень ферментоподобной активности и в некоторых случаях менять ее тип. Одним из способов является изменение состава анионной подрешетки диоксида церия с помощью фтора, что приводит к улучшению каталитической активности. Целью данной работы являлось установление влияния гидротермальной обработки диоксида церия в присутствии фторид-ионов на его ферментоподобную активность.

В качестве стартового материала использовали водные золи диоксида церия, полученного термогидролизом $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ при 95°C , в том числе стабилизированные цитратом аммония в мольных соотношениях $\text{Ce}:\text{cit}^{2-} = 1:1$ и $1:2$. Золь переносили в тефлоновый вкладыш, по каплям прикапывали 0.1M водный раствор фторводородной кислоты в мольном соотношении $\text{Ce}:\text{F} = 1:1$, далее помещали вкладыш в стальной автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 120°C в течение суток. Были получены осадки, которые отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой, затем диспергировали в воде. Все полученные образцы были проанализированы методами рентгенофазового анализа, УФ-видимой спектроскопии поглощения, динамического рассеяния света, ИК-спектроскопии пропускания. С помощью хемилюминесцентного метода была изучена ферментоподобная активность полученных суспензий по отношению к H_2O_2 .

В результате было установлено, что гидротермальная обработка нестабилизированного золя CeO_2 в присутствии фторид-ионов приводит к потере агрегативной устойчивости коллоидного раствора (значение ζ -потенциала уменьшается от $+30$ до $+6$ мВ), а размер кристаллитов увеличивается в ~ 23 раза. Определено, что предварительная стабилизация золя CeO_2 цитратом аммония в мольном соотношении $\text{Ce}:\text{cit}^{2-} = 1:1$ позволяет сохранить агрегативную устойчивость золя и степень дисперсности (гидродинамический радиус (от 17 до 22 нм) меняется незначительно). Необходимо отметить, что гидротермальная обработка цитрат-стабилизированного золя CeO_2 ($\text{Ce}:\text{cit}^{2-} = 1:2$) приводит к образованию неоднородного продукта, содержащего трифторид церия с гексагональной сингонией решетки (PDF2 №8-45) и диоксид церия с кубической сингонией решетки (PDF2 №34-394). С помощью хемилюминесцентного метода в реакции окисления люминола пероксидом водорода было показано, что все полученные суспензии обладают пероксидазоподобной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 19-13-00416

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЁКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ

Бутенков Д.А., Василенкова А.М., Рунина К.И., Петрова О.Б.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Кафедра химии и технологии кристаллов, Россия, Москва
dabutenkov@gmail.com*

Теллуритные стёкла в последние годы активно исследуются в качестве перспективных материалов фотоники. Их оптические свойства включают большой показатель преломления, высокую диэлектрическую проницаемость, а также низкие энергии фононов и широкий инфракрасный (ИК) диапазон пропускания (5-7 мкм) [1, 2]. Кроме того, они обладают хорошей химической стойкостью и устойчивостью к кристаллизации [3]. Введение в состав теллуритных стёкол хлорида свинца должно приводить к улучшению оптических свойств в ИК-области. Целью представленного исследования является изучение спектрально-люминесцентных свойств системы $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2\text{-NdF}_3$.

В данной работе были синтезированы оксохлоридные свинцово-теллуритные стекла с общей формулой $x\text{PbCl}_2\text{-(99-x)TeO}_2\text{-1NdF}_3$, где x (содержание PbCl_2) варьировался от 10 до 60 мол.% с шагом 10 мол.%. В качестве исходных компонентов использовались реактивы PbCl_2 , TeO_2 и NdF_3 чистотой не хуже 99,9 мас.%. Стёкла синтезировали по стандартной расплавной методике. Шихты массой 20 грамм плавляли в муфельной печи при температуре 800°C в течение 30 минут. Синтез проводили в «закрытых» корундовых тиглях. Расплав отливали в латунные формы. Отливки отжигали около температуры стеклования T_g [3]. Наличие термических напряжений контролировалось поляризационно-оптическим методом. Для спектральных исследований из стёкол были выточены плоскопараллельные полированные пластинки.

Спектры поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра JASCO V-770 с диапазоном измерения 190 - 2700 нм. С помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 (диапазон измерений 1,5 - 22 мкм) исследовалось поглощение образцов в среднем ИК-диапазоне. Спектры люминесценции стёкол снимали с помощью спектрометра OceanOptics QE65000 ($\lambda_{\text{возб}}=785$ нм). Все измерения проводили при комнатной температуре. Было установлено влияние содержания PbCl_2 на спектрально-люминесцентные свойства стёкол.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования,
Госзадание FSSM-2020-0005.*

[1] Wang P. et al. Tellurite glass and its application in lasers //Tellurite Glasses-Synthesis, Characterization and Applications; Intech Open: London, UK. 2020, P. 261-290.

[2] Lezal D., Pedlikova J., Horak J. Infrared materials and optical fibers for the transmission of Er: YAG and CO laser radiation // Biomedical Systems and Technologies. 1996, V. 2928, P. 67-75.

[3] Kostka P., Lezal D., Poulain M., Pedlikova J. and Novotna M. Glass Formation in the $\text{PbCl}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ system // Diffusion and Defect Data Part B: Solid State Phenomena. 2003, P. 235-240.

АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУР ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Васильева Д.Н.^{1,2}, Козлова Т.О.¹, Теплоногова М.А.^{1,3}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

dnvasileva_1@edu.hse.ru

Класс кристаллических ортофосфатов церия(IV) на сегодняшний день насчитывает 14 достоверно охарактеризованных соединений. Для их практического внедрения, например, в качестве материалов, пригодных для иммобилизации радионуклидов, важным условием является химическая устойчивость ортофосфатов церия(IV) при различных pH промышленных растворов. Подобные исследования известны для ортофосфатов церия(III), в то время как сведения о химической стабильности структур ортофосфатов церия(IV) в водных растворах с различной кислотностью практически отсутствуют.

Целью данной работы стал анализ стабильности ортофосфатов церия(IV) в средах различной кислотности и исследование влияния pH раствора на их сорбционные свойства.

В ходе исследования навески $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ заливали 1 М водным раствором NaOH и выдерживали в течение недели в закрытых емкостях при перемешивании. Образец $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ был проанализирован более детально: продолжительность его выдержки в 1 М водном растворе NaOH составляла также 3, 24, 72 или 96 ч. Каждый из полученных продуктов промывали водой до нейтрального pH и высушивали при 60°C.

По результатам РФА после вымачивания $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ в водном растворе щелочи в течение недели образовывался аморфный продукт и CeO_2 . Структура продукта взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с раствором NaOH в течение 3 ч практически совпадала со структурой исходного соединения. При увеличении продолжительности выдержки до 24 ч на дифрактограмме продукта наблюдали аморфное гало. Больше время выдержки привело к формированию аморфной фазы с примесью монацита CePO_4 .

Поскольку было показано, что структура ортофосфатов церия(IV) претерпевает существенные изменения в щелочном диапазоне pH, эксперименты по оценке степени извлечения нерадиоактивных изотопов проводили при pH 7 и 2. В ходе экспериментов готовили по 10 мл 0.4 М водных растворов нитратов стронция и европия с pH 7 и 2. К полученным растворам добавляли навески синтезированных кристаллических образцов и выдерживали сутки перед комплексонометрическим титрованием. Эксперименты по выщелачиванию проводили при pH 2.

Было обнаружено, что при pH 2 и 7 значения концентраций европия и стронция в маточных растворах образцов, содержащих навески ортофосфатов церия(IV), ниже, чем в контрольных растворах без порошков. Это косвенно свидетельствует об извлечении катионов металлов ортофосфатами церия(IV). В ходе выщелачивания значения концентраций преимущественно возвращались к значениям в контрольных растворах.

ФТОРБРОМЦИРКОНАТНЫЕ СТЁКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯМИ МАРГАНЦА

Винокурова В.В.¹, Бреховских М.Н.¹, Моисеева Л.В.²

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

glushkova44@bk.ru

В последние годы проводится множество исследований по созданию светодиодных источников «тёплого» белого света. Одним из решений этой задачи является добавление красного люминофора, эффективно возбуждаемого УФ или синим светодиодом, к исходному жёлтому люминофору на основе гранат а, легированных ионами марганца различной валентности люминофоров, которые в зависимости от матрицы могут излучать красный свет.

Синтезировали стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$, легированные различными соединениями марганца. Как было показано ранее люминесценция легированных марганцем фторидных и фторидхлоридных стекол обусловлена переходом ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в ионе Mn^{2+} [1]. В фторидхлоридных стеклах полоса люминесценции Mn^{2+} смещена до 620 нм по сравнению с фторидными стеклами (550 нм). Спектр люминесценции легированных марганцем фторидбромидных стекол (рис. 1) занимает промежуточное положение по длинам волн (555 – 595 нм) между спектрами фторидных и фторидхлоридных стекол.

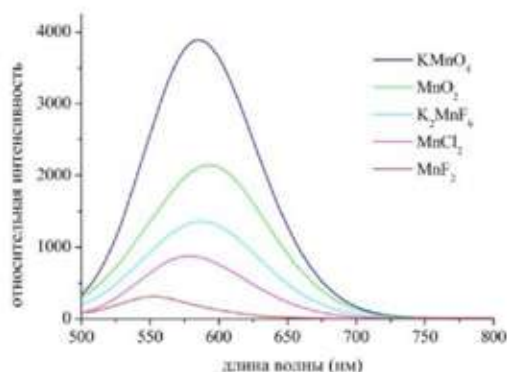


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов стекол $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ с концентрацией легирующих добавок 0.5 мол. %

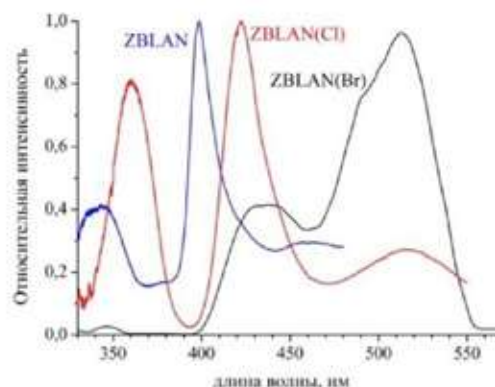


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции стекла $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0.5 \text{MnO}_2$, в сравнении со спектрами возбуждения люминесценции $58\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0.5 \text{MnO}_2$ и $58\text{ZrF}_4 \cdot 10\text{BaF}_2 \cdot 10\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + 0.5 \text{MnO}_2$ стекол

Спектр возбуждения люминесценции Mn^{2+} во фторидбромидных стеклах имеет две широкие полосы возбуждения с максимумами при 435 и 510 нм, в отличие фторидных и фторидхлоридных стекол, имеющих большее количество полос (Рис. 2). Можно предположить, что тип центров люминесценции во фторидбромидных стеклах отличен от фторидных и фторидхлоридных стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда 18-13-00407

[1] Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В., Махов В.Н., Кирикова Н.Ю., Шукшин В.Е., Федоров В.А. Оптические свойства активированных марганцем фторцирконатных стекол // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. №11. С.1254-1258.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛИБДАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Донская Н.О., Гольдберг М.А., Фомин А.С., Антонова О.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
nadyadonskaya89@gmail.com*

Гидроксиапатит (ГА) – наименее растворимый в воде фосфат кальция в последнее время стал рассматриваться как перспективный катализатор для различных процессов, в том числе для реакций окисления. ГА характеризуется высокой термомеханической стабильностью, способностью к ионообменному и адсорбционному поведению, а также возможностью экспозиции кислородных и гидроксильных групп решетки.

Растворимые комплексы Мо (VI) известны как эффективные жидкофазные катализаторы реакций окисления, в том числе эпоксидирования олефинов [1], окисления сульфидов [2] и спиртов [3]. Переход от жидкофазного гомогенного к гетерогенному катализатору способен понизить издержки на восстановление катализатора, а также сделать процесс более чистым и экологичным.

Синтез гидроксиапатита проводился классическим методом осаждения из водных растворов и подвергали старению в течение 21 суток с последующей фильтрацией. В результате синтеза были получены порошки, содержащие 1; 2,5; 5 и 10 мол.% замещения. В качестве методов исследования были выбраны РФА, ПЭМ и БЭТ. Также было проведено исследование каталитической активности полученных порошков на растворах модельных смесей.

Согласно данным РФА, все порошки до 10%-ного представляют собой однофазные материалы. При концентрации в размере 10% образовывается фаза CaMoO_4 (JCPDS 85–546), что может говорить о предельном замещении групп PO_4^{3-} ионами молибдата.

Изотермы адсорбции соответствуют типу IV по международной классификации ИЮПАК. Форма петель гистерезиса говорит о преобладающем щелевом виде пор, где проходит процесс капиллярной конденсации

Исследования порошков методом ПЭМ в режиме картирования показало, что ионы молибдена равномерно распределены в структуре гидроксиапатита.

Исследование каталитической активности, проведенное при 30 и 120 минутах, показало, что конверсия дибензотиофена повышается по мере увеличения времени проведения эксперимента. Из-за выделения побочной фазы при синтезе ГА с 10 мол.% MoO_4 , конверсия ДБТ крайне мала.

Таким образом, внедрение ионов молибдата в целом положительно сказывается на свойствах ГА, однако введение ионов в количестве 10 мол.% является избыточным.

Работа выполнена при поддержке РФФ №22-79-10293.

[1] Maurya M. R., Rana L., AVECILLA F. Catalytic oxidation of internal and terminal alkenes by oxidoperoxidomolybdenum (VI) and dioxidomolybdenum (VI) complexes //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 429. – С. 138–147.

[2] Thompson D. J. et al. Peroxo-dimolybdate catalyst for the oxygenation of organic sulfides by hydrogen peroxide //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 437. – С. 103–109.

[3] Maurya M. R., Dhaka S., AVECILLA F. Oxidation of secondary alcohols by conventional and microwave-assisted methods using molybdenum complexes of ONO donor ligands //New Journal of Chemistry. – 2015. – Т. 39. – №. 3. – С. 2130-2139.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АНИЗОТРОПНЫХ НАНОСТРУКТУР MoS₂ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Землянухин А.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹,
Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
zemlini2805@yandex.ru

Как известно, двумерные наноматериалы, подобные графену, благодаря особенностям своего кристаллического строения и уникальной микроструктуре зачастую проявляют улучшенные функциональные характеристики при их использовании в различных областях науки и техники. Примером подобных 2D-наноматериалов являются некоторые дихалькогениды переходных металлов. В качестве одного из наиболее востребованных представителей данного ряда можно выделить дисульфид молибдена (MoS₂), который в расслоённой форме проявляет повышенную каталитическую и электрохимическую активность, что позволяет эффективно применять его в составе электрохимических накопителей электроэнергии, в частности, суперконденсаторов с псевдоемкостным эффектом [1]. При этом одним из наиболее вариативных и удобных подходов к синтезу анизотропных наноматериалов, в том числе двумерных, является гидротермальный метод, а его сочетание с печатными технологиями обеспечивает высокую воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик компонентов различных устройств альтернативной энергетики [2, 3]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса гидротермального синтеза анизотропных наноструктур дисульфида молибдена и их применение при получении устойчивых дисперсных чернил, подходящих по своим реологическим характеристикам для применения в качестве функциональных чернил. Синтез дисульфида молибдена осуществлялся гидротермальным методом с использованием молибдата аммония и тиомочевины при температуре в диапазоне 180-220°C. После охлаждения реакционных систем дисперсная фаза отделялась от маточного раствора и промывалась дистиллированной водой путём ступенчатого центрифугирования, после чего подвергалась сушке при 50°C. Полученные таким образом порошки были охарактеризованы с помощью синхронного термического и рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, была проведена деламинация полученного MoS₂ и приготовление устойчивых дисперсных систем на его основе.

[1] N. Joseph, P. M. Shafi, A. Ch. Bose. Recent Advances in 2D-MoS₂ and its Composite Nanostructures for Supercapacitor Electrode Application // Energy Fuels. 2020. Vol. 34. P. 6558.

[2] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Synthesis of ((CeO₂)_{0,8}(Sm₂O₃)_{0,2})@NiO Core-Shell Type Nanostructures and Microextrusion Printing of a Composite Anode Based on Them // Materials. 2022. Vol. 15. 8918,

[3] T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al. Hydrothermally synthesized hierarchical Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} oxides for additive manufacturing of planar solid electrolytes, Ceramics International. 2022. Vol. 48. P. 22401-22410.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Игнатова Ю.А.¹, Савраева Д.В.², Серов А.А.², Андреев С.В.², Сахаров К.А.³

¹МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт дезинфектологии ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Москва, Россия

³School of materials science and engineering, Nanyang technological university, Singapore
julyignatova01@gmail.com

Оксид цинка широко используется в медицине и косметологии благодаря своей биосовместимости, низкой токсичности для организма человека и наличия широкого спектра антимикробного действия. В связи с этим он является подходящим компонентом для создания полимерных материалов, защищающих человека от воздействия патогенных микроорганизмов. Частицы оксида цинка могут представлять собой вискеры, плёнки, стержни, сферы, нити, тетраподы. Добавка частиц ZnO различной морфологии в материал влияет на структуру его поверхности, что может привести к увеличению гидрофобности, и, как следствие, антимикробной активности.

Целью данной работы было изучение антимикробных и гидрофобных свойств материалов, содержащих частицы оксида цинка различной морфологии.

Различные частицы оксида цинка были получены двумя методами: гликоль-цитратным методом получали наночастицы ZnO сферической формы (Рис. 1а), огнетранспортным – частицы в форме нановискеров и тетраподов (Рис 1б, в).



Рис. 1. СЭМ-изображения ZnO: сферы (а), нановискеры (б), тетраподы (в)

На основе гидроксиэтилцеллюлозы, которая не проявляет антимикробных свойств, а, напротив, может служить питательным субстратом для микроорганизмов, готовили полимерные гели с концентрацией ZnO различной морфологии 1, 2, 5 масс.%. Из гелей изготавливали модельные плёнки для исследования гидрофобности и антимикробной активности материала. Гидрофобные свойства изучали с помощью измерения краевого угла смачивания, антимикробную активность – методом агаровых пластин в отношении *E.coli* и *S.aureus*. Среди всех исследуемых образцов наиболее выраженные гидрофобные и антимикробные свойства продемонстрировал материал, содержащий сферические частицы оксида цинка.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК La К СИЛИКАТУ КАЛЬЦИЯ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ 5-ФТОРУРАЦИЛА

Капустина О.В., Корнакова З.Э., Грибанова С.С., Шичалин О.О.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kapsto.2001@mail.ru*

В настоящее время наиболее эффективным методом лечения злокачественных образований является химиотерапия. Одним из лекарственных средств, часто включаемых в схемы лечения рака, является 5-фторурацил (5-ФУ), способный вызывать тяжелые токсические реакции. Избежать этого возможно, если значительно снизить дозу вводимого препарата. Такого эффекта позволяет достичь способ доставки 5-ФУ с помощью неорганических матриц на основе биосовместимых неорганических материалов.

К таким материалам относится силикат кальция, широко используемый в биомедицине благодаря высокой биосовместимости, достигаемой за счет своей структуры, подобной строению костной ткани человека. К тому же поры материала соизмеримы с размером молекулы 5-ФУ, чем и объясняется высокая сорбционная активность матрицы к препарату [1].

Добавление трехзарядных катионов (например, катионы РЗЭ) приводит к накоплению избыточного положительного заряда на носителе, что позволяет увеличить количество адсорбированного 5-ФУ за счет сил электростатического взаимодействия.

В данной работе силикат кальция был получен методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой при 150°C в течение 6 ч. Тот же метод был использован для получения силиката кальция с добавлением 0,1, 0,3, 0,7% La. Опыты по сорбции проводили в статических условиях из водных растворов 5-ФУ с концентрацией 20 мг/л при соотношении Т:Ж, равном 500:1.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сорбционная емкость материалов

Материал	CaSiO ₃	CaSiO ₃ -0,1% La	CaSiO ₃ -0,3% La	CaSiO ₃ -0,7% La
m(5-ФУ)/m(сорбента), мг/100 мг	0,527	0,514	0,331	0,600

Таким образом, добавление 0,1% La позволило увеличить сорбционную емкость на 13,8%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10107).

[1] Synthesis of SiO₂ and CaO rich calcium silicate systems via sol-gel process: Bioactivity, biocompatibility, and drug delivery tests / M. Catauro, F. Papale, G. Roviello [et. al] // Journal of Biomedical Materials Research - Part A. – 2014. – Vol. 102, № 9. – P. 3087-3092.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ТРАВЯЩЕЙ СИСТЕМЫ МАХ-ФАЗЫ Ti_3AlC_2 НА СИНТЕЗ МАКСЕНА $Ti_3C_2T_x$

Кашевский С.В.^{1,2}, Нагорнов И.А.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
 serg.kashevsky@gmail.com

В настоящее время большой научный интерес направлен на разработку эффективного способа получения перспективных 2D-наноматериалов – максенов. Основным методом получения максенов является селективное вытравливание слоев элемента *A* (обычно Al или Si) из МАХ-фазы с помощью раствора HF или иных систем, в результате взаимодействия которых *in-situ* образуется HF [1]. Максены находят применение в различных областях науки, техники и медицины, и могут быть использованы в качестве анодного материала в литий-ионных батареях, хеморезистивных газочувствительных покрытиях, суперконденсаторах и мембранах [2]. Целью работы являлось изучение влияния состава травящей системы МАХ-фазы Ti_3AlC_2 на синтез максена $Ti_3C_2T_x$.

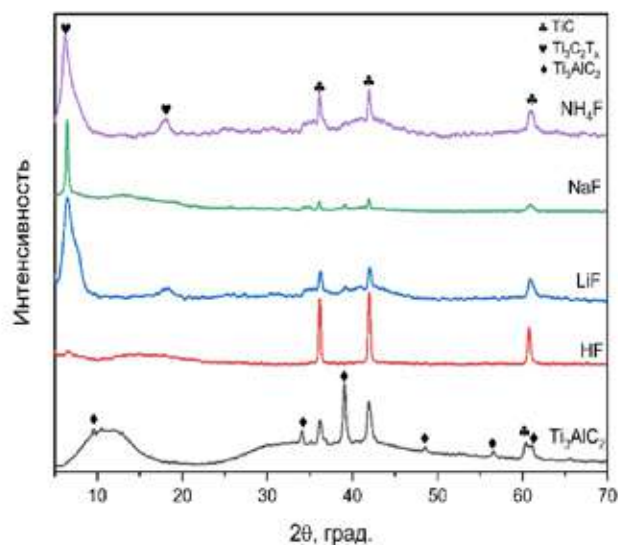


Рис. 1. Рентгенограммы макс-фазы Ti_3AlC_2 и максена $Ti_3C_2T_x$, полученного травлением при помощи разных травящих смесей

Для реализации цели синтезировалась МАХ-фаза Ti_3AlC_2 при температуре 1200°C в течение 5 ч в атмосфере аргона. Для получения максена $Ti_3C_2T_x$ в качестве травящих агентов использовались концентрированная HF и системы NaF–HCl, NH_4F –HCl, LiF–HCl (условия синтеза – 45°C, 48 ч). Полученные порошки максенов охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа. Показано (рис.1), что в ряду исследуемых травящих смесей для МАХ-фазы Ti_3AlC_2 наибольший выход целевого продукта и наименьшее содержание примесных фаз в $Ti_3C_2T_x$ наблюдалось при травлении составом NaF–HCl.

[1] Naguib M. et al. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. 2011. Vol. 23.

[2] Alhabeb M. et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene) // Chem. Mater. ACS Publications, 2017. Vol. 29, № 18. P. 7633–7644.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СОБСТВЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ La-SnO_2 РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

Колоколов Д.С., Фомкина А.С., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
Kolokolov.D@gmail.com*

Широкозонные полупроводники привлекают большое внимание исследователей из-за наличия в них так называемых «свойств, вызванных дефектами», например, разупорядочением решетки, кислородными вакансиями и т.п. Наиболее изученным свойством такого рода является собственная люминесценция, кроме того, как мы показали в серии работ, к ним может быть отнесена и фотокаталитическая активность. Перспективность подходов к регулированию функциональных свойств, основанному на регулировании количества дефектов в наночастицах, не вызывает сомнения и сейчас активно изучается.

В данной работе в качестве объекта был использован диоксид олова – один из наиболее изученных широкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны около 3.6 эВ. Для смещения области его фотокаталитической активности в видимый диапазон и варьирования количества дефектов было использовано допирование лантаном (5, 15 и 25 мол.%) наночастиц сферической (метод соосаждения) и кубической (инициирование процесса ориентационного присоединения предварительно полученных сферических наночастиц в гидротермальных условиях) форм. Синтезированные образцы были комплексно охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, БЭТ, ИК и КР-спектроскопией, РФЭС. По данным РФА дополнительных фаз не обнаружено. Лантан полностью вошел в структуру матрицы, о чем свидетельствует отсутствие его следов в надосадочных жидкостях.

Количество кислородных вакансий и дефектов оценивали на основании разработанных нами методик с использованием рентгеновских фотоэлектронных спектров O1s и КР-спектров, соответственно. Положение допанта в кристаллической решетке определяли квантово-химически с использованием оригинального подхода, также были рассчитаны зонные структуры для всех образцов и показано наличие малоинтенсивных уровней с энергетическими переходами, сопоставимыми с энергией видимого излучения.

Фотокаталитическую активность наночастиц изучали с использованием LED источника излучения на модельном красителе метиленовом голубом; было установлено, что на фотокаталитическую активность наночастиц оказывает основное влияние соотношение вакансий и дефектов и рассчитанная квантово-химически энергия взаимодействия красителя с поверхностью. Оптимальный образец позволяет достичь 95% деградации красителя после 60 минут облучения.

Фотолюминесцентные спектры ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) показали наличие широкого пика в области 400 – 600 нм, отвечающего, согласно литературным данным, собственной люминесценции диоксида олова. Обработка полученных спектров позволила выделить вклады от пиков в районе 413, 435, 466, 504 и 677 нм.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров: «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП», «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00762 А).

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА

Кочнева Е.М.¹, Пойменова Ю.А.¹, Камионская М.В.¹, Созарукова М.М.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
katerina80103@gmail.com

Наночастицы диоксида церия — яркий представитель нового класса биомиметиков. Способность выполнять функции ряда природных ферментов и относительно низкая токсичность делают нанодисперсный CeO_2 перспективным компонентом для создания препаратов нового поколения и тем самым актуализируют необходимость всестороннего анализа наночастиц CeO_2 , в том числе после взаимодействия с ключевыми биомолекулами — белками. Целью работы был анализ антиоксидантной активности наночастиц CeO_2 , модифицированных сывоточным альбумином человека (САЧ).

Электростатически стабилизированный золь CeO_2 (3 нм) синтезировали по методике, основанной на термогидролизе водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ [1]. Затем проводили функционализацию поверхности наночастиц диоксида церия с САЧ — основным антиоксидантом плазмы крови. В работе также были использованы биологические жидкости, близкие по составу к плазме крови, перитонеальная и синовиальная (суставная), содержащие альбумин. Были получены конъюгаты наночастиц с белком САЧ- CeO_2 NPs в мольном соотношении 1:1. Антиоксидантные свойства золь анализировали хемилюминесцентным методом в молекулярной модели генерации алкилпероксильных радикалов на основе 2,2'-азо-бис(2-амидинопропан) дигидрохлорида (источник радикалов, образующихся в результате термоиндуцированной реакции разложения) и люминола (чувствительный зонд) [2]. По данным хемилюминесцентного анализа был рассчитан параметр S (антиоксидантная емкость) как площадь области подавления свечения, обусловленного образованием свободных радикалов, после добавления исследуемых образцов. Получено, что связывание наночастиц CeO_2 с альбумином, выделенным из плазмы крови практически здоровых доноров ($n = 3$), перитонеальной жидкости пациенток с эндометриозом ($n = 3$) и синовиальной (суставной) жидкости ($n = 3$), в диапазоне исследованных концентраций приводит к усилению антиоксидантных свойств (рост показателя S) по сравнению с раствором индивидуального белка и немодифицированного золя CeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00251)

[1] *Shcherbakov A.B. et al.* Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated CeO_2 sols. – Mater. Res. Express, vol. 4, no. 5, p. 055008, 2017.

[2] *Alekseev A.V. et al.* Determination of antioxidants by sensitized chemiluminescence using 2, 2'-azo-bis (2-amidinopropane). – Mosc. Univ. Chem. Bull. vol. 67, no. 3, p. 127–132, 2012.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ ОКСИДОВ СОСТАВА



Курлыкин А.А.^{1,2}, Махонина Е.В.¹, Медведева А.Е.¹, Политов Ю.А.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Химический факультет МГУ

kurlikin2001@yandex.ru

В работе исследовано влияние условий (влияние среды - изопропиловый спирт, деионизированная вода, и водно-этанольная смесь и осадителя - гидроксид калия и оксалат аммония) сольвотермального синтеза на функциональные свойства обогащенных литием оксидов состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$, используемых в качестве активного вещества катода литий-ионного аккумулятора. Сольвотермальным методом были получены прекурсоры материалов. Для всех материалов характерны бесформенные агломераты, состоящие из отличающихся по размерам первичных частиц. Первичный размер частиц оказался критически важным параметром, определяющим электрохимические характеристики образцов (рис. 1).

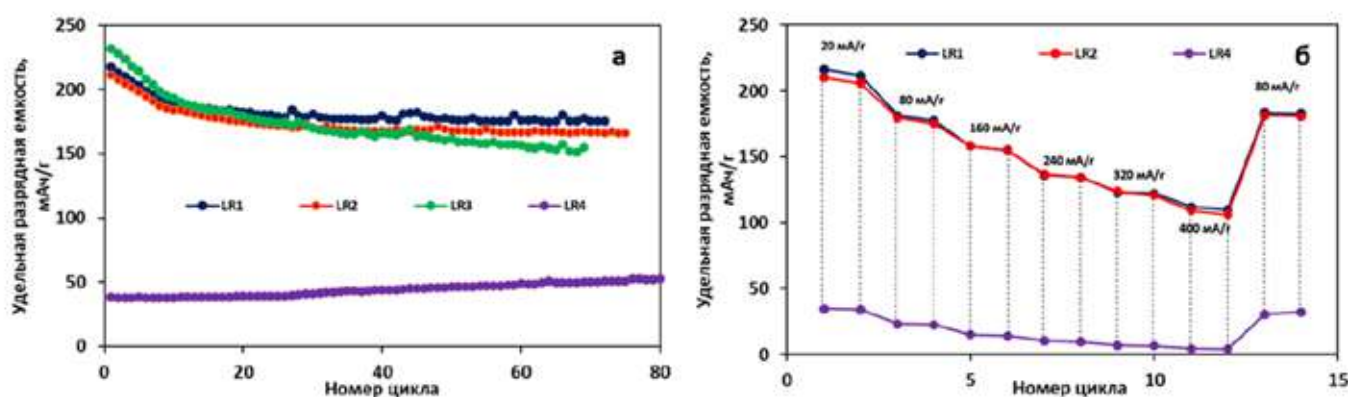


Рис. 1. Зависимости разрядной емкости образцов в диапазоне напряжений 2.5-4.7 В от номера цикла при токе 80 мА/г (а) и при разных токах разряда (б).

Образец с крупными первичными частицами (LR4) в процессе электрохимических испытаний показал наихудшие результаты. Образцы, синтезированные из прекурсоров, при получении которых использовали гидроксид калия и оксалат аммония в водной среде, показали близкие результаты испытаний (LR2 и LR3). Также схожи электрохимические характеристики образцов LR1 и LR2, синтезированных с помощью одного и того же осадителя (KOH) в разных средах (ИПС и вода). Показано, что различные вариации условий сольвотермального синтеза прекурсора значительно влияют главным образом на морфологию частиц получаемых материалов. Удалось подобрать условия сольвотермального синтеза так, что материалы, полученные этим способом сравнимы по своим характеристикам с материалами, полученными методом соосаждения (преимущественное использование данного метода на сегодняшний день).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
в рамках государственного задания ИОНХ РАН

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ И ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Левин Д.О., Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов С.В.

*ИМЕТ РАН, Москва, Россия
goshish726@gmail.com*

Особое место среди различных перспективных конструкционных материалов занимает керамика на основе системы диоксида циркония и оксида алюминия ($ZrO_2-Al_2O_3$). Выбор композиционного материала оправдан многообразием преимуществ её физико-химических и технологических свойств, таких как высокая прочность при изгибе [1], высокая коррозионно-износо- и термостойкость, также следует отметить одно из наиболее важных и полезных свойств – его биологическую совместимость [2]. Следует отметить и главный недостаток композиционного материала на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$. Несмотря на отличные свойства, при производстве изделия необходимо поддерживать высокую температуру спекания. Это усложняет процесс получения готовой продукции в связи с необходимостью использования дорогостоящего и энергоёмкого оборудования.

Актуальной задачей является разработка технологии композиционных керамических материалов на основе диоксида циркония оксида алюминия с пониженной температурой спекания.

Целью данной работы – синтез и изучение свойств керамических материалов 3Y-TZP (стабилизированного 3 мол.% оксида иттрия), содержащего 20 масс.% Al_2O_3 и добавку на основе $Vi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в количестве до 5 масс.%.

На первом этапе работы проводили синтез композиционных керамических порошков состава 3Y-TZP-20 масс. % Al_2O_3 . Порошки получали методом химического осаждения из водных растворов солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ классификации «хч». В качестве осадителя использовали раствор аммиака. После синтеза полученный осадок сушили, прокаливали при 650 °С и измельчали в планетарной мельнице при различных режимах. Измерение удельной площади поверхности полученного композиционного керамического порошка проводилась на приборе Tristar Micromeretics 3000 (США) методом низкотемпературной адсорбции азота Бруннауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ). Согласно данным БЭТ, удельная площадь поверхности составляла 32,3 м²/г.

Далее порошки прессовали методом одноосного прессования в виде балочек при давлении 100 МПа. Формованные образцы обжигали в воздушной атмосфере в интервале 1300-1600 °С. Открытая пористость материалов, обожженных при 1600 °С составила менее 2%.

[1] Yu Y., Liu X., Yuan Y., Yu W., Yin H., Yin Z., Zheng Y., He, X. Microstructural evolution and mechanical properties of nano-ATZ ceramics by solid solution precipitation //Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Т. 16. – С. 1293-1304.

[2] Carvalho A., Grenho L., Fernandes M. H., Daskalova A., Trifonov A., Buchvarov I., Monteiro F. J. Femtosecond laser microstructuring of alumina toughened zirconia for surface functionalization of dental implants //Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 2. – С. 1383-1389.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРХИНОЛОНОВ

Мадраимов М.Ш.¹, Турышев Е.С.²

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

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

tuhammadislom0099@gmail.com

Ионоселективные электроды (ИСЭ) в потенциометрии, благодаря широкой возможности к модификации и оптимизации состава мембраны, позволяют определять обширный спектр химических соединений: начиная от простых неорганических ионов, заканчивая сложными органическими лекарственными препаратами [1]. Актуальной задачей современной химии является разработка точных датчиков на различные вещества, в частности на фторхинолоны, которые обладают антибактериальными свойствами и широко используются в качестве антибиотиков.

В качестве активного компонента для такого ИСЭ был использован $\text{KB}_{10}\text{H}_9\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_3$ (масс. доля 1.4%), в качестве пластификатора – бис(-1бутилпентил)адипат (масс. доля 70%), а в роли полимерной матрицы – поливинилхлорид высокомолекулярный (масс. доля 28,6%). Измерения проводились в серии водных растворов норфлоксацина гидрохлорида (рис. 1).

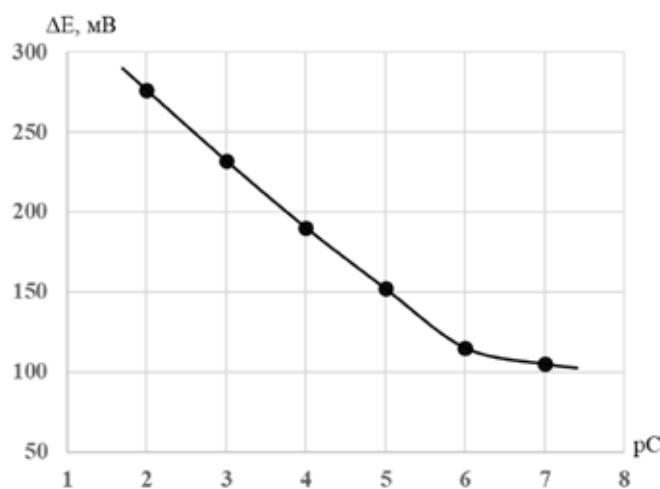


Рис. 1. Потенциометрическая характеристика ИСЭ на норфлоксацин гидрохлорид.

Полученный сенсор обладает Нернстовским откликом и линейностью в концентрационном диапазоне $10^{-2} - 10^{-6}$ М.

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

[1] *Turyshv, E. S., Kopytin, A. V., et al. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor – Talanta – 2022. – Т. 241. – С. 123239.*

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СОСТАВА $WO_3/g-C_3N_4$ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Медведева Е.Д.¹, Козлов Д.А.^{1,2}, Гаршев А.В.¹

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

² *Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН
MedvedevaED@my.msu.ru*

В настоящее время в гетерогенном фотокатализе актуальной областью исследований является получение композитных материалов, в которых возможна реализация гетероперехода. При создании контакта между фотокатализаторами происходит разделение фотогенерированных носителей зарядов – электронов и дырок, что приводит к повышению фотокаталитической активности (ФКА). Перспективными фотокатализаторами для получения таких композитов могут являться графитоподобный нитрид углерода $g-C_3N_4$, обладающий высокими значениями ФКА в реакциях восстановления, и оксид вольфрама WO_3 , демонстрирующий высокую ФКА в реакциях окисления. Получаемые композитные материалы $WO_3/g-C_3N_4$ могут позволить реализовать такие промышленно важные процессы, как разложение органических примесей, фотолиз воды и восстановление углекислого газа.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики гидротермального (ГТ) синтеза композитных материалов состава $WO_3/g-C_3N_4$ и изучение их фотокаталитических свойств. Для достижения поставленной цели нами были изучены процессы, происходящих при ГТ обработке $g-C_3N_4$, отработан синтез оксида вольфрама в ГТ условиях, определены оптимальные с точки зрения фазового состава условия синтеза композитов $WO_3/g-C_3N_4$ и исследованы их фотокаталитические свойства.

Для изучения влияния времени ГТ обработки на $g-C_3N_4$, золь $g-C_3N_4$ помещали в автоклав при 180°C в течение 2-14 часов, степень гидролиза оценивали по остаточной массе $g-C_3N_4$. Для установления состава и структуры продуктов были проведены их анализы с помощью методов ИК-спектроскопии, РФА и СННО-анализа. Синтез WO_3 в ГТ условиях осуществляли путём осаждения в кислой среде из водного раствора вольфрамата натрия. Для получения композитных материалов состава $WO_3/g-C_3N_4$ был предложен метод синтеза, заключающийся в ГТ обработке предварительно полученного термолизом меламина $g-C_3N_4$ в растворе вольфрамата натрия. Дополнительно производился отжиг композитов, полученных после ГТ обработки. В ходе этого синтеза WO_3 осаждается на поверхности $g-C_3N_4$, благодаря чему формируется контакт между полупроводниковыми фазами. ФКА полученных композитов оценивали в реакции генерации пероксида водорода из кислорода воздуха под действием УФ-излучения.

Таким образом, основным результатом данной работы является разработка ГТ метода синтеза композита состава $WO_3/g-C_3N_4$. Показано, что при длительности ГТ обработки более четырех часов структура $g-C_3N_4$ подвергается значительному гидролизу. Установлено, что формирование однофазного WO_3 из $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ происходит при pH=2,0 и возможно при четырех часах. При получении композитов установлено влияние $g-C_3N_4$ на фазовый состав кристаллизующегося оксида вольфрама в ходе ГТ обработки – увеличение содержания $g-C_3N_4$ приводит к формированию $WO_3 \cdot 0,33 \cdot H_2O$, а в больших количествах – моноклинной модификации WO_3 . После отжига данных образцов композиты содержали только гексагональную или моноклинную модификацию WO_3 . Измеренные значения ФКА полученных композитов превосходят более чем в три раза значение ФКА индивидуальных фотокатализаторов, полученных в тех же условиях, что подтверждает формирование контакта между полупроводниковыми фазами.

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Минакова П.В.^{1,2}

¹Лаборатория Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
pvminakova@edu.hse.ru

Литий-ионные аккумуляторы благодаря компактности, высокой мощности и малому саморазряду активно используются в различных областях человеческой деятельности. Современные исследования направлены на увеличение их безопасности, экологичности и энергоемкости. Последняя, в основном, определяется катодными материалами. В настоящее время наиболее активно используется LiCoO_2 , серьезными недостатками которого являются недостаточная стабильность, высокая цена и токсичность. Перспективным материалом является фосфат лития-железа LiFePO_4 (LFP), характеризующийся высокой стабильностью, экологической безопасностью, долговечностью и низкой стоимостью. Существенным его минусом являются невысокие величины электронной и ионной проводимости, что ограничивает сферы применения LFP.

В данной работе представлены результаты исследования композитных материалов на основе $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) и углеродных нанотрубок (УНТ). Предполагалось, что одновременное использование нескольких методов увеличения проводимости (создание проводящего покрытия, синтез наноматериала и гетеровалентное допирование) может позволить получить материалы с повышенными значениями электропроводности.

Фазовый состав композитов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции. Рассчитанные величины областей когерентного рассеяния $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ варьируются от 53 до 60 нм. По данным растровой электронной микроскопии введение 2 % Co^{2+} не приводит к значительным изменениям морфологии полученных материалов, тогда как введение 10 % Mn^{2+} приводит к образованию крупных агломератов $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$.

По данным электрохимического тестирования все образцы демонстрируют высокую стабильность, при этом наиболее перспективными представляются композиты на основе $\text{LiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{PO}_4$, максимальные значения электрохимической емкости которых составляют 167 мАч/г, что близко к теоретической емкости LFP (170 мАч/г). Кроме того, при возвращении на малые токи после проведения циклирования большими величина емкости $\text{LiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{PO}_4/\text{C}/\text{УНТ}$ даже несколько превышает исходные значения. Деградация всех материалов в течение 40 циклов не превышает 3%, что свидетельствует об их высокой стабильности в ходе циклирования. Однако во всем диапазоне плотностей тока емкости $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ оказались ниже, чем у композита LFP/C/УНТ, полученного в аналогичных условиях. По результатам работы можно сделать вывод, что значительного положительного эффекта (синергизма) от допирования и одновременного введения углеродных наноматериалов не наблюдается.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BiVO_4 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ H_2S И ЕГО СРАВНЕНИЕ С V_2O_5

Можаров Я.М., Марикуца А.В.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
yarik.mozh@gmail.com*

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной. Цель данной работы — определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере V_2O_5 и BiVO_4 и определение механизма взаимодействия BiVO_4 с газами-восстановителями.

Методами гидротермального синтеза и соосаждения были получены образцы BiVO_4 -НТ, BiVO_4 -СР, соответственно, а также V_2O_5 с размером кристаллитов 15-25 нм и удельной площадью поверхности до $8 \text{ м}^2/\text{г}$.

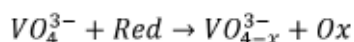
Согласно результатам РФА, фазовый состав BiVO_4 определяется способом получения: в гидротермальных условиях образуется моноклинная фаза, а методом соосаждения с последующим отжигом получается двухфазный образец с преобладанием тетрагонального BiVO_4 и примесью (10 мол.%) моноклинной фазы. V_2O_5 получен однофазным в альфа-модификации с орторомбической структурой.

Согласно СЭМ, выраженная анизотропия у частиц отсутствует, наблюдаются частицы размером от 15 до 150 нм. Также частицам свойственна агломерация в агрегаты размером до 10 мкм, которые в случае образца BiVO_4 -СР имеют форму микросфер.

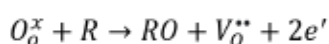
Методом термопрограммируемого восстановления водородом установлено, что образцы BiVO_4 активнее восстанавливаются, чем V_2O_5 , а в образце BiVO_4 -НТ наблюдается восстановление V^{+5} до V^{+2} . Методом термопрограммируемой десорбции аммиака установлено, что кислотность поверхности образца BiVO_4 -НТ ниже, чем у образцов BiVO_4 -СР и V_2O_5 , кислотность поверхности которых примерно одинакова.

На основе образцов были изготовлены газовые сенсоры и проведены измерения газовой чувствительности для различных газов-восстановителей в сухой и во влажной среде. Показано, что сенсоры на основе BiVO_4 селективны к H_2S при температуре 100-200 °С и имеют высокую чувствительность к H_2S и ацетону при температуре 300 °С.

Механизм взаимодействия с газами-восстановителями был исследован методом ИК-in-situ спектроскопии. Было установлено, что взаимодействие осуществляется благодаря кислороду решётки, связанному с ванадием, согласно реакции:



Таким образом, сопротивление сенсоров при пропускании газа-восстановителя уменьшается за счет увеличения числа кислородных вакансий в узлах кристаллической решетки согласно уравнению:



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ В КАЧЕСТВЕ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ГИБРИДНЫХ ЙОДОПЛОМБАТОВ

Москаленко А.К., Удалова Н.Н.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики
moskalenkoak@my.msu.ru*

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) на основе пленок гибридных йодоплюмбатов демонстрируют на момент 2023 года рекордный КПД в 25.7%, обуславливая высокий потенциал данного класса устройств к дальнейшей коммерциализации. Однако, низкая стабильность гибридных перовскитов к таким условиям эксплуатации, как облучение видимым светом, нагрев, электрическая нагрузка и др. является серьезным препятствием на данном пути. Одной из важнейших причин необратимой деградации светопоглощающего слоя является потеря компонентов с поверхности пленки, которую можно избежать с помощью нанесения на пленку перовскита барьерных слоев.

В данной работе в качестве барьерного материала были выбраны полисилоксаны, получаемые поликонденсацией хлорсиланов с различными заместителями в парах воды (фенилтрихлорсилан = ФТХС, хлорметилтрихлорсилан = ХМТХС, октилдиметилхлорсилан = ОДМХС), а также наносимые из раствора готового поли(гидрокси)этилсилоксана с молекулярной массой ~ 1300. Все используемые материалы предоставлены авторам сотрудниками ИСПИМ РАН.

Обнаружено, что нанесение и поликонденсация различных хлорсиланов на пленки перовскитов состава $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_3$ и $MAPbI_3$ (MA = метиламмоний, FA = формадиний) позволяет повысить интенсивность фотолюминесценции материала, средние времена жизни носителей зарядов и стабильность к облучению белым светом мощностью 100 мВт/см² в инертной атмосфере. Вероятно, улучшение данных характеристик происходит благодаря уменьшению количества дефектов на поверхности перовскитных пленок. Однако исследование фототермической стабильности ПСЭ на основе данных материалов демонстрирует отсутствие заметного роста стабильности устройств с полисилоксанами, что может свидетельствовать о протекании неполной поликонденсации хлорсиланов и образовании несплошного барьерного слоя, который не может препятствовать потере компонентов. Это предположение было подтверждено данными по фотоокислительной стабильности пленок, где ключевую роль в деградации материала играет кислород, сорбирующийся на незащищенную барьерным слоем поверхность перовскита и переходящий в активную форму супероксид-радикала, запуская цепочку необратимых реакций.

Для получения сплошного барьерного слоя в качестве прекурсора был использован раствор готового полисилоксана, не требующего стадии поликонденсации. Было обнаружено, что нанесение на пленку перовскита раствора поли(гидрокси)этилсилоксана различной концентрации (0.5, 1, 2, 3%) позволяет существенно увеличить фотоокислительную стабильность гибридных йодоплюмбатов, что свидетельствует о формировании на поверхности материала сплошного непроницаемого слоя полисилоксана, эффективно стабилизирующего гибридный материал от деградации.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПИРОХЛОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Ta}_2\text{O}_5$

Муравьев В.А., Жук Н.А.

*Сыктывкарский государственный университет имени Путьирима Сорокина
workmailmuravyov@yandex.ru*

Материалы на основе оксидных пироксидов используются в твердотельных устройствах в качестве термисторов, толстопленочных резисторов и коммуникационных элементов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Благодаря превосходным диэлектрическим свойствам, возможности регуляции диэлектрических свойств электрическим полем, низкой температуре спекания и химической совместимости с легкоплавкими Ag, Cu проводниками висмутсодержащие пироксиды перспективны для изготовления многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов. В кристаллической структуре пироксидов $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, выделяют две взаимопроникающие и слабо взаимодействующие подрешетки A_2O и B_2O_6 [1]. Октаэдры базисной структуры B_2O_6 , расположенные вокруг точек алмазной сетки, образуют связанный по вершинам тетраэдрический каркас, в пустотах которого размещаются два крупных катиона А и один дополнительный атом О на каждую формульную единицу $(\text{BO}_3)_2$ каркаса. В октаэдрах размещаются относительно малые катионы В (Ru(IV), Ta(V), Ti(IV), Zr(IV), Nb(V)), а крупные катионы А (Bi(III), Pb(II), Sm(III)) располагаются в искаженном восьмивершиннике, образованном атомами кислорода подрешеток A_2O и B_2O_6 . Благодаря структурной гибкости пироксидов отвечает широкий спектр замещений катионов в кристаллографических позициях А и В, что способствует образованию многих композиций с определенным набором практически полезных свойств.

В своем исследовании на основе фазового анализа образцов, синтезированных твердофазным методом, определили концентрационную область формирования никельсодержащих пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Ta}_2\text{O}_5$. Установили два критерия формирования смешанных пироксидов, выполнение которых приводит к образованию фазово чистых образцов. Суть критериев заключается в требовании соблюдения оптимальных степени замещения ионов подрешетки В (Ta(V)) и вакантности подрешетки А (Bi(III)). Результаты исследования апробированы на пироксидов в изученной ранее системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Nb}_2\text{O}_5$ [2].

[1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. Oxide pyrochlores - a review. Prog. Sol. St. Chem. 15 (1983) 55–143.

[2] M. Valant, D. Suvorov. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ Phase Diagram. J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2540–2543.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФИДОВ КРЕМНИЯ ИЗ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ

Никифорова П.К.¹, Бубёнов С.С.¹, Платонов В.Б.¹, Кононов Н.Н.², Дорофеев С.Г.¹

¹Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия
polina.k.nikiforova@chemistry.msu.ru

В данной работе мы представили методику синтеза наноразмерных кубических фосфидов кремния Si_3P_4 и SiP .

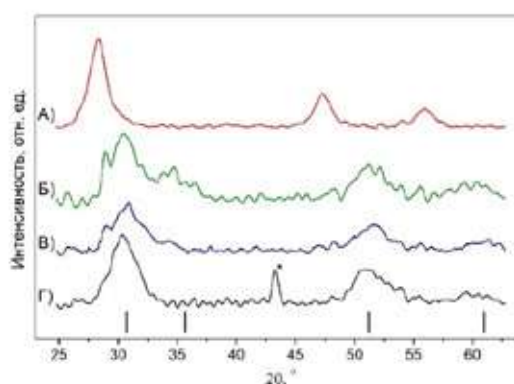


Рис. 1. рентгеновские дифрактограммы А) наночастиц кремния; наночастиц фосфида кремния, полученных при Б) 900 °С В) 670 °С Г) 400 °С.

По результатам РФА нами была получена фаза, отличная от кремния Рис.1. Фаза Si_3P_4 формируется при отжиге гидрогенизированных наночастиц кремния (НК Si), полученных путём газофазного травления, с избытком фосфора в интервале температур от 400 до 900 °С. Все наблюдаемые рефлексы можно отнести к кубической сингонии. Параметр ячейки для впервые экспериментально полученной кубической фазы Si_3P_4 со структурой дефектной цинковой обманки, равный 5.04 Å по данным РФА, оказался близким к ранее теоретически рассчитанному параметру ячейки $a=5.038$ Å [1]. При отжиге избытка НК Si с фосфором при 670 °С формируется кубическая фаза фосфида кремния с соотношением 1:1, ранее полученная только при 1700°С и давлении порядка 40-50 кбар [2].

Разработанный метод, включающий стадию газофазного травления, может быть применён для синтеза новых наноразмерных частиц арсенидов, сульфидов и селенидов. В случае синтезированных наночастиц кубических Si_3P_4 и SiP рассматривается потенциальное применение в изготовлении микросхем путём предоставления фосфора в качестве донора при диффузионном легировании пластин, создании материала для литий-ионных аккумуляторов в связи с наличием пустого пространства между частицами для расширения материала анода, а также в синтезах других фосфидов кремния в качестве прекурсора.

[1] Osugi J. et al. // The Review of Physical Chemistry of Japan. 1966. V. 15 P. 61–70.

[2] Xu M. et al. // Optics Express. 2006. V. 14. No. 2. P. 710–716.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АЭРОГЕЛИ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ

Новоселова К.Н., Баранчиков А.Е., Каменева С.В.

*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья,
ИОНХ РАН, г.Москва
knnovoselova@edu.hse.ru*

Аэрогели - это гели, в которых жидкость в порах заменена газом. В данной работе были получены смешанные АГ оксидов европия и гадолия с различным соотношением редкоземельных элементов ($\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$). В качестве исходных реагентов для золь-гель синтеза были использованы шестиводные нитраты европия и гадолия, пропиленоксид в качестве инициатора гидролиза и лимонная кислота [1], как хелатирующий агент. Последующая замена растворителя и обработка в сверхкритическом CO_2 привела к получению монолитных аэрогелей. Для улучшения люминесцентных свойств аэрогелей на этапе замены растворителя вводили 1,10-фенантролин и терефталевую кислоту [2]. Все полученные аэрогели демонстрировали люминесценцию под действием излучения 275 нм. Модификация сенсибилизаторами расширила спектр возбуждения до 312 нм, и значительно увеличила интенсивность основной полосы люминесценции европия при 619 нм.

[1] Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization // J. Mater. Process. Technol. 2008.

[2] Zhang Z. et al. A facile citric acid assisted sol-gel method for preparing monolithic yttria-stabilized zirconia aerogel // RSC Adv., 2015.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Паршукова К.Н., Рыльченко Е.П., Жук Н.А.

*Сыктывкарский государственный университет имени Путьирима Соркина
Kristinaparshukova17@gmail.com*

Методом твердофазного синтеза впервые получено семейство высокоэнтропийных твердых растворов на основе танталата висмута со структурой пирохлора (пр. гр. $Fd-3m$), содержащих в эквивалентных количествах атомы переходных 3d-элементов. Особенностью синтеза пирохлоров является многостадийный высокотемпературный процесс термообработки образцов в интервале 650-1050 °С в течении 60 часов и варьируемое от химического состава образцов количество примесной фазы триклинного ортотанталата висмута $BiTaO_4$ (пр.гр. $P-1$), обусловленное размещением ионов 3d-элементов в подрешетке висмута. Образование примеси удается предотвратить путем создания вакансий в висмутовой подрешетке. Образцы характеризуются плотной малопористой микроструктурой со средним размером зерна ~3.0 мкм. Параметр элементарной ячейки пирохлоров в зависимости от химического состава варьируется в диапазоне 10.4815-10.5223 Å. На примере соединения $Bi_{2-1/3}Cr_{1/6}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Co_{1/6}Ni_{1/6}Cu_{1/6}Ta_2O_{9+\Delta}$ ($a=10.4811$ Å) рассматриваются электрические и оптические свойства, особенности фазообразования. Результаты исследований открывают перспективу целенаправленной химической сборки сложных мультикомпонентных соединений для каталитических приложений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

Погиба А.А.¹, Захарченко Т.К.^{2,3}

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

²ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

rogibaaa@my.msu.ru

Для развития альтернативных источников энергии необходимо развитие стационарных накопителей энергии. В качестве одной электрохимических систем для таких накопителей рассматриваются натрий-ионные аккумуляторы [1]. Одним из перспективных катодных материалов для таких ячеек является фаза $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, демонстрирующая высокие показатели удельной электроёмкости, достигающие 173 мАч/г. Однако, в процессе циклирования ёмкость ячеек с таким материалом значительно снижается из-за окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода, способствующих деградации кристаллической структуры. Одним из предложенных методов решения данной проблемы является частичное замещение никеля на магний, который позволил бы стабилизировать данную структуру [2]. Другой важной проблемой для развития технологии металл-ионных аккумуляторов является безопасность используемых материалов. Один из ее критериев - высокая термическая устойчивость, в том числе в заряженном состоянии [3].

В ходе работы был проведён твердофазный синтез образцов $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ с $x=(0; 1/9; 1/6; 2/9)$ из соответствующих оксидов и карбоната натрия, фазовый состав образцов был подтверждён с помощью рентгенофазового анализа. На основе полученных веществ были изготовлены электроды путем нанесения катодной пасты, полученной в результате смешивания оксидной фазы с сажей и поливинилиденфторидом при растворении в N-метилпирролидоне. Для проведения электрохимических испытаний были собраны полуячейки с анодом из металлического натрия и раствором NaPF_6 в 0.5M пропиленкарбонате в качестве электролита. Согласно данным гальваностатического циклирования, максимальное значение удельной ёмкости при среднем значении удельного тока 0,053 А/г составило 142 мАч/г для замещения $x=0$ и 123 мАч/г для $x=1/9$. Также было установлено, что при циклировании материала без магния происходит быстрое снижение емкости, что свидетельствует о деградации материала при этом для $x=1/9$ емкость в ходе циклирования не меняется, что говорит о подавлении процессов деградации при наличии магния. Для $x=1/6, 2/9$ не удалось получить значения емкости превышающие 82 мАч/г, что указывает на невозможность их практического применения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия с последующим рентгенофазовым анализом незаряженных катодных материалов продемонстрировали стабильность всех материалов в незаряженном состоянии в диапазоне температур от 50 до 450°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-22-13-00427

1. Kubota K., Chem. Rec. 2018. Т. 18, № 4. С. 459–479.
2. Tapia-Ruiz N., Energy Environ. Sci. 2018. Т. 11, № 6. С. 1470–1479.
3. Samigullin R.R., ACS Appl. Energy Mater. 2022. Т. 5, № 1. С. 14–19.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Рассказов И.Е.¹, Иони Ю.В.²

¹НИТУ МИСус

²ИОНХ РАН

privalovai@igic.as.su

Металлы и металлические сплавы используются в качестве традиционных материалов для экранирования электромагнитных помех из-за их превосходной электропроводности. К сожалению, им присущи легкая коррозия, большой вес и хрупкость, которые серьезно ограничивают их применение. Поэтому крайне необходимы гибкие, легкие и ультратонкие экранирующие материалы для электромагнитных помех. Большое количество исследований посвящены разработке композитов в виде тонких полимерных пленок с наполнителями для защиты от электромагнитных помех благодаря их гибкости, легкому весу, отличной коррозионной стойкости и хорошей технологичности.

Материалом для создания композитов может стать оксид графена (ОГ) или восстановленный оксид графена (ВОГ)[1]. Оксид графена представляет собой sp^2/sp^3 -гибридизованную двумерную решетку атомов углерода, на поверхности которой находятся различные кислородсодержащие группы. При обработке ОГ восстановителями или нагреве до высоких температур происходит удаление кислородсодержащих групп и получается ВОГ. Оксид графена также отлично подходит в качестве основы для создания композита, так как может образовывать псевдополимерную форму, или бумагу, отличающуюся гибкостью и прочностью, а также обладающую диэлектрическими свойствами[2].

В данной работе был получен и исследован композиционный материал на основе ВОГ, содержащий наночастицы никеля на своей поверхности. Для его получения соли никеля растворялись в воде и добавлялись к дисперсии оксида графена под действием мощного УЗ. Далее из системы медленно удаляли растворитель, что приводило к образованию тонкой, гибкой пленки. Полученную пленку ОГ и солей никеля обрабатывали в сверхкритическом изопропанол в течение 24 часов. После обработки пленка сохраняла свою целостность, оксид графена восстанавливается до ВОГ, соли никеля с органическим анионом – до металлического никеля. Полученные композиты охарактеризованы при помощи РФА, Раман-спектроскопии, СЭМ и ПЭМ. Показано, что синтезированные образцы материалов на основе ВОГ и наночастиц никеля могут проявлять магнитные и проводящие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-19-00110

[1] Sarker F., Karim N., Afroj S., Koncherry V., Novoselov K. S., Potluri P. High-Performance Graphene-Based Natural Fiber Composites. // ACS Applied Materials and Interfaces, 2018. V.10. №40. P.34502–34512.

[2] Vallés C., David Núñez J., Benito A. M., Maser W. K. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. // Carbon, 2012. V. 50. № 3. P. 835–844.

РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА, ПОЛУЧЕННЫЕ В РАЗЛИЧНЫХ БУФЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Рассолова Ю.Р.¹, Мурашко А.М.¹, Филиппов Я.Ю.^{1,2}

¹*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия*

²*НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова*

rassuliya555@gmail.com

Наиболее перспективными биоматериалами для имплантатов служат биорезорбируемые материалы, то есть те, которые способны растворяться в среде межтканевой жидкости. К ним относят, например, материалы на основе октакальциевого фосфата (ОКФ). Следует отметить, что некоторые органические соединения, в основном, дикарбоновые кислоты, могут внедряться в структуру ОКФ, что способствует улучшению биодеградации материала. Особый интерес представляют реакционно-связанные материалы (РСМ), которые сочетают в себе высокую растворимость, характерную для цементов и высокую прочность, свойственную керамике. Таким образом, целью данной работы стала разработка метода получения РСМ на основе ОКФ и исследование его механических и биологических характеристик.

Для синтеза ОКФ использовали двухстадийный подход с образованием материала на основе брушита в качестве промежуточной фазы. При осуществлении такого подхода брушит синтезировали из смеси β -ТКФ и МКФМ, которую спрессовывали в цилиндры, а затем помещали в воду на 24 часа. В дальнейшем, полученный материал выдерживали на протяжении 1 дня, 3 дней, 7 дней и 14 дней в ацетатном и сукцинатном буфере при $\text{pH} = 7.5$ и температуре 40°C , $\text{pH} = 7$ и 50°C , $\text{pH} = 6.5$ и 60°C с образованием ОКФ. Был проведен анализ степени конверсии ОКФ из брушита в зависимости от времени и температуры, а также были подсчитаны параметры кристаллической решетки.

По данным растровой электронной микроскопии после первой стадии синтеза наблюдаются образование крупных пластинчатых кристаллов, характерных для брушита, тогда как на второй стадии – формирование мелких кристаллов ОКФ. Предел прочности при сжатии для материала на основе брушита и на основе ОКФ составил 10.7 ± 2.6 МПа и 6.3 ± 1.0 МПа соответственно. Модуль Юнга: 1.1 ± 0.3 ГПа и 0.7 ± 0.1 ГПа, что приемлемо для медицинского использования.

Полученные материалы демонстрируют высокую биоактивность, что подтверждается выпадением на поверхности образцов мелких кристаллов гидроксиапатита из раствора $5 \times \text{SBF}$. Значения pH и pCa , формируемого в растворе материалами лежит в допустимом для биологического применения диапазоне. После посева клеток на поверхность образцов количество живых клеток на поверхности ОКФ больше, чем на поверхности брушита, что свидетельствует о меньшей токсичности данного материала.

Таким образом, была разработана методика получения РСМ на основе ОКФ, изучена глубина протекания реакции в зависимости от времени при различных температурах, а также проведены успешные биологические и механические тесты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-19-00219 “Новый подход к конструированию остеоиндуктивной биокерамики сложного состава и архитектуры на основе стабилизированных лазеритоподобных фаз”.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ И МИКРОПЛОТТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ПЛЁНОК НА ЕГО ОСНОВЕ

**Рахимова З.И.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹,
Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
zar1406@mail.ru

На сегодняшний день диоксид титана вызывает очень большой интерес со стороны исследователей благодаря широкому спектру областей применения. Так, материалы на основе диоксида титана перспективны в фотокатализе, солнечных элементах, газовой сенсорике, электрохромных устройствах. Для многих применений важны такие параметры материала как дисперсность, морфология, кристаллическая структура и её дефектность, что часто зависит от метода синтеза. Востребованными методами получения оксидных наноматериалов являются золь-гель технология и гидротермальный синтез [1–3]. Комбинация обоих методов способствует расширению возможностей по трансформации различных параметров получаемого материала. При золь-гель синтезе оксидных наноматериалов в качестве прекурсоров представляются перспективными алкоксоацетилацетонатные комплексы металлов. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза наноразмерного диоксида титана, допированного европием, при сочетании золь-гель технологии и гидротермальной обработки с применением алкоксоацетилацетонатов титана и европия в качестве гидролитически активных прекурсоров.

На первом этапе были приготовлены растворы комплексов, для чего тетрабутоксид титана и ацетилацетонат европия(III) смешивались и растворялись в *n*-бутаноле в соотношениях, необходимых для получения оксидов заданного состава. Полученные растворы прекурсоров с различным соотношением металлов были аттестованы методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. Затем были инициированы процессы гидролиза и поликонденсации прекурсоров, изученные при помощи ротационной вискозиметрии. Полученные дисперсные системы далее подвергались гидротермальной обработке. Сформировавшиеся в результате оксидные нанопорошки были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, РФА, РЭМ, синхронного термического анализа. На втором этапе были приготовлены функциональные чернила для формирования методом микроплоттерной печати пленок, охарактеризованных далее с помощью различных физико-химических методов.

[1] Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R., et al. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived $(\text{In}_2\text{O}_3-10\%\text{SnO}_2)/\text{V}_2\text{O}_5$ films – Colloids and Interface Science Communications, 2021, Vol. 43, p. 100452.

[2] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y., et al. Pen Plotter Printing of MnO_x Thin Films Using Manganese Alkoxyacetylacetonate – Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2021, Vol. 66, № 9, pp. 1416-1424.

[3] Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y., et al. Features of Hydrothermal Growth of Hierarchical Co_3O_4 Coatings on Al_2O_3 Substrates – Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, № 9, pp. 1304-1311.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ С НЕОРГАНИЧЕСКИМ КАРКАСОМ Пониженной размерности на основе йодидов свинца-формамидиния

Рябова А.Д.¹, Фатеев С.А.¹, Марченко Е.И.^{1,2}

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

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва, Россия

a4231115@gmail.com

В последнее десятилетие, полупроводниковые материалы на основе галогеноплюмбатов состава $APbX_3$ со структурой перовскита вызывают большой интерес в научном сообществе благодаря их уникальному набору оптоэлектронных свойств¹ и относительно простым способам синтеза², что делает очень перспективным практическое применение этого класса материалов. Солнечные элементы на основе галогенидных перовскитов считаются устройствами нового поколения в фотовольтаике, которые достигли высоких КПД до 25.7% для однопереходных перовскитных солнечных элементов и до 32.5% для перовскит-кремниевых tandemных солнечных элементов³, и с высокой вероятностью могут стать практически применимыми в обозримом будущем. В качестве наиболее перспективных составов выделяют твердые растворы на основе катионов формамидиния (FA^+) с добавлением катионов метиламмония (MA^+), в частности, для них достигаются самые высокие значения PLQY⁴. Тем не менее, несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных изучению влияния стехиометрии галогеноплюмбатов состава A_xPbX_{2+x} , большая часть результатов о фазовых равновесиях и свойствах для таких систем основана на данных, полученных для тонких пленок, формируемых, как правило, в крайне неравновесных условиях, или для монокристаллов, получаемых растворными способами.

Другой уникальной чертой семейства гибридных галогенидных перовскитов является возможность получения широкого набора различных структур, с размерностью неорганического каркаса от 3D вплоть до 0D. Однако подавляющее большинство стратегией структурного дизайна гибридных соединений основано на использовании объемных органических катионов в качестве темплатирующих агентов для получения желаемой структуры.

В данной работе представлен альтернативный метод дизайна материалов состава $(MA_yFA_{1-y})_xPbI_{2+x}$, заключающийся в снижении размерности исходной структуры перовскита $MA_yFA_{1-y}PbI_3$ (3D) добавлением в систему йодидов FAI и/или MAI. При этом процесс синтеза проходит при термодинамически равновесных условиях, в среде толуола и с использованием йода в качестве медиатора массопереноса. В частности, были получены и охарактеризованы 4 новые низкоразмерные фазы: «1D» – FA_3PbI_5 , «1.5D» – $(MA_yFA_{1-y})_{26}Pb_{10}I_{36}$, «2D» – FA_2PbI_4 , «2.5D» – $(MA_yFA_{1-y})_{1.5}PbI_{3.5}$, получены их структуры и проведено полнопрофильное уточнение параметров методом Ритвельда на основании данных РФА с порошков, а так же построена фазовая диаграмма системы PbI_2 -MAI-FAI.

Экспериментально выявлено последовательное увеличение ширины оптической запрещенной зоны и максимумов фотолюминесценции в ряду снижения размерности структуры фаз $3D < 2.5D < 2D < 1D$. Квантово-химические расчеты предсказывают монотонное снижение электронной размерности вместе со снижением структурной, кроме того снижается дисперсия в области максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости.

1. Fu, Y. *et al.* Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties. *Nat. Rev. Mater.* **4**, 169–188 (2019)
2. Park, N. G. & Zhu, K. Scalable fabrication and coating methods for perovskite solar cells and solar modules. *Nat. Rev. Mater.* **5**, 333–350 (2020).
3. NREL. Best Research-Cell Efficiencies. NREL, accessed 06.12.2022. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (2022).
4. Warby, J. *et al.* Understanding Performance Limiting Interfacial Recombination in pin Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2103567 (2022).

ЭКОЛОГИЧНОЕ УДАЛЕНИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА

Скрипкин Е.В., Черезова Н.К., Подурец А.А., Шишов А.Ю., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Булатов А.В., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
skripkin.053@gmail.com*

Проблема загрязнения водных ресурсов антибиотиками становится всё более актуальной. Одним из наиболее распространенных классов антибиотиков являются сульфаниламиды, широко применяемые в клинической практике, а также для профилактики заболеваний сельскохозяйственных животных. Контакт антибиотиков с бактериями в очистных сооружениях может приводить к возникновению антибиотикорезистентных возбудителей заболеваний. Для решения этой проблемы в последнее время активно развивается технология фотокатализа, основанная на быстром разложении антибиотиков с использованием радикалов, формирующихся при взаимодействии света с полупроводниковыми наночастицами. В данной работе мы предлагаем использовать как фотокатализатор наночастицы диоксида олова, область действия которых находится в УФ диапазоне, что отвечает используемым сейчас схемам очистки сточных вод, а также позволяет проводить одновременно и антибактериальную обработку.

С использованием специально разработанных процедур синтеза методом осаждения нами получены 6 образцов сферических наночастиц SnO_2 с размерами менее 5 нм и различными структурными параметрами (параметры элементарной ячейки, количество кислородных вакансий и дефектов). Проведена их комплексная характеристика, в том числе расчетными методами, установлена взаимосвязь «условия синтеза – структурные параметры». Тестирование фотокаталитической активности образцов проведено с использованием модельного циклического органического соединения – красителя метиленового голубого (МВ) под действием УФ излучения в течение 7 минут; установлено, что процент деградации определяется соотношением вакансий и дефектов, а основным действующим радикалом является супероксид радикал. Продукты деградации изучены методом масс-спектрометрии, влияние процессов фотодegradации на поверхностный состав фотокатализатора исследовано методом ИК-спектроскопии.

Для образца с оптимальными характеристиками с помощью метода ВЭЖХ-УФ изучены кинетические зависимости деградации смеси сульфацина, сульфадимезина и сульфаметоксазола с концентрацией 10 мг/л. Установлено, что более 90% разложения всех трех компонентов смеси достигается через 35 минут обработки, при этом скорость деградации зависит от выраженности взаимодействия антибиотик – поверхность фотокатализатора (рассчитана квантово-химически на основании его параметров). Обнаруженные нами закономерности закладывают основы для рационального дизайна материалов для экологической очистки сточных вод.

Автор благодарит ресурсные центры «Оптические и лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00408.

СИНТЕЗ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧЕРНИЛ

**Соломатов И.А.^{1,2}, Фисенко Н.А.^{1,3}, Горобцов Ф.Ю.¹, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая Школа Экономики», Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

ivan.solomatov@outlook.com

В настоящее время активно разрабатываются новые подходы к получению наноструктурированных функциональных покрытий. Так, диоксид олова является широкозонным полупроводником n-типа, благодаря чему находит широкое применение в различных научно-технических сферах, а именно в хемосенсорике, электронике, катализе и альтернативной энергетике. При этом важно получать наноразмерные материалы, так как это повышает проводимость покрытий, улучшает их оптические и фотокаталитические свойства. Для формирования функциональных покрытий большую популярность набирают аддитивные технологии, повышающие воспроизводимость и адресность нанесения материала, скорость процесса нанесения, а также позволяющие изготавливать материалы как объёмного, так и планарного типа [1, 2]. Для применения печатных методов в качестве чернил активно используются дисперсные системы, что позволяет снизить требуемое количество наносимых слоев, избежать высокотемпературной термообработки и получать структуры с заданным размером частиц. При этом одним из наиболее оптимальных подходов к синтезу наноматериалов является метод химического осаждения, который позволяет гибко варьировать свойства продукта. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза SnO₂ методом химического осаждения и его применение в качестве компонента функциональных чернил. Для этого применяли водный раствор хлорида олова(II), к которому добавляли раствор гидрата аммиака, после чего отделяли образующийся осадок и формировали суспензию на его основе. При получении наночастиц SnO₂ было рассмотрено влияние состава реакционной системы на процесс синтеза. Полученные системы были изучены с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

[1] N.P. Simonenko, N.A. Fisenko, F.S. Fedorov, T.L. Simonenko, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, G. Korotcenkov, V. V Sysoev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Printing Technologies as an Emerging Approach in Gas Sensors : Survey of Literature, Sensors, 2022, 22, 3473.

[2] N.A. Fisenko, I.A. Solomatov, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Atmospheric Pressure Solvothermal Synthesis of Nanoscale SnO₂ and Its Application in Microextrusion Printing of a Thick-Film Chemosensor Material for Effective Ethanol Detection, Sensors, 2022, 22, 9800.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОКСИНИЕВОГО ПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО- ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{11}O_2CCH_3]^-$ С (ДИАЦЕТОКСИЙДО)БЕНЗОЛОМ $C_6H_5I(OC(O)CH_3)_2$

Степанова М.П.^{1,2}, Колбунова А.В.¹, Клюкин И.Н.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,
Ленинский Проспект, 119991, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Факультет химии,
Москва, Мясницкая ул., 20, 101000, Россия
mpstepanova@edu.hse.ru

Протонированные комплексы клозо-декаборатного аниона и производные на их основе представляют собой перспективные соединения для синтеза полизамещенных производных с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород. В настоящей работе на первой стадии на основе взаимодействия $[B_{10}H_{11}]^-$ с CH_3COOH нами было получено монозамещенное карбоксониевое производное вида $[B_{10}H_9OC(OH)CH_3]^-$. На следующей стадии была осуществлена внутримолекулярная циклизация полученных монозамещенных карбоксониевых производных с образованием $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$.

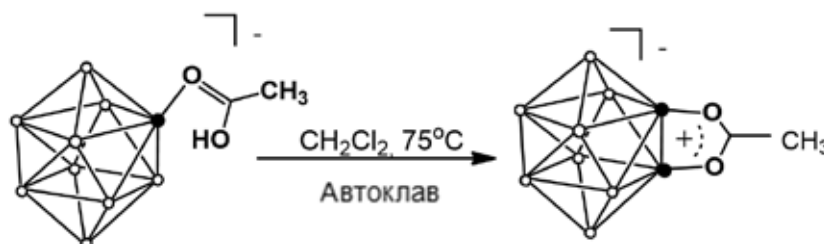


Рис. 1. Внутримолекулярная циклизация с образованием $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$

На третьей заключительной стадии было проведено взаимодействие $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$ с диацетоксидбензолом. Данный процесс привел к получению бифункционального производного, содержащего две гидроксильные группы $[B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$. Данный процесс протекал при комнатной температуре. Целевое соединение было охарактеризовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (^{11}B , 1H , ^{13}C).

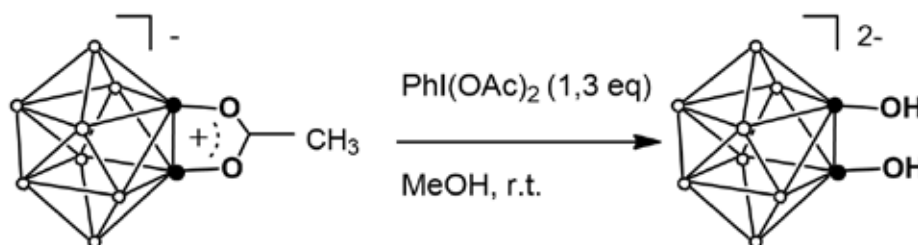


Рис. 2. Образование дигидрокси-производного $[B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-73-00201

УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ ПОЗИЦИЙ АТОМОВ С БЛИЗКИМ КОЛИЧЕСТВОМ ЭЛЕКТРОНОВ В СТРУКТУРАХ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА РЕЗОНАНСНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

Султановская А.С.¹, Горбачев Е.А.², Бетге С.³, Диннебир Р.³, Казин П.Е.²

¹ Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

³ Институт исследований твердого тела им. Макса Планка, 70569, Штутгарт, Германия
sult_alex@mail.ru

Гексаферриты М-типа – это твердые оксидные соединения с общей формулой $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Sr, Pb$). Ионы железа расположены в пяти различных кристаллографических позициях: трёх октаэдрических ($2a, 4f_2, 12k$), одной тетраэдрической ($4f_1$) и одной тригонально-бипирамидальной ($2b$). Вследствие такого распределения магнитных моментов ионов железа в кристаллической структуре, гексаферриты проявляют ферримагнитные свойства, которые можно прецизионно настраивать путем частичного замещения ионов железа. Установление заселенностей легирующих атомов по кристаллографическим позициям позволяет моделировать функциональные свойства соединений. Резонансная рентгеновская дифракция на источнике синхротронного излучения является надежным методом установления позиций элементов, близких по таблице Менделеева, благодаря использованию частоты излучения, близкой к краю поглощения исследуемых атомов.

В представленной работе, с помощью цитратно-нитратного метода были синтезированы образцы гексаферритов, в которых ионы Fe^{3+} частично замещены ионами $Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}$ и образцы гексаферритов, полученных при одновременном частичном замещении Sr на Ca и Fe^{3+} на Al^{3+} ($Sr_{0,66}Ca_{0,33}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$). Полученные образцы были исследованы с помощью резонансной рентгеновской дифракции. Согласно уточнению кристаллической структуры по методу Ритвельда для соединений состава $Sr_{0,66}Ca_{0,33}Fe_6Al_6O_{19}$ ионы Al^{3+} преимущественно заполняют позиции $2a$ и $12k$. Для соединений $SrFe_6M_6O_{19}$ ($M = Ga, Cr, Mn$) в случае легирования ионами Ga^{3+} замещение железа происходит преимущественно в позициях $2a, 12k$ и $4f_1$. При легировании ионами Cr^{3+} заместители в основном заполняют позиции $2a$ и $12k$. В случае легирования ионами Mn^{3+} ионы железа замещаются преимущественно в позициях $2a, 12k$ и $4f_1$ (Табл. 1).

Табл. 1. Процент замещения ионов железа в различных кристаллических позициях для степени замещения ионов железа $x = 6$.

Заместитель	Доля замещения в различных позициях %				
	2a	2b	4f ₁	4f ₂	12k
Al ³⁺	90 %	21 %	23 %	26 %	65 %
Ga ³⁺	70 %	42 %	64 %	25 %	52 %
Cr ³⁺	80 %	9 %	8 %	56 %	64 %
Mn ³⁺	59 %	35 %	66 %	18 %	54 %

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект №21-53-1200.

НАНОЛИСТЫ ZnO КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

**Ткаченко Д.С., Кочнев Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,
Осмоловская О.М.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
dmitry.tka12@gmail.com*

В последние годы всё более актуальной проблемой становится загрязнение окружающей среды органическими соединениями, такими как антибиотики и красители. Большая часть из них не разлагается и со временем накапливается в почве и грунтовых водах. Традиционные методы, основанные на адсорбции загрязнителей, заключаются лишь в переносе органических соединений из одной среды в другую (например, из воды на активированный уголь).

Благодаря своим уникальным свойствам, в том числе обусловленным дефектами кристаллической структуры, наноматериалы из широкозонных полупроводников активно изучаются и в экологических приложениях. Для этих целей многообещающим представляется использование нанообъектов ZnO ввиду их нетоксичности, легко контролируемой морфологии частиц, а также фотолюминесцентных и фотокаталитических свойств. Фотокатализ — то есть катализ, активируемый видимым излучением, — является дешёвым перспективным способом очистки сточных вод от циклических органических соединений.

В связи с тем что ширина запрещённой зоны у ZnO составляет около 3,2 эВ, фотокатализ под действием видимого света становится возможным только благодаря наличию дефектов. В литературе это положение практически не рассматривается; а с учётом того, что фотокатализ включает в себя образование электронов и дырок под действием излучения, их миграцию на поверхность полупроводника с последующим образованием радикалов, которые и взаимодействуют с молекулой красителя, важной и до сих пор неизученной составляющей является изменение кинетики процесса в зависимости от количества дефектов.

С использованием специально разработанной методики были получены 9 образцов нанолистов ZnO, которые впоследствии были комплексно охарактеризованы; в том числе было оценено количество кислородных вакансий и дефектов. Была изучена кинетика процессов «тёмной» адсорбции и фотокаталитического разложения модельного красителя. Путём сравнения ИК-спектров образцов без обработки, после «тёмной» адсорбции, а также после фотокатализа было показано, что при облучении светом происходит фотокатализ, а не сорбция. Наличие продуктов деградации красителя было доказано при помощи ESI-МС.

Результаты исследования показали, что в зависимости от параметров нанолистов ZnO они демонстрируют деградацию в пределах от 50 до 80 % через 60 минут облучения видимым светом от LED-источника. Как «тёмная» адсорбция, так и фотокатализ описываются одним кинетическим уравнением первого порядка, что указывает на единственную стадию процессов. Скорость фотодegradации зависит от параметров нанолистов, что позволяет создать модель для её предсказания. В ходе работы были найдены оптимальные количество нанолистов и время облучения реакционной среды видимым светом. Также была обоснована возможность исключения «тёмной» адсорбции для фотокаталитического разложения модельного красителя, что позволит ускорить технологический процесс очистки сточных вод от циклических органических загрязнителей.

Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ «РДМИ», «ИТКН», «МРЦ “Нанотехнологии”», «МАСВ», «ВЦ», «ОЛМИ» и «ФМИП».

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТОДОЛЮМИНОФОРОВ, ИЗЛУЧАЮЩИХ В ДИАПАЗОНЕ ЖЕСТКОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

Товстик О.В.,¹ Кошелев Д.С.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

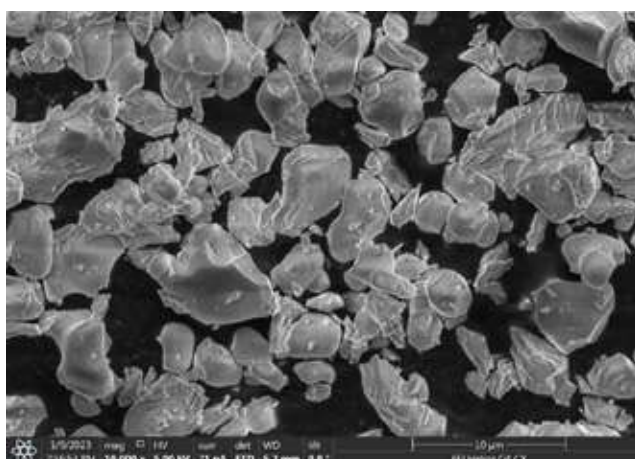
²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
olgato1401@gmail.com

В свете событий последних лет, в частности, пандемии COVID-19, все более и более актуальным становится вопрос о дезинфекции предметов и помещений, одним из способов которой является использование ультрафиолетового излучения в жестком (100-280 нм) и среднем (280-315 нм) диапазонах. В качестве источника подобного излучения широко распространены бактерицидные газоразрядные лампы на основе ртути, которые, однако, в результате длительного использования генерируют озон, в больших концентрациях опасный для человека. Также при повреждении колбы высвобождаются пары ртути, которые могут вызвать тяжелое отравление. В связи с этим актуальной тематикой является получение бактерицидных ламп с использованием явления катодолюминесценции.

Существует несколько классов излучателей в ультрафиолетовом диапазоне, среди которых наиболее эффективны материалы, испускающие за счет собственных дефектов, например, $ZnAl_2O_4$ (260-270 нм), а также соединения свинца (370 нм) и лантанидов: Gd^{3+} при 312 нм, Eu^{3+} при 370-420 нм, Ce^{3+} при 340 нм, Tb^{3+} при 370 нм, а также Pr^{3+} с излучением при 270 нм, обусловленным 5d-4f переходами [1]. Целью данной работы является синтез соединений, допированных Pr^{3+} , для применения в качестве катодолюминофоров, излучающих в диапазоне жесткого ультрафиолета.

Эффективность катодолюминесценции зависит от выбора матрицы, в качестве которой обычно используют устойчивые к ионизации неорганические соединения: оксиды, силикаты, бораты, фосфаты и др. В данной работе выбраны неорганические соли Y^{3+} , т.к. химические свойства и радиусы Y^{3+} и Pr^{3+} схожи. В результате методом твердофазного спекания при 1200 °С смеси оксалатов металлов, полученной методом осаждения из раствора, синтезированы $YVO_3:Pr^{3+}$, $YPO_4:Pr^{3+}$, $YPO_4:Bi^{3+}$.

Фазовый состав полученных соединений был подтвержден по РФА, равномерное распределение было показано с помощью EDX, также с использованием СЭМ было выявлено, что частицы имеют оптимальный для катодолюминофоров размер порядка 5 -10 мкм.



ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ Nafion/SiO₂

Трофименко Н.А.¹, Воропаева Д.Ю.²

¹Факультет Фундаментальной Физико-Химической Инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова

²Лаборатория Ионики Функциональных Материалов ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
modelkopp@yandex.ru

Электролит обеспечивает ионный транспорт в процессе работы аккумулятора и определяет значения плотности тока, его стабильность, безопасность, а также диапазон рабочих температур. Использование электролитов с униполярной проводимостью по катионам может значительно улучшить безопасность и продлить срок службы литиевого аккумулятора. Одним из примеров таких электролитов являются полимерные катиониты, изготовленные на основе коммерческой мембраны Nafion® с порами, заполненными низкомолекулярными апротонными пластификаторами. Введение в состав такого электролита инертных неорганических частиц, предположительно, должно значительно улучшить их эксплуатационные свойства.

В связи с этим целью данной работы являлось получение композитных полимерных электролитов на основе катионообменных мембран Nafion, содержащих частицы SiO₂, сольватированные низкомолекулярными апротонными растворителями, а также исследование их степени сольватации и транспортных свойств.

Для этого методом гидролиза тетраэтоксисилана аммиаком в водно-этанольном растворе был получен и очищен от примесей мелкодисперсный порошок SiO₂. Частицы SiO₂, полученные данным методом имеют широкое распределение по размеру: примерно 46% из них находится в диапазоне от 28,0 мкм до 2,8 мкм и 54% меньше 2,8 мкм.. Композитные мембраны Nafion-SiO₂, содержащие 2.0 и 4.5 масс.% SiO₂ были получены методом отливки из раствора. Из-за седиментации частиц SiO₂ в растворе полимера при отливке более крупные частицы оказались на нижней стороне композитной мембраны, а более мелкие распределены в объеме, что показало исследование скола методами СЭМ и ЭДС.

Было показано, что введение частиц SiO₂ в мембрану не приводит к изменению ионообменной ёмкости и для всех образцов она составила 0,79 ммоль/г по сравнению с 0.91 ммоль/г для исходной мембраны Nafion. Максимальные значения степени сольватации мембран, выдержанных в смеси этиленкарбоната-пропиленкарбоната (7 молекул растворителя на одну функциональную группу мембраны) и ионной проводимости (0,11 мСм/см), а также минимальные значения энергии активации (13,4 кДж/моль) получены для мембраны, содержащей 2,0% SiO₂. В составе симметричной ячейки Li/Nafion:2%SiO₂:ЭК-ПК/Li методом Брюса-Винсента были определены числа переноса $t^+(\text{Li}^+) = 0,7$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-20229.

ПОЛУЧЕНИЕ ГКР-АКТИВНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Труфанова Э.А.^{1,2}, Котцов С.Ю.²

¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет химии, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
evelinatrufanova@yandex.ru*

Аэрогель по ИЮПАК — это «коллоидная система, состоящая из дисперсионной среды – микропористого твердого вещества, в котором дисперсная фаза представляет собой газ». Особый интерес представляет получение композитов аэрогелей с наночастицами (НЧ) серебра за возможность получения твёрдых однородных материалов с плазмонными свойствами в связи с возможностью их применения в качестве хорошо воспроизводимых субстратов в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) жидкостей и газов. В последнее время широко изучаются аэрогели на основе биополимеров из-за их экологичности, дешевизны сырья и биосовместимости. Тем не менее, в литературе отсутствуют данные модификации НЧ серебра аэрогелей хитозана, чьи аминогруппы обладают высоким химическим сродством к серебру, с целью получения субстратов для спектроскопии ГКР.

Целью данной работы являлась разработка методики модификации аэрогелей на основе хитозана наночастицами серебра при помощи глутарового альдегида, служащего для химической сшивки полимерных нитей хитозана и восстановления серебра.

Для получения аэрогелей в 100 мл 2 % уксусной кислоты растворили 3 г хитозана (50-190 кДа, Aldrich). В 2 мл полученного раствора добавили навеску AgNO_3 , варьируя массу соли от 0.05 до 0.5 г, в качестве гелирующего агента использовали 300 мкл 0.05 % раствора глутарового альдегида. Полученные лиогели оставили при комнатной температуре в течение недели до полного восстановления серебра. Далее гели промыли чистым изопропиловым спиртом, меняя растворитель 1 раз в день на протяжении 3-х суток. Аэрогели получили путем низкотемпературной сверхкритической сушки в диоксиде углерода ($T_{\text{крит}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит}} = 72.8 \text{ бар}$). В качестве образца сравнения получили аналогичный аэрогель хитозана без использования серебра.

Дифрактограммы полученных аэрогелей содержали только рефлексы кубической модификации серебра. Наличие плазмонного резонанса в аэрогелях подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Полученные аэрогели, модифицированные наночастицами серебра, оказались эффективными субстратами для спектроскопии ГКР, позволяя проводить обнаружение аналита родамина 6G в концентрациях вплоть до 10^{-6} М .

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕЛЕЙ ЛАКТАТОВ ИТТРИЯ: ЛЕГИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Цзя Ч.¹, Япрынцева А.Д.²

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия
great.nlncka@yandex.com

Гели, образованные сеткой нановолокон, очень редки для неорганических соединений. К настоящему времени в литературе известны только гели на основе волокон оксигидроксида ванадия, фосфата церия (IV) и гидроксолактата иттрия. Механизм образования таких гелей малоизучен, предполагается, что важную роль в нем играет полимеризация соответствующих комплексов металлов. Получаемые волокнистые структуры перспективны для создания сорбционных, каталитических, мембранных и сенсорных материалов. Из гелей, образованных сеткой волокон, получают ксерогели и аэрогели с рекордно низкими значениями плотности (до 1 мг/см³) и рекордно высокими значениями пористости (>99 %) материала.

Гидроксо соединения иттрия интересны возможностью легирования другими лантанидами для получения сенсорных материалов. Так, легирование слоистого гидроксида иттрия катионами тербия приводит к люминесценции в видимой области спектра, что используют как аналитический сигнал для определения соединений Cr(IV) в водных растворах с пределом обнаружения до 10⁻⁶ М. Легирование слоистого гидроксида иттрия катионами Ce³⁺ позволило создать на основе полученного соединения датчик окислительно-восстановительного потенциала.

Целью данной работы стала разработка методик синтеза и исследование люминесцентных свойств гидроксолактата иттрия, легированного люминесцирующими в видимой области спектра катионами Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Ce³⁺. Для достижения цели были выполнены следующие задачи: 1. Проведение гомогенного гидролиза катионов Y³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ и Ce³⁺ в присутствии L-молочной кислоты. 2. Сушка продуктов гидролиза на воздухе и в сверхкритическом CO₂. 3. Проведения взаимодействия полученных ксерогелей и аэрогелей с водными растворами бензолкарбоновых кислот. 4. Анализ состава, структуры и свойств полученных материалов методами РФА, РСМА, РЭМ, ТА, БЭТ и люминесцентной спектроскопии.

Показано, что индивидуальные гидроксолактаты Y, Dy и Tb практически не отличаются по структуре и морфологии. В случае синтеза в присутствии Eu³⁺ были получены наиболее крупные частицы гидроксолактатов РЗЭ. Синтез в присутствии Ce³⁺ привел к образованию частиц CeO₂. Гидролиз хлорида иттрия в присутствии L-молочной кислоты и катионов Ce³⁺, Dy³⁺, Eu³⁺ и Tb³⁺ не приводит к заметным изменениям состава, структуры и морфологии гидроксолактата иттрия. Для легированных лактатов иттрия реальное соотношение катионов близко к номинальному. Водные растворы солей карбоновых кислот сенсбилизируют люминесценцию ксерогелей гидроксолактатов иттрия, легированных катионами Eu³⁺ и Tb³⁺. Интенсивность люминесценции катионов Eu³⁺ и Tb³⁺ возрастает с концентрацией водного раствора определяемой соли, показывая максимальную чувствительность по отношению к изменению содержания терефталат-аниона в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-00041.

РЕГИДРАТАЦИЯ ПРОДУКТОВ ОТЖИГА СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ ИТТРИЯ: РОЛЬ АНИОННОГО СОСТАВА

Чжао Ч.¹ Япрынцев А.Д.²

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

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

2283266092@qq.com

Среди слоистых неорганических соединений существует два класса соединений, состоящих из положительно заряженных слоев и анионов между ними: слоистые двойные гидроксиды (СДГ) металлов и слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ). Благодаря такому строению слоистые гидроксиды обладают анионообменными свойствами, что активно используется для создания сорбентов, средств доставки лекарств, нанореакторов и др. Уникальным свойством СДГ является их «эффект памяти». Он заключается в том, что продукты отжига СДГ металлов при температурах 400 - 800 °С при контакте с воздухом или водой регидратируется с образованием исходных СДГ. Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) имеют схожую с СДГ структуру и свойства, однако «эффект памяти» для них практически не исследован.

Цель работы заключалась в установлении условий регидратации для продуктов термического отжига слоистых гидроксидов иттрия различного анионного состава. Задачи включали синтез слоистых гидроксохлорида и гидроксонитрата иттрия; частичную и полную замену хлорид-аниона на NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} анионы с помощью проведения анионообменных реакций при различных мольных соотношениях (от 1:0.33 до 1:3) реагентов; отжиг продуктов ионного обмена; взаимодействие продуктов отжига с 1 М водными растворами хлорида натрия; анализ состава и структуры полученных продуктов методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Впервые получена зависимость между концентрацией интеркалируемого аниона и его содержанием в слоистом гидроксиде в результате интеркаляции. Модификацией анионного состава СГХ иттрия можно менять размер кристаллитов оксида иттрия, получаемого отжигом СГХ иттрия. С увеличением доли интеркалируемого нитрат-аниона в СГХ иттрия происходит увеличение размера кристаллитов (от 4 нм до 12 нм) получаемого из него оксида иттрия, с увеличением доли сульфат-аниона – уменьшение размеров кристаллитов (от 5 нм до 1 нм).

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-3504.2022.4).

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ Cu-Mn-M-Ce-O (M – Sm, Nd, Bi, Ti, Sn) ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Шелепин И.В.¹, Загайнов И.В.², Либерман Е.Ю.¹

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева,

² ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова
ivan.shelepin@yandex.ru

В настоящее время большое внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. Данные катализаторы обладают повышенной каталитической активностью, стабильной структурой в широком диапазоне температур и высокой подвижностью кислорода. Для исследований в качестве катализатора был выбран диоксид церий из-за его легкой восстанавливаемости и высокой подвижности кислородных вакансий, связанной с его кубической кристаллической структурой типа флюорит. Для регулирования свойств CeO₂, его допируют оксидами других металлов. Когда допанты со схожими или меньшими радиусами включаются в решетку диоксида церия, количество кислородных вакансий увеличивается, тем самым увеличивая каталитическую активность. Данные церийсодержащие твердые растворы являются перспективными катализаторами [1-3].

Получена серия катализаторов Cu_{0.08}Mn_{0.02}M_xCe_{0.9-x}O₂ (M – Sm, Nd, Bi, Ti, Sn) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C. Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими методами: РФА, Рамановская спектроскопия, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и т.д. По данным РФА синтезированные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритную структуру CeO₂, а средний размер кристаллитов 7-8 нм (посчитанных по формуле Шеррера), что согласуется с ПЭМ: все образцы состояли из агрегатов частиц, размер индивидуальных почти сферических наночастиц составлял 4-10 нм. Была проведена каталитическая активность синтезированных образцов в модельной реакции окисления монооксида углерода. Катализатор Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Ce_{0.85}O₂ имеет самую низкую температуру окисления (T_{100%} = 130°C). Стоит отметить, что образцы с минимальным содержанием третьего допанта Cu_{0.08}Mn_{0.02}M_{0.05}Ce_{0.85}O₂ (M – Sm, Nd, Bi, Ti, Sn) имеют температуру полного окисления ниже, чем у образцов с большим содержанием. Это, по-видимому, связано с большей гомогенностью твердого раствора и увлечением количества кислородных вакансий. Оксиды переходных металлов имеют многовалентные степени окисления, которые позволяют материалу легко отдавать решеточный кислород для реакции с адсорбированными молекулами, причем каталитическая поверхность впоследствии повторно окисляется кислородом газовой фазы.

[1] Trovarelli A., Fornasiero P. Catalysis by Ceria and Related Materials, 2nd ed., World Scientific Publishing Company, Singapore, 2013.

[2] I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, Appl. Cat. B 236 (2018) 171-175.

[3] I.V. Zagaynov et al. Ceria-based solid solutions for environmental application, IOP conf. ser., Mater. Sci. Eng. 848 (2020) 012098.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПРЕКУРСОРА InGaMgO_4

Янишевский А.В.^{1,2}, Смирнова М.Н.^{1*}, Кондратьева О.Н.¹, Никифорова Г.Е.¹

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

² Институт перспективных технологий и индустриального программирования,
«МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия

*e-mail: smirnovam@igic.ras.ru

Керамика на основе InGaMgO_4 представляет интерес для исследователей с точки зрения ее возможного применения в качестве компонентов светодиодов красного и оранжевого свечения, способных функционировать при пониженных температурах [1]. При комнатной температуре InGaMgO_4 имеет тригональную кристаллическую структуру. Для синтеза InGaMgO_4 твердофазным способом требуется длительный высокотемпературный отжиг ($t \approx 1300^\circ\text{C}$, $\tau \approx 144$ ч) смеси исходных реагентов [2].

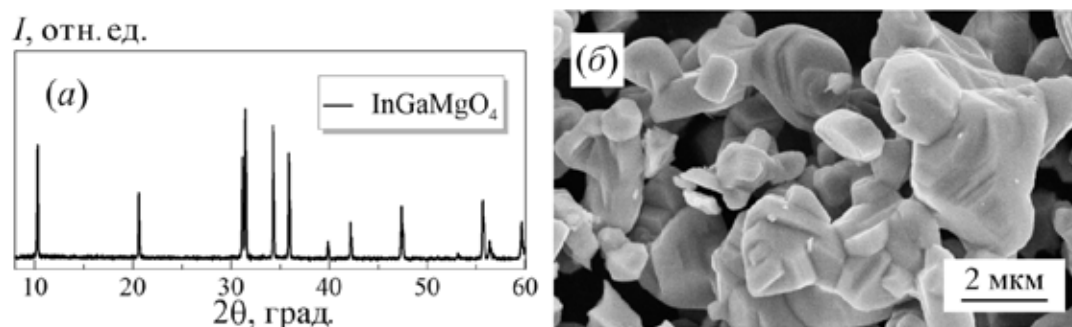


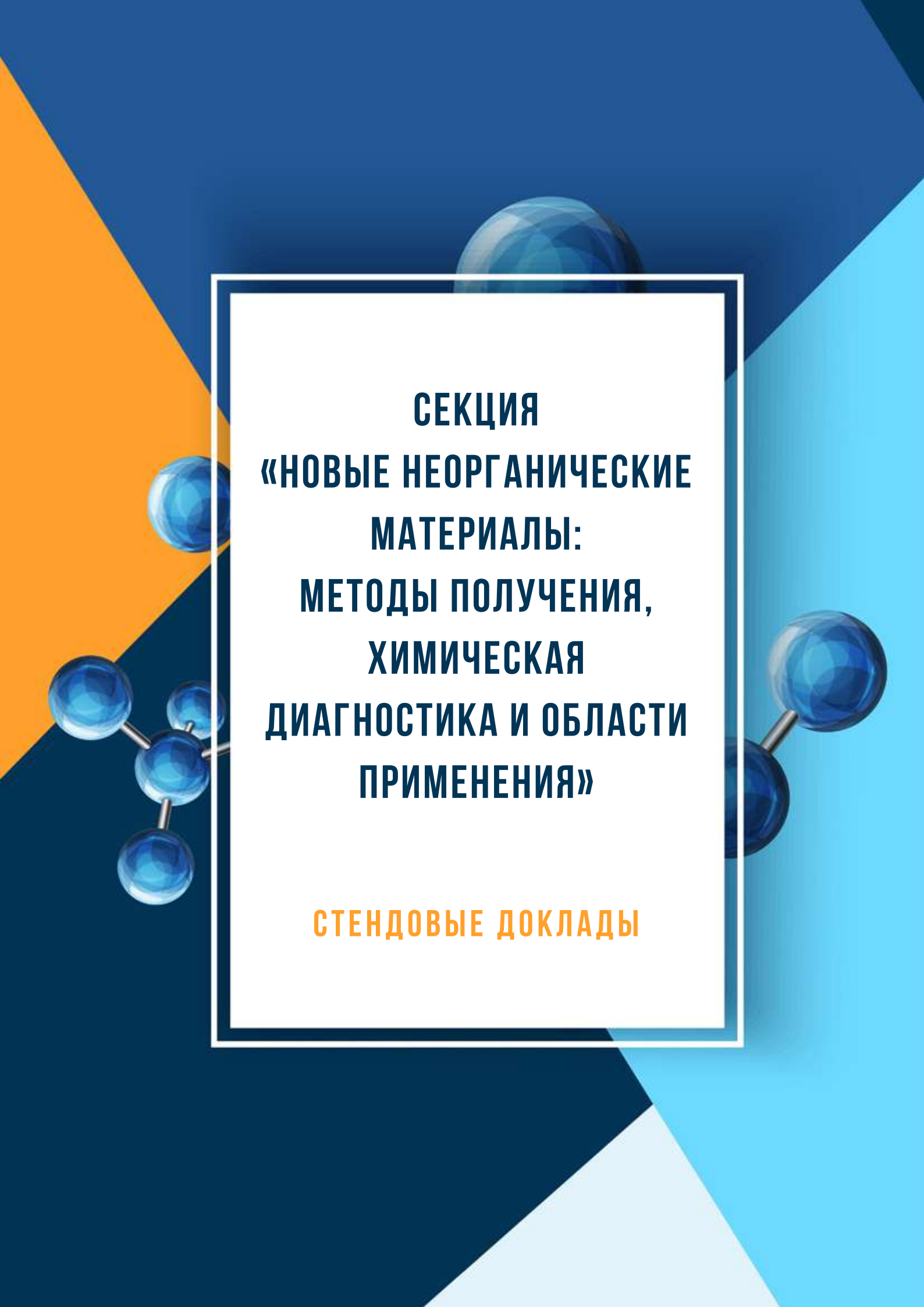
Рис. 1. Рентгенограмма (а) и микроструктура (б) порошка InGaMgO_4 (пр. гр. R-3m).

В данной работе впервые предложен новый, энергосберегающий способ получения порошка InGaMgO_4 . Он основан на реакции термического разложения прекурсора, приготовленного из водных растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и органического топлива. Исследована возможность получения порошка InGaMgO_4 из композиций, содержащих в качестве топлива поливиниловый спирт, лимонную кислоту, уротропин, крахмал и глицин. Продукты горения этих систем до и после их термической обработки были изучены с помощью РФА и СЭМ. Установлено, что в случае ПВС- и крахмал-нитратных композиций продукты реакции горения рентгеноаморфны. В результате горения глицин-нитратной системы образуется смесь оксидов, содержащая до ≈ 50 % масс. InGaMgO_4 . Отжиг (1300°C , 4 ч) этой смеси привел к получению однофазного порошка InGaMgO_4 с микронным размером зерна (рис. 1). Аналогичный результат получается после термообработки рентгеноаморфной смеси, полученной при горении крахмал-нитратной композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-73-00185.

[1] Meng X., Wang Z., Qui K. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 4691–4700.

[2] Kimizuka N., Mohri T. // J. Solid State Chem. V. 60. P. 382–384.



**СЕКЦИЯ
«НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
ХИМИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА И ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА И СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Булышева Е.О., Зильберг Р.А.

*Уфимский университет наук и технологий, Уфа, Россия
elenabulysheva@mail.ru*

Научно-технический прогресс в области электронных устройств не в последнюю очередь связан с созданием гибких полимерных транзисторов [1] и сенсоров [2-4], не теряющих электронных свойств при растяжении, которые в перспективе возможно применять в медицине, биосовместимых интерфейсах человек-компьютер.

Данное исследование посвящено созданию и исследованию новых нанокompозитных тонкопленочных структур на основе полиэлектrolитного комплекса (ПЭК), полисахаридной природы (поликатиона – гидрохлорида хитозана и полианиона – натриевой соли сукцинамида хитозана), где в качестве наполнителей были использованы углеродные наноматериалы: одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), оксид графена (ОГ), углеродсодержащие сорбенты с различной удельной поверхностью (Carboblack C и Carborack). Экспериментально был установлен оптимальный состав композитов, полученных на основе концентрации наночастиц CarboblackC и Carborack 2 мг в 1 мл ПЭК, а для ОГ и ОУНТ 3 мг в 1 мл ПЭК. Заметное увеличение токов пиков окислительно-восстановительной пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ на циклических вольтамперограммах наблюдалось после введения ОУНТ и ОГ в пленку ПЭК, что связано с высокой проводимостью углеродных материалов. Методом электрохимического импеданса для модифицированных электродов наблюдалось значительное снижение сопротивления переносу заряда по сравнению с СУЭ (в 3.07 раза для СУЭ / ПЭК, в 5.94 раз для СУЭ / ПЭК-CarboblackC, в 8.31 раз для СУЭ / ПЭК-Carborack, в 9.13 раз для СУЭ / ПЭК-ОГ и в 16.27 раз для СУЭ / ПЭК-ОУНТ), что подтверждает увеличение скорости переноса заряда. Таким образом, наибольшая эффективность электронного переноса характерна для электрода, модифицированного ПЭК-ОУНТ. Предложенные нанокompозитные структуры могут активно использоваться в электроанализе веществ различной природы, в том числе для создания полевых транзисторов.

УДК 543.552.054.1

[1] Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Y.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and grapheme oxide fillers. Mendeleev Communications. 2022. Vol. 32. № 4. P. 520-522.

[2] Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Y.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. Rational design of highly Enantioselective composite voltammetric sensors using a Computationally predicted Chiral modifier. Chirality. 2022. Vol. 34. № 11. P. 1472-1488.

[3] Майстренко В.Н. Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов. Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 12. С. 1080-1096.

[4] Зильберг Р.А., Каримова Г.Р., Терентьева А.С., Терес Ю.Б., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах. Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26. № 1. С. 84-92.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Витковский В.В.¹, Гордеева Е.О.¹, Росляков И.В.¹, Напольский К.С.^{1,2}

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

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия

vitalyvitkovsky2003@mail.ru

При анодном окислении алюминия в растворах кислых электролитов образуются пленки анодного оксида алюминия (АОА) с цилиндрическими порами. Поры расположены перпендикулярно поверхности пленки и при определенных условиях образуют двумерный гексагональный массив. Основные геометрические параметры АОА включают диаметр пор (D_p), расстояние между центрами пор (D_{int}), пористость (P) и толщину пленки. Значения D_p , D_{int} и P зависят от выбранного электролита и приложенного напряжения, а толщина пропорциональна протекшему заряду.

Пористые пленки АОА находят широкое применение в качестве темплатов для получения одномерных наноструктур, фотонных кристаллов, несущей основы для газовых сенсоров. Термическая обработка позволяет увеличить химическую стабильность АОА, за счёт чего диапазон возможных применений существенно расширяется.

Фосфористая кислота является перспективным электролитом для получения АОА. Во-первых, в ней наблюдается высокая скорость роста пористой пленки. Во-вторых, анодирование в данном электролите приводит к получению материала с достаточно большими D_{int} и D_p , что позволяет рассчитывать на его высокую термическую стабильность. В литературе очень мало информации не только о термической стабильности таких пленок, но и о кинетике их формирования.

В связи с этим целью данной работы является получение АОА в 1 М растворе фосфористой кислоты и исследование его поведения при термической обработке.

В ходе работы алюминиевую фольгу подвергали анодному окислению в 1 М растворе фосфористой кислоты при постоянном напряжении в диапазоне 100–180 В. Скорость формирования пористой пленки при напряжении 180 В равна 17,5 мкм/ч. Анодирование в интервале температур от 0 до 8 °С позволило установить значение кажущейся энергии активации процессов, протекающих на дне пор, которое в диапазоне напряжений 100–150 В составляет 67 ± 1 кДж/моль. Статистическая обработка данных растровой электронной микроскопии (РЭМ), позволила рассчитать геометрические параметры АОА: на верхней поверхности – $D_p = 261 \pm 23$ нм, $D_{int} = 367 \pm 57$ нм, $P = 47\%$; на нижней поверхности – $D_p = 256 \pm 36$ нм, $D_{int} = 377 \pm 23$ нм, $P = 42\%$.

На кривой дифференциального термического анализа присутствуют три ярко выраженных экзотермических максимума при температурах 835, 1020 и 1330 °С. Согласно рентгенофазовому анализу, данные максимумы соответствуют фазовым переходам АОА: сначала образуется γ -фаза Al_2O_3 , затем происходит частичная кристаллизация θ - и δ - Al_2O_3 , и потом материал полностью переходит в фазу α - Al_2O_3 . Согласно РЭМ, пористая структура после термической обработки при 1400 °С (кристаллизации в фазу α - Al_2O_3) сохраняется, геометрические параметры изменяются в пределах 10%.

Таким образом, анодное окисление алюминия в 1 М H_3PO_3 позволяет с высокой скоростью формировать пористые структуры, устойчивые при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ

(соглашение с о предоставлении субсидии № 075-15-2021-1353) и гранта РФФИ № 19-73-10176.

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА ПО МЕХАНИЗМУ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СОРБЦИИ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Восканян Л.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Россия, Санкт-Петербургский государственный университет
vosk_lys@mail.ru*

Одним из распространенных методов очистки сточных вод является сорбция на неорганических сорбентах. При этом важными требованиями к подобным материалам являются их экологичность, стоимость, легкость использования. Поиски сорбентов, которые отвечают вышеуказанным требованиям, до сих пор продолжаются.

Гидроксиапатит ($\text{HAp Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является безопасным и многофункциональным материалом, способным взаимодействовать с сорбатами различной природы – от ионов металлов до больших органических молекул. Как показано работами в области разработки наноматериалов, фактором, позволяющим регулировать функциональные свойства наночасти, является изменение их морфологических параметров.

Формирование наночастиц по неклассическому механизму ориентационного присоединения позволяет в широких пределах регулировать их размер и форму. В последние несколько лет количество работ в этой области резко возросло, однако, процессы формирования наночастиц HAр остаются до сих пор неизученными.

В данной работе было изучено влияние температуры и состава реакционной среды на выраженность процессов ориентационного присоединения. Первичные блоки получали методом осаждения, иницирование их срастания проводили выдерживанием суспензии в гидротермальных условиях. Образцы, полученные на обоих стадиях, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая оценку выраженности взаимодействия частиц друг с другом и компонентами реакционной среды с использованием расчетных методов.

Показано, что путем изменения температуры синтеза первичных блоков могут быть получены частицы с близкими размерами, но разными параметрами кристаллической решетки, что позволяет регулировать выраженность срастания и размер конечных частиц (толщина от 28 до 40 нм и длина от 55 до 82 нм). Методами химического и расчетного эксперимента установлено, что контроль за процессом ориентационного присоединения может быть легко достигнут путем введения в реакционную среду иона аммония, обладающего высоким сродством к поверхностям взаимодействующих частиц, в частности показана возможность получения частиц с различным соотношением осей.

Полученные наночастицы были апробированы в качестве сорбентов на органические красители, ионы металлов и ПАВ, как в индивидуальном состоянии, так и в составе композитов с альгинатом натрия.

Автор работы выражает благодарность Научному парку СПбГУ, включая РЦ «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «Геомодель», «ОЛМИВ», «ИТКН», «ФМИП».

СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Ag/Cu/Cu₂O С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Евдокимова А.В., Шibaева В.Д.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук, г. Иваново
anastasia.eudokimova@mail.ru*

Получение различных нанокомпозитов на основе биметаллических наночастиц (БНЧ) с регулируемыми физико-химическими, оптическими, каталитическими, биоактивными и другими функциональными свойствами привлекает особое внимание исследователей благодаря их мультифункциональности, селективности и активности по сравнению с монометаллическими частицами. Инновационные материалы на основе БНЧ находят широкое применение в электронике, оптике, катализе, биомедицине, ветеринарии, агропромышленном комплексе и др. Известны различные способы получения бicomпонентных частиц химическими, гидротермальными и электрохимическими методами, золь-гель технологий, аэрозольным пиролизом и др. Несмотря на представленное в литературе разнообразие методов синтеза наночастиц, на сегодняшний день ни один из них не является универсальным для создания неорганических и гибридных нанокомпозитов. Однако эти методы позволяют регулировать и контролировать размер, морфологию и состав наночастиц, которые коррелируют с их физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Известно, что металлосодержащие наносистемы как новый класс биоцидных препаратов обладают высокой пролонгированной антимикробной активностью против различных видов грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также фитопатогенных грибов, низкой токсичностью и экологической безопасностью. Учитывая потенциал металлических/оксидных наночастиц в антимикробной терапии, изучение фундаментальных основ формирования БНЧ и поиск прикладных аспектов их применения является актуальной задачей.

Целью данной работы является синтез нанопорошков Cu₂O/Cu и биметаллических наночастиц Ag/Cu/Cu₂O на их основе, а также исследование влияния pH среды на их физико-химические и фунгицидные свойства.

Комбинацией методов сжигания и соосаждения в растворе получены биметаллические частицы Ag/Cu/Cu₂O. Методами XRD, SEM, выявлено влияние pH синтеза на элементный состав, структуру и морфологию этих частиц. Обнаружено, что при pH=7 формируются частицы с фибриллярной структурой, когда pH=9 способствует к образованию частиц со сферической и кубической формы.

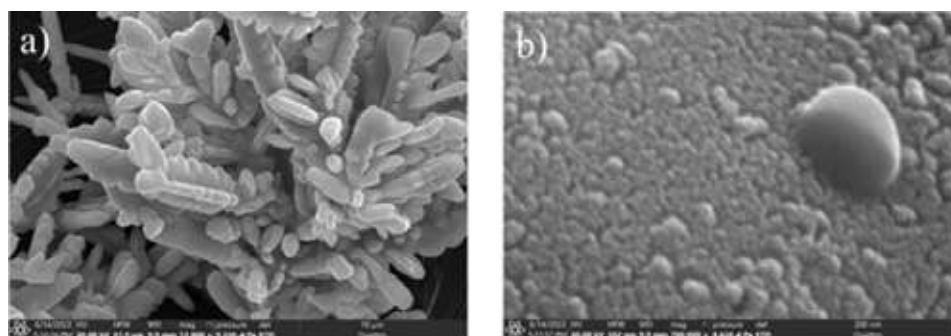


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц Cu₂O/Cu (a; b)

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захарова А.С.^{1,2,3}, Александров А.А.^{1,2}, Кузнецов С.В.^{1,2}, Иванов В.К.¹

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

²Институт общей физики им.А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва
 aszakharova@hse.ru

Люминофоры на основе фторидов обладают уникальной совокупностью физико-химических свойств: низкая энергия фононов, высокая изоморфная ёмкость по отношению к редкоземельным элементам, термо- и влагостойкость, что обуславливает их применимость для защитной маркировки, биовизуализации и нанотермометрии *in vivo* [1,2]. Малоизученными являются люминофоры, образующиеся в системе KF-GdF_3 . Целью работы являлась разработка методики синтеза люминофора $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$.

Методом соосаждения из водных растворов при варьировании порядка смешения реагентов и концентраций исходных веществ были определены условия синтеза порошка $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$. Образцы были охарактеризованы рентгенофазовым анализом (рис.1), растровой электронной микроскопией с энергодисперсионным анализом (рис. 2.) и синхронным термогравиметрическим анализом. В результате были определены параметры решетки, оценен размер частиц (200 нм), химический состав, определены условия термообработки и зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции.

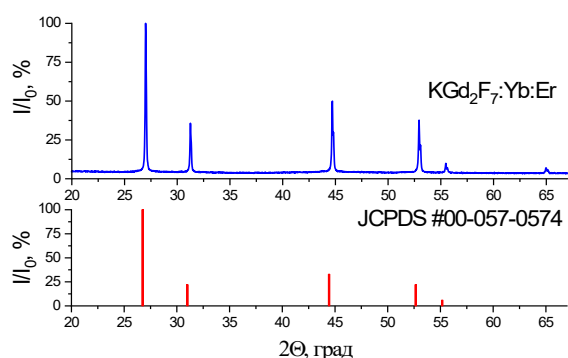


Рис. 1. Рентгенограмма порошка $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$ и штрих-рентгенограмма карточки из базы данных PDF#00-057-0574.

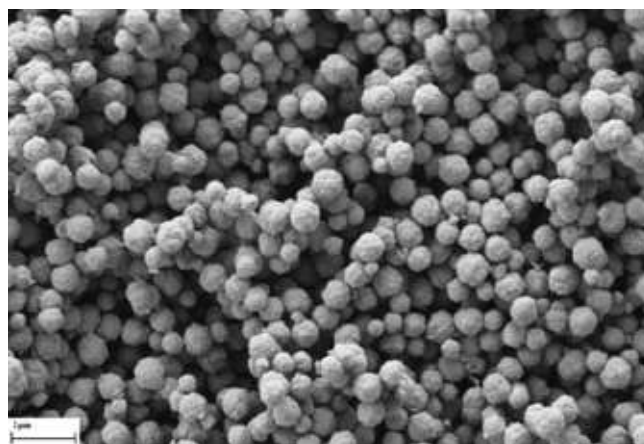


Рис. 2. Микрофотография РЭМ образца $\text{KGd}_2\text{F}_7:\text{Yb:Er}$.

[1] Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокomпозиты на их основе. Успехи химии. 2006. Т. 75, №12. С.1193-1211.

[2] J. Woidasky et al. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging. Resources, Conservation & Recycling. 2020. V. 161. 104976.

СТЕКЛОНАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ПЛОМБИРОВОЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТРОНЦЕВОАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Зинина Э.М.¹, Брусенцева А.Л.¹, Савинков В.И.¹, Клименко Н.Н.¹, Сигаев В.Н.¹,
Бузов А.А.², Чуев В.П.²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико–технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

² Опытнo–экспериментальный завод «ВладМиВа», Белгород, Россия
opportunities_93@mail.ru

Для пломбировочных композиционных материалов часто используют наполнители на основе инертного стекла благодаря возможности получить улучшенные свойства готового композита за счет изменения химического состава.

Целью работы является разработка стеклонеполнителя для пломбировочного композитного материала на основе SrO-Al₂O₃-SiO₂ системы. Для улучшения технологических характеристик в состав получаемого стекла был введен оксид бора (для снижения температуры варки до 1500°C) и исключен оксид бария, как токсичный компонент [1].

Синтез стекла состава 50SiO₂ - 21Al₂O₃ - 15SrO - 11B₂O₃ - 2TiO₂ - 1ZrO₂ мол.% осуществляли в корундовом тигле объемом 300 мл при температуре 1500 °С в течение 60 мин, с последующей выработкой на металлическую плиту. После отжига стекла в течение 4 ч при температуре 550 °С были получены следующие характеристики: температура стеклования T_g=743°C, ТКЛР $\alpha=5,6 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, плотность $\rho=2662$ кг/м³, $n_d=1,55$, химическая стойкость – I класс (водо-, щелоче-, кислотостойкость). Высокие значениями светопропускания (88%) и рентгеноконтрастности (530%) были достигнуты благодаря совместному введению оксидов стронция, титана и циркония. На рентгенограммах всех полученных образцов наблюдается характерное диффузное гало, что свидетельствует о полностью аморфной природе.

Результаты испытаний композиционного пломбировочного материала, полученного на основании порошка синтезированного стекла и полиакриловой свидетельствуют о хорошем согласовании свойств стеклонеполнителя и органической матрицы. Прочность композита при изгибе составила 146 МПа, при диаметральной разрыве – 57 МПа. Адгезионная прочность соединения композита с твердыми тканями зуба достигает 22 МПа. Значения водопоглощения и водорастворимости – 17,6 мкг/мм³ и 2,12 мкг/мм³ соответственно.

Полученные значения удовлетворяют требования, предъявляемые к данному классу материалов, и свидетельствует о перспективности его использования в качестве пломбировочного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России
(по договору 04/21 от 15.04.21).*

[1] Carvalho E. V. et al. Radiopacity and mechanical properties of dental adhesives with strontium hydroxyapatite nanofillers // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2020. – Т. 101. – Р. 103447.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА “ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА” В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ CsBr-CuBr-SbBr₃

Иброхимов М.М., Юлдошев Дж.З., Камилов Р.Х.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: ibrohimov-00@bk.ru*

Материалы со структурой перовскита вызвали огромный интерес в фотоэлектрических приложениях, достигая эффективности преобразования энергии 25,8% [1]. Помимо применения в качестве активного слоя в солнечных элементах, материалы из перовскита используются для производства светодиодов, датчиков, фотопроводников и других электрохимических применений. Галогенидные двойные перовскиты имеют общую химическую формулу $A_2B^+V^{3+}X_6$ и привлекают внимание благодаря удачному сочетанию оптических и электрических свойств [2].

Не смотря на большое количество предсказанных составов с удивительными свойствами, в настоящее время экспериментально синтезированы лишь незначительное число двойных перовскитов. Также интерес представляет в том числе состав $Cs_2CuSbBr_6$, который ранее не был синтезирован, изучен только теоретически, и имеет ширину запрещенной зоны 1.6 эВ.[3].

Был проведен ампульный синтез образцов теоретического состава $Cs_2CuSbBr_6$. Образцы синтезировали при варьировании температур отжига в интервале от 200°C до 650°C, а время отжига составляло 12ч.

Образцы, полученные ампульным методом в интервале температур (200°C - 650°C), исследовали методом рентгенофазового анализа. По результатам РФА образцов теоретического состава $Cs_2CuSbBr_6$ содержат бромантимоната (III) цезия $Cs_3Sb_2Br_9$, а также исходные бромиды CuBr и SbBr₃. Предположительно, образование фазы $Cs_2CuSbBr_6$ затруднено в связи с большей устойчивостью фазы $Cs_3Sb_2Br_9$ при условиях синтеза. Также полученные образцы были исследованы методами СЭМ и РСМА. По результатам РСМА видно, что в верхней части образцов, полученных температурах 300°C и 500°C преимущественно находятся фазы $Cs_3Sb_2Br_9$, SbBr₃, а в нижней CuBr, что соответствует фазового состава по результатам РФА. Морфология образцов при изменении температуры меняется, в верхнем слое можно охарактеризовать как игольчатую или дендритную при низкой температуре и гексагонально-призматическую при 650°C. Гексагональные призмы означают кристаллизацию структуры с осью 3го порядка (предположительно, фаза $Cs_3Sb_2Br_9$).

1. Ghosh S., Shankar H., Kar P. Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field // Mater. Adv. Royal Society of Chemistry, 2022. № 1. P. 3742–3765.
2. Tailor N.K. et al. Lead-Free Halide Double Perovskites: Fundamentals, Challenges, and Photovoltaics Applications // Adv. Mater. Technol. 2022. Vol. 2200442. P. 1–15.
3. Volonakis G. et al. Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals // J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7, № 7. P. 1254–1259.

СТЕКЛООБРАЗНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ С ПОНИЖЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

**Иванова Е.Д.¹, Зинина Э.М.¹, Савинков В.И.¹, Клименко Н.Н.¹, Бузов А.А.²,
Чуев В.П.², Романенко А.А.², Сигаев В.Н.¹**

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,
Москва, Россия

²Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа», Белгород, Россия
el.ivanova99@mail.ru

Один из наиболее популярных композитных материалов, используемых в стоматологии для реставрации и восстановления это стеклоиономерный цемент (СИЦ). Основные свойства СИЦ задает стеклонаполнитель, поэтому для поставленной задачи необходимо изменять состав и соотношения компонентов, а также технологический режим при разработке стеклопорошка. За внешний вид композитного материала отвечает показатель преломления. Важно отметить, что он должен быть максимально приближен к единому значению у матрицы и наполнителя. В этом случае не будет происходить рассеяние на границе раздела фаз и внешний вид пломбы будет лучше [1].

В данной работе объектом исследования являлось стекло с матрицей $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-F}$. Необходимость снижения показателя преломления обосновывалась полиакриловой кислотой, используемой в качестве связующего для композита. Использовали ранее полученный состав [2] и модифицировали его путем замены SrO на SrF_2 с шагом в 5 и 4 мол.%, получая составы: СИЦ2, СИЦ5F, СИЦ10F, СИЦ14F, где СИЦ2 - исходный состав, с 0 мол.% содержания SrF_2 . Из теоретических данных известно, что при увеличении содержания фтора в стекле показатель преломления падает. Варка производилась в электрических и газовых печах. Загрузка шихты осуществлялась при температуре 850 °С, впоследствии при температуре 1500 °С производилась выдержка в течение часа, затем отлив.

Полученные образцы исследовались на дифрактометре «ДРОН-3М». По данным рентгенограммам можно заключить об аморфности полученного материала и отсутствии кристаллизации. Показатель преломления стекол измеряли на рефрактометре Аббе DR-M4/1550 при длине волны 589 нм. Исходя из результатов, можно сделать вывод, что при увеличении содержания фтора в стекле показатель преломления падает, а самым перспективным составом является СИЦ10F ($n_D = 1,50$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного трансцендентного фонда МТФ-21-00-00001

[1] Биденко Н. В. Стеклоиономерные материалы и их применение в стоматологии. М.: Книга плюс, 2003. 144 с

[2] Романенко А. А., Зинина Э. М., Савинков В. И. и др. Стекла с повышенным содержанием оксида фосфора для наполнителей стеклоиономерных цементов // Стекло и керамика. 2022. Т. 95, № 11. С. 9 – 16

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ CarboblackС, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕОЛИТОМ MFI-И

Ионина А.М., Булышева Е.О., Зильберг Р.А.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

aionina27@gmail.com

Ряд соединений, используемый для создания энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров разнообразен, но лишь небольшая их часть обеспечивает необходимые характеристики: надежность распознавания, воспроизводимость, чувствительность, стабильность, доступность и простота изготовления сенсора [1-3]. Повышенное внимание привлекает новый класс хиральных материалов на основе мезо- и макропористых синтетических алюмосиликатных и алюмофосфатных цеолитов, в структуре которых содержатся не только микропоры (как в классических цеолитах), но мезо- и макропоры со спиральной хиральностью (иерархические пористые структуры). Среди большого разнообразия цеолитных материалов благодаря развитой микропористой структуре со средним размером пор ~ 7 Å особый интерес вызывают алюмосиликатные цеолиты.

В представленной работе с использованием цеолита с иерархической пористостью MFI-И разработана технология изготовления сенсора на основе модифицированного пастового электрода (ПЭ) из графитированной термической сажи Carboblack С для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Трп). По данным циклической вольтамперометрии и импедансометрии с использованием в качестве редокс-зонда гексацианоферрата калия (II/III) рассчитаны эффективная площадь поверхности электрода ПЭ/CarboblackС/MFI-И ($A=7.8\pm 0.2$ мм²) и значения эффективного сопротивления переносу электрона ($R_{et}=15.5\pm 0.2$ кОм). По линейной зависимости высоты тока пика от квадрата скорости сканирования потенциала установлено, что электродный процесс окисления энантиомеров Трп на ПЭ/CarboblackС/MFI-И контролируется диффузией электроактивного вещества к поверхности электрода. Линейный характер зависимости тока пика окисления Трп от его содержания в растворе сохраняется в концентрационном диапазоне от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, с пределами обнаружения (3S-критерий) $4.98 \cdot 10^{-7}$ и $3.20 \cdot 10^{-7}$ для L- и D-Трп соответственно. Относительное стандартное отклонение при определении энантиомеров триптофана в моче и плазме крови человека методом «введено-найдено» составило от 3.4% до 4.2%. Правильность определения энантиомеров была не ниже 97%. Вольтамперометрический сенсор позволяет определять энантиомеры Трп в рацемической смеси и в смеси с преобладанием одного из энантиомеров, что имеет большое значение для его практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169.

УДК 543.552.054.1

[1] Майстренко В. Н., Зильберг Р. А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов - Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75, №12. С. 1080-1096.

[2] Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B., Galimov I.I., Maistrenko V.N. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier Chirality. 2022. Т. 34, № 11. С. 1472-1488.

[3] Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes Inorganics. 2022. Т. 10, № 8. С. 117.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ Cr-НАР КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ

Колоколова Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ
nd.kolokolova@yandex.ru*

Многочисленные исследования дерматологов указывают на то, что нарушение микробиоты кожи влияет на здоровье человека. При этом использование многоступенчатого ухода, включающего большое количество средств, содержащих консерванты, приводит к ее разрушению. Современным подходом к решению этой проблемы является разработка multifunctional средств. В качестве основного компонента таких средств мы предлагаем использовать гидроксипатит. Он нашел широкое применение в составе филлеров, оказывающих антивозрастной эффект, а путем допирования можно придавать материалу различные оттенки и использовать его как неорганический пигмент.

Ранее нами были успешно синтезированы наностержни зеленой цветовой палитры на основе Cr-НАр с минимальной длиной около 200 нм. Для уменьшения размеров частиц и усиления уходового эффекта в данной работе синтез Cr-НАр проводился в присутствии оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ), янтарной и винной кислот. Помимо непосредственного изменения размеров наночастиц, приводящего к изменению оптических характеристик материала, модификаторы способны изменять состав поверхности, что облегчает включение наночастиц в косметическую композицию.

Образцы были получены методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой. Все образцы были комплексно охарактеризованы методами РФА, БЭТ, ПЭМ, ИК-спектроскопии; методом АЭС-ИСП определяли количество допанта; путем регистрации спектров поглощения и отражения изучали влияние допирования на цвет наночастиц. Получены фазово-чистые наностержни, имеющие размеры не более 16 на 60 нм для винной и янтарной кислот и 30 на 150 нм для ОЭДФ. Установлено, что гидротермальная обработка свежеприготовленных наночастиц приводит к иницированию процесса ориентационного присоединения, который протекает с различной интенсивностью в зависимости от типа модификатора. Успешность допирования подтверждена изменением параметров кристаллической решетки, количество допанта в продукте синтеза соответствует заложенному и составляет около 10 мол.%, его степень окисления в ходе синтеза не меняется.

Возможность использования наночастиц как пигментов была оценена путем анализа спектров поглощения и отражения. Показано, что они полностью соотносятся друг с другом, в частности в области 500-600 нм наблюдается минимум на спектре поглощения и максимум на спектре отражения, что обуславливает цвет образцов. Запрещенная зона варьируется в диапазоне 3,57-3,83 эВ. Выраженный пик спектров поглощения в области 200-300 нм указывает на возможность блокирования в интервале 320-280 нм отвечающему UVB-излучению. Цветовая палитра образцов представляет собой светло-зеленую гамму различных оттенков.

Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП», РЦ «Нанотехнологии».

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Gd_3GaO_6

Кондратьева О.Н.*, Смирнова М.Н., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В.

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

**e-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru*

Материалы на основе галлатов редкоземельных элементов, RE_3GaO_6 ($RE = Nd-Yb$; пр.гр. $Стс2_1$), благодаря своим электрическим, оптическим и люминесцентным свойствам обладают высоким потенциалом применения в качестве ионных проводников [1, 2], в полевых эмиссионных дисплеях [3] и светодиодных лампах с высоким индексом цветопередачи [4]. В настоящей работе впервые сообщается об экспериментальном исследовании тепловых свойств Gd_3GaO_6 и определении его термодинамических характеристик в области высоких температур.

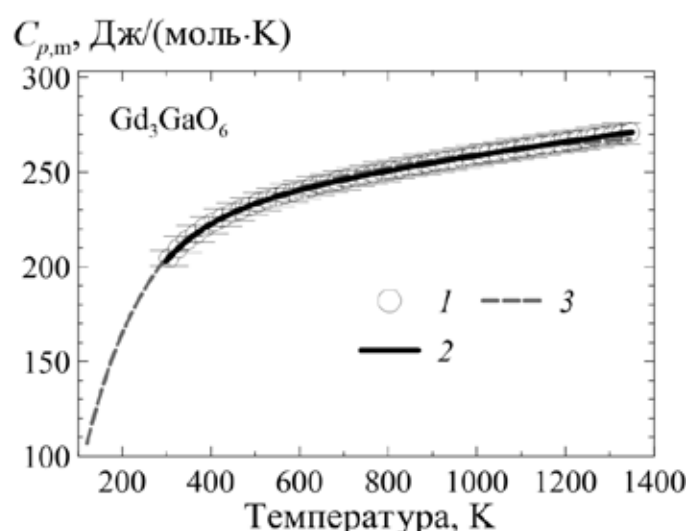


Рис. 1. Зависимость теплоемкости Gd_3GaO_6 от температуры: 1 – экспериментальные точки, полученные методом ДСК; 2 – сглаживающая кривая; 3 – расчетная кривая. Планки погрешностей соответствуют экспериментальной погрешности ДСК ($0.02 \cdot C_{p,m}^{exp}$).

Порошок Gd_3GaO_6 получали путем отжига продуктов реакции разложения гелеобразной композиции, приготовленной из поливинилового спирта и растворов нитратов гадолиния и галлия. Элементный состав и кристаллическая структура полученного образца подтверждена с помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Результаты измерения теплоемкости методом ДСК, выполненные на СТА Netzsch STA 449 F1 Jupiter, приведены на рис. 1. На основе экспериментальных значений теплоемкости Gd_3GaO_6 впервые определены температурные зависимости его термодинамических функций. С использованием полуэмпирических методик вычислены и сопоставлены значения теплоемкости и абсолютной энтропии при 298.15 К.

[1] Iakovleva A., Chesnaud A., Animitsa I. *et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 14941.

[2] Tajima S., Lee J., Suzumura A. *et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 41 (2021) 4516–4527.

[3] Guo P., Li G., Zhao F. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 150 (2003) H201–H204.

[4] Choi S., Kim K., Nahm S. *et al.* // Opt. Mater. 31 (2009) 1684–1687.

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Косарева Е.О.¹, Либерман Е.Ю.¹, Клеусов Б.С.², Конькова Т.В.¹

¹ ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

² АО «НИИГрафит», Москва, Россия

Kosareva.lizaveta@yandex.ru

Парциальная конверсия метана является крупнотоннажным процессом, который на сегодняшний день является одним из основных в химической технологии. Метан окисляется до синтез-газа в присутствии никелевых катализаторов, однако при их эксплуатации образуется сажа, что приводит к дезактивации катализатора. Для устранения данной проблемы рекомендуется проводить промотирование диоксидом церия, который благодаря редокс-переходу $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ позволяет избежать зауглероживания поверхности катализатора. Допирование диоксида церия ионами РЗМ и Zr^{+4} приводит к увеличению кислородонакопительной емкости, повышению каталитической активности и термической устойчивости.

Твердые растворы $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{O}_2$ синтезировали методом соосаждения ионов Ce^{+3} , Zr^{+4} , Sn^{+2} и Eu^{+3} . В качестве осадителей применяли гидроксид и карбонат аммония. Осадки сушили и прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов. Импрегнирование никеля проводили методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата никеля (II). После нанесения образцы сушили, прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов и восстанавливали в потоке $\text{Ar} + \text{H}_2$ (10% об.) при температуре 500°C в течение 2 часов. Для исследования каталитической активности применяли модельную смесь состава CH_4 (3% об.) + O_2 (1 об.%) + N_2 (баланс).

Согласно результатам рентгенофазового анализа синтезированные образцы являются твердыми растворами на основе кристаллической решетки диоксида церия. Для образцов, легированных ионами Zr^{+4} , Sn^{+2} и Eu^{+3} наблюдается небольшое изменение параметра решетки, обусловлено возникновением в результате гетеровалентного допирования ионов Ce^{+3} , имеющих больший ионный радиус по сравнению с ионом Ce^{+4} . По данным элементного анализа, проведенного методом энергодисперсионной спектроскопии, содержание металлического никеля в синтезированных катализаторах составляет 7 – 7,5 масс. % и соответствует заданному условиям эксперимента. Исследование каталитической активности церийсодержащих твердых систем показало, что увеличение содержания европия сопровождается уменьшением активности катализатора. Так, для образца $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_2$ наблюдается снижение активности по достижении температуры 550 °С, при этом степень конверсии метана составляет 50%. В то время как для образца $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{O}_2$ максимальная степень конверсии 78% наблюдается при температуре 610 °С. Наиболее высокую активность продемонстрировал катализатор $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$. В данном случае степень конверсии 100 % достигнута при температуре 610 °С.

Проведенные исследования показали перспективность применения в качестве носителей металлического никеля церийсодержащих композиций для дальнейшей эксплуатации в качестве катализаторов кислородной конверсии метана.

СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Ларионов А.И.^{1,2}, Евдокимова А.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук, г. Иваново
larionov28032003@gmail.com

На сегодняшний день сорбционные методы удаления органических и неорганических загрязнений из сточных вод промышленных предприятий являются наиболее дешевыми. Несмотря на это, в последнее время были разработаны новые, перспективные композиты, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных материалов, например, сорбентов и катализаторов. Среди таких материалов большой интерес представляют материалы с высокой сорбционной емкостью и фотокаталитическими свойствами. Это одновременно позволяет, как удалять загрязняющие вещества, так и разлагать их на безвредные соединения.

Существует большое разнообразие методов получения фотокатализаторов (физических, химических, биологических). Самым известным фотокатализатором является диоксид титана, который превосходно работает при облучении ультрафиолетовым светом. Кроме того, он обладает низкой пористостью. Оксиды железа обладают высокой пористостью. В нескольких исследованиях было обнаружено, что оксиды железа рассматриваются в качестве фотокатализаторов для различных классов удаления красителей. Оксиды меди рассматриваются как потенциальные фотокатализаторы из-за узкой запрещенной зоны. Повысить сорбционные или фотокаталитические характеристики можно с помощью бинарных оксидных или тройных систем.

Методы синтеза могут играть основную роль в формировании поверхностных свойств и структуры полученных материалов. Бинарные оксиды Cu–Fe синтезируются методом совместного осаждения, гидротермальным, золь-гель и различными вариациями метода сжигания. Метод сжигания химического раствора позволяет получать структуры желаемой формы и с большой удельной поверхностью. Предыдущие исследования показали, что метод подводной плазмы позволяет получать чистые оксиды, легированные оксиды и бинарные системы. В этой работе мы сравнили характеристики материалов, полученных химическим сжиганием и подводной плазмой, а также изучаем их сорбционные и фотокаталитические свойства.

Сравнение двух методов синтеза химического горения и подводной плазмы показало, что оба пути не позволяют получать бинарные оксиды Cu–Fe. Благодаря подвижности зоны плазмы и использованию одного вида топлива при сгорании были получены системы из смесей оксидов меди и железа с разной степенью окисления. Полученные материалы показали высокую сорбционную и фотокаталитическую активность для различных классов красителей. Повторное использование структур показало, что снижение эффективности происходит из-за снижения сорбционной емкости.

НАНОКОМПОЗИТ $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ – СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ВО ФТОР-ИОННОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Левкевич Е.А.^{1,2}, Закалюкин Р.М.^{1,2}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

levkevich@mirea.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) представляют собой уникальный материал, служащий основой для создания наноразмерных устройств. Синтез нанокompозитов внедрения $X@$ ОСУНТ позволяет управлять физическими характеристиками углеродной нанотрубки. Для исследований синтезирован нанокompозит внедрения во внутренние каналы ОСУНТ фтор-ионного проводника – фторида олова SnF_2 – и предложен способ его практического применения.

Нанокompозит $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ получен методом капиллярного смачивания из расплава в кварцевой ампуле при 305°C ($t_{\text{пл}}(\text{SnF}_2) \approx 215^\circ\text{C}$) в течение ~ 10 суток. Синтезированный образец исследован методами порошкового рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния. По результатам индифференцирования дифрактограммы выявлена одна фаза моноклинного SnF_2 ($C2/c$, $a = 13.35(2)$, $b = 4.908(4)$, $c = 13.79(1)$ Å, $\beta = 109.1(1)^\circ$), посторонние примеси отсутствуют. Анализ электронно-микроскопических изображений показал непрерывное заполнение каналов ОСУНТ. Результаты рамановской спектроскопии указывают на то, что внедренный фторид олова проявляет себя как акцептор электронов по отношению к углеродной оболочке нанотрубки.

Перспективной сферой практического применения такого нанокompозита является его использование в качестве присадки в катодный материал фтор-ионного аккумулятора. Изготовлен твердотельный фтор-ионный гальванический элемент в виде многослойной таблетки диаметром 4 мм. Первый слой – анод в виде тонкой стружки металлического церия (электролитический, 99 %), второй – электролит, порошок тисонитового твердого раствора фторида бария во фториде лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x \approx 0.04$), третий – фторид олова SnF_2 (Sigma Aldrich), четвертый – механическая смесь SnF_2 и синтезированного нанокompозита внедрения $\text{SnF}_2@$ ОСУНТ. Третий и четвертый слой представляют собой составной катод. В качестве контактов на таблетку нанесена платиновая паста (SPI-Chem).

Синтез электролита осуществлен путем термического разложения при 550°C на воздухе трифторацетатов лантана и бария, полученных сокристаллизацией их водных растворов. Порошок электролита $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x \approx 0.04$) исследован методом РФА и методом импедансной спектроскопии. Последнюю проводили в режиме ступенчатого нагревания в диапазоне от 35°C до 300°C и частот от 14 МГц до 1 Гц на установке Novoterm1200 с анализатором импеданса Alpha-A (Novocontrol Technologies). Ионная проводимость твердого электролита на постоянном токе определяется поверхностными явлениями на границах частиц.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) образца гальванического элемента проведена на потенциостате Р-8S (Элинс) в атмосфере азота в диапазоне температур от 25°C до 180°C со скоростью 40 мВ/с. При комнатной температуре напряжение холостого хода гальванического элемента составляет 1.89 В. При 180°C максимальная плотность тока в режиме короткого замыкания достигает ~ 0.9 А/м².

КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ЧАСТИЦАМИ ФОСФАТА ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ К ОДНОЗАРЯДНЫМ ИОНАМ

Манин А.Д.*, Голубенко Д.В.

*Институт Общей и неорганической Химии РАН им. Н.С. Курнакова
Лаборатория ионики функциональных материалов
manin1609@mail.ru*

Исследование новых способов направленного изменения селективности катионообменных мембран к ионам одинакового знака заряда позволит увеличить эффективность их использования в различных электромембранных процессах [1]. Особенно актуальной является задача повышения селективности коммерческих материалов к ионам Li^+ относительно двухзарядных Mg^{2+} или Co^{2+} , что необходимо в процессе электродиализного выделения лития из рассолов или продуктов переработки литий-ионных аккумуляторов [2,3]. Поставленную проблему может решить внедрение наночастиц в систему пор и каналов готовых мембран. Так внедрение фосфата циркония способствует повышению Na/Ca селективности [4], а внедрение фосфата церия способствует повышению Cl/SO_4 селективности [5].

В данной работе впервые проведено электродиализное обессоливание смешанных растворов сульфата лития и магния с помощью гибридных катионообменных мембран, поверхность которых модифицирована фосфатами церия и циркония. Исходной для модификации мембраной служила катионообменная гетерогенная мембрана RALEX®, содержащая сшитый сульфированный полистирол в качестве ион-проводящего компонента. Для всех полученных гибридных мембран были измерены физико-химические и электротранспортные свойства, такие как влагосодержание, ионообменная ёмкость, содержание неорганического допанта, ионная проводимость в формах одно- и двухзарядных противоионов и мембранный потенциал. Морфология некоторых образцов композиционных мембран была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом.

Было показано, что внедрение неорганических фосфатов церия или циркония в матрицу катионообменных мембран приводит к возрастанию скорости и селективности переноса ионов лития относительно ионов магния. При меньшей концентрации в поверхностном слое кислый фосфат церия(IV) оказывал схожий по интенсивности эффект на селективность что и нейтральный фосфат церия(III). Однако существенно большая селективность наблюдалась для гибридной мембраны с кислым фосфатом циркония, содержание фосфата в поверхностном слое которой было наибольшим. Само значение коэффициента селективности к однозарядным ионам в паре Li/Mg увеличилось до 113% в 0.04М растворе при плотности тока 0.82 mA/cm^2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 23-43-00138

[1] J T. Luo, S. Abdu and M. Wessling, J Memb Sci, 2018, 555, 429–454.

[2] G. Liu, Z. Zhao and L. He, Desalination, 2020, 474, 114185.

[3] B. Swain, Sep Purif Technol, 2017, 172, 388–403.

[4] D.V. Golubenko, Y.A. Karavanova, S.S. Melnikov, A.R. Achoh, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev, J. Memb. Sci, 2018, 777–784.

[5] D. V. Golubenko, A. D. Manin, Y. Wang, T. Xu and A. B. Yaroslavtsev, Desalination, 2022, 531, 115719.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

**Мельников М.Д.^{1,2}, Лысенков А.С.¹, Фролова М.Г.¹, Ким К.А.¹, Ивичева С.Н.¹,
Ахмадуллина Н.С.¹, Овсянников Н.А.¹, Каргин Ю.Ф.¹**

¹ *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский проспект, 49, Москва, Российская Федерация;*

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация;
micha4300@mail.ru*

Керамика на основе оксонитрида алюминия (AlON) является относительно новой и перспективной. Она в основном используется, как абразивы и броневые материалы, благодаря своим высоким механическим и оптическим свойствам [1-3]. Керамика на основе оксонитрида алюминия также используется для изготовления компонентов обтекателей, ИК-куполов, сенсорных экранов, мультиспектральных окон и современных систем вооружения [4-6].

В данной работе была получена керамика на основе оксинитрида алюминия методом горячего прессования из порошков нитрида алюминия и гидроксида алюминия. По данным рентгенофазового анализа, керамика представляет однофазный материал оксонитрида алюминия, который отличается от известных про литературным данным фаз по показателям элементной решетки в сторону увеличения содержания кислорода и уменьшения рентгенографической плотности.

Методом горячего прессования в одну технологическую стадию, сочетающую синтез оксонитрида алюминия и ее дальнейшее уплотнение, была получена однофазная керамика. Полученные образцы керамики обладают следующими свойствами: средняя плотность 3,67 г/см³, открытая пористость 0,1 %, прочность на изгиб 255 МПа, микротвердость по Виккерсу 19,85 ГПа, КТЛР 16.2x10⁻⁶К⁻¹.

Исследование финансировалось за счет государственного задания № 075-01176-23-00.

[1] P. Tabary, C. Servant, J. A. Alary, Microstructure and phase transformations in the AlN–Al₂O₃ pseudo-binary system, Journal of the European Ceramic Society 20, pp. 913-926 (2000).

[2] J. Cheng, D. Agrawal, R Roy, Microwave synthesis of aluminum oxynitride (ALON), Journal of materials science letters 24, pp. 1989-1990 (1999).

[3] C. S. Filiz, E. K. Halide, A. Burcu, Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering, Journal of the European Ceramic Society 32, pp. 925-929 (2012).

[4] R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova, J. Krestan, Transparent armour materials, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1091–1095

[5] A. S. Lysenkov, I. A. Timoshkin, Yu. F. Kargin, D. D. Titov, A. Yu. Fedotov, A. A. Ashmarin, A. E. Baranchikov, Synthesis of aluminum oxynitride (AlON) and study of the properties of ceramics based on it, Inorganic Materials: Applied Research 7, pp. 517-519 (2016).

[6] N. A. Ovsyannikov, Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, N. A. Alad'ev, S. N. Ivicheva & K. A. Solntsev, Preparation of Silicon Nitride and Oxonitride by Gas-Phase Pyrolysis of Hexamethyldisilazane, Inorganic Materials: Applied Research 11, pp. 488-494 (2020).

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРОВОГО ОПТОВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИРКОНИЙОКСИДНЫМИ СТРУКТУРАМИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Москалев А.В., Антипов В.В., Ципанова А.С., Малыгин А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
alexmosk2015@gmail.com*

Метод молекулярного наслаивания (МН), благодаря принципу «химической сборки» материалов является перспективным для создания нанокомпозитных материалов. Одна из ключевых особенностей МН заключается в субнанометровом регулировании и контроле толщины покрытия не временем проведения процесса, а числом реализуемых на поверхности химических реакций (циклы МН). При этом высокая адгезия покрытия обеспечивается образованием в процессе синтеза химической связи его с матрицей. С помощью метода можно модифицировать поверхность оптических волокон для улучшения эксплуатационных свойств волоконно-оптических датчиков, создаваемых на их основе [1].

На поверхности сапфировых оптических волокон были синтезированы цирконийоксидные структуры путем их попеременной обработки парами третбутокси(IV)циркония и воды при температуре 220°C в установке МН проточно-вакуумного типа. Морфология покрытия исследована с помощью атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. На волокнах получено сплошное однородное покрытие, состоящее из частиц с латеральными размерами 25-40 нм, перепад высот составляет 2-5 нм (рис.1). Также модифицирование цирконийоксидными структурами способствовало «залечиванию» дефектов, присутствующих в исходном образце.

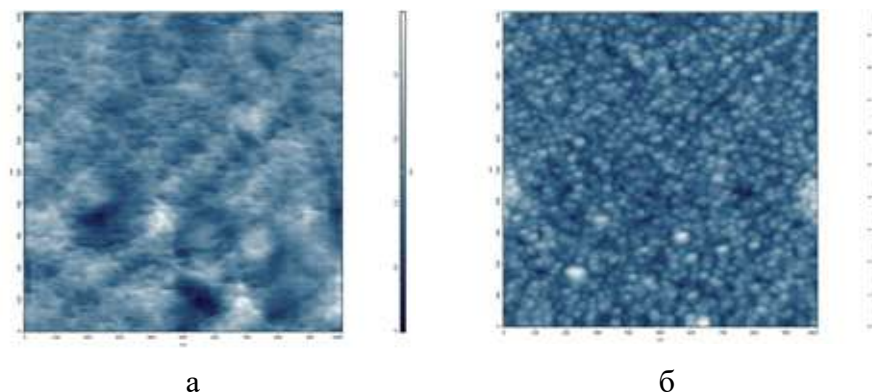


Рис. 1. АСМ-изображения области размерами 1×1 мкм боковой поверхности исходного (а) и модифицированного (б) оптоволоконна

Данный композитный материал может быть использован для волоконных оптических датчиков, работающих в экстремальных температурных условиях.

[1] Малыгин А. А. и др. Синтез методом молекулярного наслаивания и функциональные свойства металлоксидных нанопокровов на поверхности кварцевых оптических волокон //Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – №. 1. – С. 17-27.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДЬ- ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Никифоров И.В., Ильина Е.В

*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова
nikiforoviv@my.msu.ru*

Соединения со структурой типа витлокита (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) в научной литературе представлены достаточно широко, количество публикаций по данным веществам растет с каждым годом [1]. Это связано с тем, что кристаллическая структура позволяет производить изо- и гетеро-валентные замещения катиона Ca^{2+} . На данный момент синтезированы и исследованы серии фосфатов с общей формулой $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{R}(\text{PO}_4)_7$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Sr}$; R – катионы редкоземельных элементов (РЗЭ), а также ряд $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_7$. Поэтому интересным является проследить формирование фотолюминесцентных и кристаллохимических свойств в серии $\text{Ca}_8\text{CuR}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$).

Образцы были получены твердофазным методом из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , CaCO_3 , R_2O_3 , где $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (в случае с Tb : R_4O_7). Все исходные реагенты были проверены на чистоту методом РФА и не содержали примесных фаз. Вещества синтезировали посредством ступенчатого отжига (350°C , 500°C , 750°C и 1150°C), во избежание протекания побочных реакций, с охлаждением до комнатной температуры и последующим промежуточным перетиранием на каждой стадии. Конечная температура 1150°C синтеза была выбрана, согласно методике получения изоструктурных соединений, в статье [2]. На выходе были получены порошки голубоватого цвета, что соответствует соединениям с Cu^{2+} .

На рентгенограммах для всех полученных фосфатов отсутствуют примесные рефлексы, что указывает на формирование структуры β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Вещества демонстрируют фотолюминесцентные свойства: на спектрах возбуждения и излучения фотолюминесценций наблюдаются стандартные переходы катионов РЗЭ. Общая интегральная интенсивность оказывается меньшей, по сравнению с остальными замещенными фосфатами, катионами двухвалентных металлов. Что, по-видимому, связано с тушением фотолюминесценции в следствии собственной окраски веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 19-77-10013-П

[1] Morozov V., Belik A. A., Kotov R.N., Presnyakov I. A., Khasanov S., Lazoryak B.I. Crystal structures of double calcium and alkali metal phosphates $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). // Crystallogr. Rep. 2000. V. 45. PP. 13-20.

[2] Yanov O.V., Morozov V.A., Vieting B.N., Ivanov L.N., Lazoryak B.I. A whitlockite-like calcium copper phosphate // Materials Research Bulletin. 1994. V. 29. №12. PP. 1307-1314.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ Zn-ТКФ

Преображенский И.И.^{1,2}, Нагайцев А.И.³, Фадеева И.В.²

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

²ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

³ИТЭБ РАН, Пуцино, Россия

preo.ilya@yandex.ru

В качестве полимера для создания новых биоматериалов можно рассматривать полигидроксибутират (ПГБ), который используют в различных областях медицины, включая тканевую инженерию и лечение суставных хрящей [1]. Возможным вариантом применения является создание композиционных материалов и наполнение ПГБ фосфатами кальция, которые зарекомендовали себя как биосовместимые материалы [2]. Дополнительным преимуществом является возможность придания антибактериальных свойств при включении ионов, таких как цинк, способных проявлять бактерицидное действие.

Целью данной работы явились получение композиционных материалов на основе ПГБ, наполненных цементами из трикальцийфосфата (ТКФ) и Zn-замещенного ТКФ (Zn-ТКФ), и изучение их физико-химических свойств. Композиты получали пропиткой нетканного материала, полученного электроформованием, бруситовым цинк-содержащим цементом. Бруситовый цемент получали, как описано в [3]. Порошки фосфатов кальция (ТКФ и Zn-ТКФ) для наполнения композитов синтезировали на планетарной мельнице твердофазным методом при обжиге при температуре 900°C. Для получения бруситовых цементов полученные порошки после обжига дезагрегировали в ступе или в мельнице и затворяли смеси ТКФ или Zn-ТКФ и монокальцийфосфата моногидрата раствором лимонной кислоты. Для изучения поведения материала в условиях, приближенных к условиям в организме, использовали модельные растворы, а именно физиологический раствор и раствор Рингера, температуру поддерживали 36.6°C с использованием термостата. После выдерживания композитов в модельных растворах исследовали изменение микроструктуры. Было показано, что полученные композиты подвергаются биодеградации в модельных растворах, наблюдается равномерное распределение неорганического наполнителя в полимерной матрице, и полученные материалы могут быть перспективны при создании новых биоматериалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда
РНФ № 22-23-00278.*

[1] Movahedi M., Karbasi S. Electrospun halloysite nanotube loaded polyhydroxybutyrate-starch fibers for cartilage tissue engineering. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 214, 301-311.

[2] Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И. и др. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов. Неорганические материалы, 2020, 56(7), 738-745.

[3] Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhensky I.I., Mamin G.V., Davidova G.A., Agafonova N.V. et al. Improved cytocompatibility and antibacterial properties of zinc-substituted brushite bone cement based on β -tricalcium phosphate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2021, 32(9), 1-12.

СИНТЕЗ И АКТИВНОСТЬ Fe/CeO₂@TiO₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ФЕНТОНА

Приходько О.П.¹, Загайнов И.В.², Либерман Е.Ю.¹, Конькова Т.В.¹

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

²ИМЕТ РАН, Москва, Россия

PrikhodkoOlga25@yandex.ru

Перспективным методом очистки сточных вод текстильной, лакокрасочной и пищевой промышленности от органических красителей являются процессы окислительной деструкции, разновидностью которых является метод Фентона. В данном случае деструкция красителя протекает в результате взаимодействия с гидроксил-радикалом, который образуется при реакции перекиси водорода и ионов переходных металлов (Fe³⁺, Co³⁺), входящих в состав гетерогенных катализаторов, в качестве которых применяются различные нанесенные композиции на основе γ -оксида алюминия. Перспективным является применение систем, в которых в качестве носителя используются церийсодержащие материалы, например композиты со структурой «ядро-оболочка» CeO₂@TiO₂.

Композиты со структурой ядро-оболочка CeO₂@TiO₂ синтезировали золь-гель методом. Синтез «ядра» - диоксида церия проводили методом осаждения. К смеси растворов нитрата церия и поливинилпирролидона (ПВП 35000) (доля ПВП составляла 1 масс.%) при температуре 30°C добавляли гидроксид аммония до достижения pH=11. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали сушили при 150°C и прокаливали при 500°C. Для получения структуры «ядро-оболочка» ПВП растворяли в воде, затем добавляли диоксид церия и подвергали воздействию ультразвука. К полученной суспензии добавляли раствор TiCl₄, приготовленный в изопропанол, перемешивали в течение 5 часов при 30°C (без ультразвуковой обработки), затем повышали температуру до 80°C и выпаривали до образования геля. Прокаливание образцов осуществляли при тех же температурах.

Синтезированы композиты «ядро-оболочка» CeO₂@TiO₂, содержащие TiO₂ в количестве 10, 19, 35, 48 и 66 масс.%. Методом рентгеновской дифракции установлено, что увеличение количества диоксида титана приводит к росту содержания рутила, при этом отмечается уменьшение метастабильного анатаза и брукита.

Импregnирование оксида железа (III) в количестве 10 масс.% на поверхность синтезированных композитов проводили методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата железа (III). Полученные каталитические системы протестированы в реакции окислительной деструкции кармуазина и метиленового синего. Процесс окисления раствора красителя с начальной концентрацией 20-25 мг/л проводили при температуре 60°C при pH=3.

На основании проведенных исследований установлено, что окисление метиленового синего протекает наиболее эффективно на композитах Fe/CeO₂@TiO₂ с содержанием TiO₂ 10 и 48 масс.%. В то время как в реакции деструкции кармуазина активность образцов Fe/CeO₂@TiO₂ практически идентична. К сожалению, проведение процесса окислительной деструкции при pH=3 приводит к разрушению поверхности катализатора, вымыванию ионов Ce, Ti и Fe. Однако величина вымывания незначительна и составляет 0,4%, что указывает на целесообразность применения синтезированных композитов для окислительной деструкции красителей.

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Zr}_x(\text{Al,Fe})_y(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Пыrkova A.Б.

*Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия
ab.bocharova@mail.ru*

Одними из наиболее перспективных типов твердых электролитов являются соединения со структурой типа NASICON на основе фосфата лития-титана $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, для увеличения ионной проводимости которого часто проводят допирование различными элементами [1]. Совместное гетеро- (ионами Fe^{3+} , Al^{3+}) и изовалентное (ионами Zr^{4+}) допирование может позволить увеличить объемную проводимость за счет изменения размера каналов и введения дополнительных ионов Li^+ . Целью данной работы было исследование зависимости ионной проводимости от метода синтеза фосфатов лития-титана со структурой NASICON, допированных цирконием, алюминием и железом.

Материалы состава $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Zr}_x(\text{Al,Fe})_y(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-0.2$, $y = 0-0.2$) были приготовлены методами золь-гель и твердофазного синтеза с температурой конечного отжига в диапазоне 800–1000 °С. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, ЯМР на ядрах ^{31}P и импедансной спектроскопии. Были рассчитаны параметры элементарной ячейки всех составов и числа переноса Li^+ . Показано, что зависимость проводимости $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ от содержания циркония проходит через максимум при $x = 0.1$. Допирование железом и алюминием приводит к увеличению ионной проводимости почти на порядок, однако образцы $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{1.9-y}\text{Zr}_{0.1}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_3$ демонстрируют проводимость хуже, чем $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{1.9-y}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$. При этом наибольшей проводимостью характеризуется образец состава $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{1.9-y}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$, что может указывать на формирование в нем каналов оптимального размера для переноса ионов лития. Кроме того, использование метода твердофазного синтеза повышает плотность керамики, которая характеризуется более высокими значениями проводимости. Так, при комнатной температуре наибольшей проводимостью ($7,9 \times 10^{-4}$ См/см) обладает образец состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, приготовленный твердофазным методом при температуре 900 °С в течение 10 ч. На основании зависимостей ионной проводимости от температуры в диапазоне 25–200 °С для всех образцов были рассчитаны энергии активации переноса Li^+ , значения которых находятся в диапазоне 25–42 кДж/моль.

[1] Yu T., Yang X., Yang R., Bai X., Xu G. et. al. Progress and perspectives on typical inorganic solid-state electrolytes // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 885. P. 161013(1-15).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ

Рашитова К.И., Осмоловская О.М., Кирсанов Д.О.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
rashitovaki@gmail.com*

Аналитические исследования водных сред на количественное содержание таких гидрофильных анионов, как карбонаты, сульфаты и фосфаты являются важной задачей в биомедицинских и экологических исследованиях [1]. На данный момент для решения данной задачи используют такие дорогостоящие приборные методы, как ионообменная хроматография и капиллярный электрофорез. Их недостатком также является невозможность проведения измерений в реальном времени.

Привлекательной альтернативой этим методам становятся химические сенсоры – ионоселективные электроды (ИСЭ) – как недорогие и простые устройства для экспрессного анализа химических веществ в растворах широкого диапазона концентраций. На сегодняшний день существует большое количество подобных ИСЭ для определения неорганических катионов и анионов, однако, разработка сенсоров, обладающих селективностью к гидрофильным анионам, остается проблемой, поскольку такие ионы обладают низким сродством к неполярным мембранам. Развиваемым нами подходом к решению данной проблемы является обеспечение анионной чувствительности сенсоров за счет введения в состав мембраны неорганических наночастиц; нами уже показано, что отклик зависит от дзета-потенциала модификатора.

Целью данной работы стало сравнение аналитических характеристик ион-селективных мембран различных составов - модифицированных наночастицами магнетита (неорганический модификатор, позволяющий получать отклик на анионы в нейтральной среде) и используемыми в настоящее время органическими модификаторами (нейтральным ионофором, селективным к сульфату и ионным обменником), при потенциометрических измерениях в водных растворах неорганических анионов. Наночастицы магнетита с диаметром 12 нм и положительным дзета-потенциалом в нейтральной среде (+18,4 мВ) были получены методом осаждения. Далее были изучены аналитические характеристики (чувствительность, селективность и область линейного отклика) в водных растворах неорганических анионов (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , Cl^-) мембран шести различных составов. Установлено, что мембраны с неорганическим модификатором показывают лучшую селективность и чувствительность к гидрокарбонату ($K_{\text{sel}}=0,020$) и дигидрофосфату ($K_{\text{sel}}=0,016$), при этом низкую чувствительность к мешающим анионам – хлориду и нитрату.

Автор выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ «РДМИ», «ИТКН», «ФМИП», «НФМ», «ОЛМИВ».

[1] *He X. и др.* Determination of inorganic anions in the whole blood by ion chromatography // J. Pharm. Biomed. Anal. Elsevier, T. 163. С. 58–63, 2019.

СОРБЦИЯ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО НА КОМПОЗИТЕ УГОЛЬ-БЕНТОНИТ

Романов С.С.¹, Гришин И.С.¹, Смирнова Д.Н.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
sergeyromanov11@mail.ru*

Получение многофункциональных композитов нового поколения для создания материалов медицинского назначения и решения экологических задач является актуальной проблемой современного материаловедения. Одним из перспективных направлений при создании композитов может стать модификация глинистых минералов различными наполнителями. Такая модификация позволяет целенаправленно регулировать структуру композиционных материалов, изменять физико-химические характеристики и придавать новые свойства. В частности, известна способность минеральной глины эффективно извлекать ионы тяжелых металлов и органические соединения. Поэтому можно ожидать, что модифицированные алюмосиликаты могут быть использованы в качестве матриц при получении медицинских препаратов и адсорбентов для выделения органических и токсичных веществ из различных водных сред.

Путем механохимической активации в измельчающем оборудовании активированного угля БАУ с бентонитом был получен адсорбент, содержащий в своем составе продукты взаимодействия угля и бентонита.

На следующем этапе получен композит с помощью золь-гель технологии. Активированный уголь обрабатывали метасиликатом натрия и тетраэтоксисиланом и далее смешивали с бентонитом.

У полученного в работе композиционного материала на основе активированного угля и бентонита исследованы его поверхностная морфология, пористость, кристаллическая структура и адсорбционная активность по отношению к тиазиновому красителю бриллиантовому зеленому.

Кинетические характеристики композита определены при исследовании влияния времени контакта фаз адсорбента и раствора бриллиантового зеленого на количество красителя, перешедшего в фазу адсорбента. Определены: равновесные концентрации красителя, поглощенного композитом, время установления адсорбционного равновесия и константы скорости процесса.

Установлено, что наибольшей адсорбционной активностью по отношению к красителю обладает композит, полученный путем механохимической активации.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ФЕНАНТРОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II), Zn(II) И Co(II) С АНИОНАМИ 3-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, СТРУКТУРА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

Самойленко Е.А.¹, Кошенкова К.А.², Баравиков Д.Е.², Беккер О.Б.³, Селицкая О.В.¹,
Еременко И.Л.², Луценко И.А.²

¹Российский государственный аграрный университет им. К.А. Тимирязева, Россия

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

³Институт общей генетики РАН им. Н.И. Вавилова, Россия

Медь, цинк и кобальт являются биометаллами, которые играют важную роль в жизнедеятельности растений (например, медь и цинк активируют более 200 ферментов – карбоангидраза, щелочная фосфатаза, малатдегидрогеназа и др.; кобальт, обладая переменной валентностью, участвует в окислительно-восстановительных процессах, повышает устойчивость растений к заболеваниям, участвует в азотфиксации и т.д.), использование этих металлов в составе удобрений способствуют повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Кроме этого, соли данных металлов используют в качестве препаратов для борьбы с различными видами патогенов, например, медный купорос, бордоская жидкость применяется против грибковых поражений вегетативных органов. В данной работе представлены результаты исследования воздействия фенантролиновых комплексов Cu(II), Zn(II) и Co(II) с анионами 3-фуранкарбонической кислоты на тестовую микобактериальную линию *Mycobacterium smegmatis*.

В результате ионнообменной реакции между ацетатами соответствующих металлов и анионами 3-фуранкарбонической кислоты (Hfur) в растворе ацетонитрила и последующего добавления 1,10-фенантролина (phen) были получены моноядерные комплексы (рис. 1а), структуры которых разрешены прямым методом рентгеноструктурным анализом (рис. 1б).

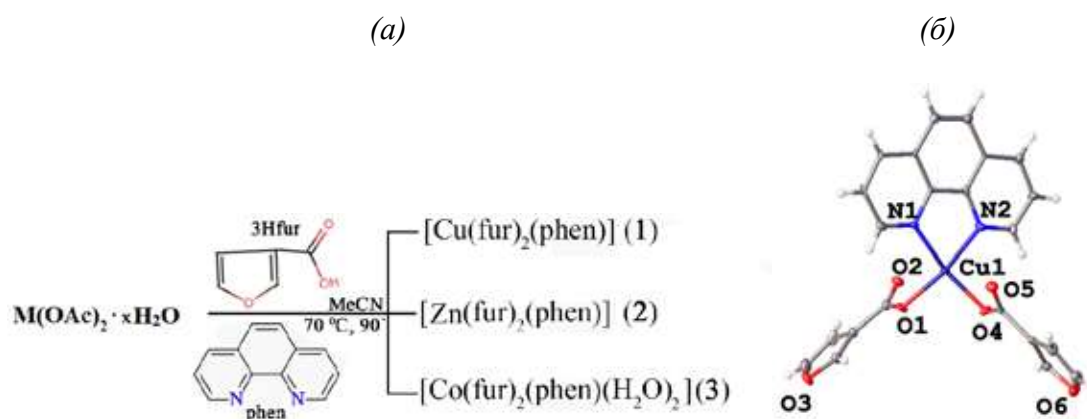


Рис. 1. Способы получения комплексов (а) и структура 1 (б)

Все полученные соединения охарактеризованы элементным анализом, ИК-спектроскопией, а устойчивость соединений при растворении в воде электронными спектрами поглощения (ЭСП). Испытания биологической активности показали наибольшую чувствительность *M. smegmatis* к комплексам **1** и **2** (минимальная ингибирующая концентрация (МИК) составила 6 и 5 нмоль/диск, соответственно), тогда как менее чувствительна к **3** (50 нмоль/диск).

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ VO_2 НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ Si МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Самойлова А.А.¹, Бойцова О.В.^{1,2}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
alina.alina.samoylova@mail.ru*

Диоксид ванадия вызывает повышенный интерес в области создания «умных» материалов за счет сверхбыстрого фазового перехода низкотемпературной диэлектрической М-фазы в высокотемпературную металлическую R-фазу. В процессе данного превращения происходит резкое изменение электрических, оптических и магнитных свойств материала. Такие уникальные свойства позволяют назвать диоксид ванадия перспективным кандидатом для создания переключающих электрических (транзисторы Мотта) и оптических устройств (термохромные «умные» окна, амплитудные модуляторы ТГц излучения и др.). Широкое применение устройств на основе VO_2 требует их совместимости с планарной технологией Si. Однако особенности формирования VO_2 в виде пленок не позволяют осуществлять осаждение существующими технологиями напрямую. Целью работы стала разработка способа получения пленочных материалов на основе VO_2 методом гидротермального синтеза на монокристаллических подложках Si.

Был проведен эксперимент получения пленок VO_2 (М-фаза) на монокристаллические подложки Si $\langle 111 \rangle$, Si $\langle 100 \rangle$ и Si $\langle 311 \rangle$ в условиях гидротермального синтеза при температуре 180°C в течение 20 часов. Фазовый состав и морфология полученных покрытий изучены методами РФА, КР-спектроскопии и РЭМ. Также был проведен расчет значений рассогласований параметров решеток для оценки возможности роста пленки на различных видах подложек. Выбранные первичные условия оказались неблагоприятными для селективного осаждения тонких пленок на монокристаллических подложках Si.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БИФАЗНОЙ БИОКЕРАМИКИ



Самофалов П.С.¹, Голубчиков Д.О.², Путляев В.И.^{1,2}

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

² Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия
samofalovpavel638@gmail.com

В настоящее время остро стоит проблема лечения поврежденной костной ткани методами регенеративной медицины на основе использования биоматериалов. На данный момент самым популярным материалом на практике являются инертные металлы, например, титан, и их сплавы, так как они обладают отличными механическими свойствами и химической инертностью в физиологической среде. Однако некоторые сплавы, используемые в медицинской практике, имеют в своем составе элементы, обладающие цитотоксичностью, а их безопасные аналоги слишком дорогостоящие для массового производства. Также металлы не обладают биосовместимостью и не могут подвергаться естественной резорбции, после длительного использования имплантата требуется его замена. В связи с этим синтезируются новые перспективные биоматериалы, не имеющие таких недостатков. Например, биокерамика, которая состоит из биосовместимых фосфатов кальция, способных к резорбции в физиологической среде[1]. В данной работе основным объектом исследования является бифазная биокерамика состава ГАП (гидроксиапатит)/ ТКФ (трикальцийфосфат). Порошки прекурсоров бифазной биокерамики состава ГАП/ТКФ были получены смешиванием растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в соотношениях Ca/P=1.33, 1.5 и 1,67 с варьированием pH в диапазоне от 6,5 до 10,5 и температуры, при которой проводился синтез, в диапазоне от 40 до 80 °С. Для получения самой керамики проводился обжиг при 1000°С в течение часа.

В ходе работы были изучены состав и свойства бифазной керамики состава ГАП/ТКФ из порошков, которые были синтезированы при заданных pH и t(°С) при фиксированном Ca/P (1,5) и при заданных pH и Ca/Pс фиксированной температурой (60°С). Для определения фазового состава керамики был проведен рентгенофазовый анализ. Полученные порошки и образцы керамики были также исследованы методами динамического лазерного светорассеяния, растровой электронной микроскопии, термогравиметрии, спектрометрии, дилатометрии. Также были изучены механические свойства полученной бифазной керамики.

[1] Zuev D.M., Golubchikov D.O., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I. Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate Powders for Production of Bioceramics and Composites by 3D Printing, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 67 (7), 884-895.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛУЧАЕМОЙ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2

Сапронова В.М.^{1,2}, Нагорнов И.А.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

²РХТУ им. Д.И. Менделеева
vita.sapronova.2004@mail.ru

Как известно, МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с гексагональной упаковкой, общая формула которых $M_{n+1}AX_n$, где М — переходный металл, например: Ti, Zr, Hf, V, Mo, Cr и т.д., а также их комбинации вида M_xM_y ; А — р-элемент, например: Si, Ge, Al, S, Sn и др.; Х — углерод, азот и, с недавнего времени бор. Особая слоистая структура МАХ-фаз обуславливает их уникальные свойства, благодаря которым данные соединения применяются в качестве высокотемпературных материалов [1], катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нбутана [2]. Благодаря комплексу характеристик предлагается также использовать соединения из класса МАХ-фаз на основе кремния в ядерных реакторах [3].

Целью данной работы является изучение влияния температуры синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в расплаве солей на фазовый состав продукта.

Для достижения поставленной цели разработана методика помола стартовой смеси – порошков титана, кремния и углерода, взятых в мольном соотношении $n(Ti):n(Si):n(C)=3:1.2:1.8$, в шаровой мельнице при 300 об./мин в течение 5 ч. Полученную смесь прессовали в таблетки с добавлением KBr и подвергали термической обработке при различных температурных условиях в атмосфере аргона. Полученные образцы отделяли от KBr путем многократной промывки деионизированной водой с последующим центрифугированием.

Синтезированные порошки охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа, изучены особенности микроструктуры и термического поведения в токе аргона и воздуха; выявлены оптимальные условия для получения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 .

Исследования микроструктуры образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

[1] Boatema L. et al. Autonomous high-temperature healing of surface cracks in Al_2O_3 containing Ti_2AlC particles. J. Am. Ceram. Soc., 2018, 101 (12), 5684–5693.

[2] Chirica I. M. et al. Applications of MAX phases and MXenes as catalysts. J. Mater. Chem. A, 2021, 9 (35), 19589–19612

[3] Nappé J. C. et al. Heavy Ions Induced Damages in Ti_3SiC_2 : Effect of Irradiation Temperature. J. Am. Ceram. Soc, 2009, 30 (2), 199–204.

СЛОИСТАЯ ТОНКОПЛЕНОЧНАЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРА $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$: ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Скрылева Д.М., Халипова О.С., Кузнецова С.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томск, Россия
chalipova@mail.ru*

Вода является одним из основных природных ресурсов, который нуждается в защите от техногенных угроз. Перспективным методом очистки сточных вод промышленных предприятий значится фотокатализ. Предлагаемые в настоящее время дисперсные фотокатализаторы на основе полупроводниковых оксидов TiO_2 , SnO_2 , ZnO работают под воздействием УФ облучения. В связи с тем, что УФ излучение составляет лишь 5% солнечного излучения, данные материалы являются неэффективными при использовании энергии солнца. Таким образом, требуется разработка новых составов и состояний фотокатализаторов, которые позволят использовать более широкий диапазон солнечного света и упростят технологию фотокаталитической очистки воды. Например, формирование оксидных многокомпонентных гетероструктур приводит к смещению края поглощения таких систем в видимую часть спектра, а использование катализаторов в виде тонких пленок на поверхности твердотельных носителей позволит упростить технологию их извлечения из очищаемых растворов.

В данной работе изучались оптические свойства тонкопленочных гетероструктур $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ и их фотокаталитическая активность в реакции разложения органического красителя метиленового синего (МС). Гетероструктуры $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ были получены путем послойного нанесения пленок CeO_2 и SnO_2 на кварцевую подложку ($1,0 \times 2,5 \pm 0,2$ см) из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе нитрата церия(III) и хлорида олова(IV) (0,3 моль/л) с добавкой салициловой кислоты [1]. После процедуры вытягивания подложку с нанесенным слоем ПОР сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течении 1 часа и затем отжигали 1 час в муфельной печи при температуре 500 °С.

Установлен состав и структура тонкопленочных материалов. Показано, что пленки $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ на кварцевых подложках образуются толщиной 124 ± 2 нм с показателем преломления $1,33 \pm 0,04$. Полученные образцы $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ характеризуются пропусканием более 70% при длинах волн от 440 до 1000 нм. Образование гетероструктуры $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ позволило снизить ширину запрещенной зоны до 1,7 эВ по сравнению с шириной запрещенной зоны пленок CeO_2 (2,9 эВ) и SnO_2 (3,2 эВ) и повысить поглощение видимой области спектра. Значение константы скорости реакции (ν) фоторазложения МС на исследуемых тонкопленочных образцах составляет $3,2 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, что сравнимо со ν разложения МС на порошковых катализаторах подобного состава в более жестких условиях.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

[1] Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. Synthesis and properties of CeO_2 - SnO_2 films // Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – 58. – 8. – P. 892–897.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ФОРМЫ СЛОИСТОГО ОКСИДА LuFeMgO_4

Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е.

ИОНХ РАН, Москва, Россия
 smirnovamn@igic.ras.ru

В настоящее время для изготовления компонентов различных устройств, используемых в электронике, медицине, энергетике авиакосмической промышленности требуются материалы с улучшенными свойствами. Особый интерес представляют слоистые оксиды $\text{ABO}_3(\text{MO})_m$ (m – натуральное число; $A = \text{PЗМ}$; $B = \text{Al, Fe, Ga}$; $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd}$), перспективные для создания новых наноструктурированных керамических и композиционных материалов и покрытий с особыми термическими свойствами.

Цель настоящего исследования – разработка подхода к получению высокодисперсного порошка оксида LuFeMgO_4 и его характеристика. При этом особое внимание уделялось изучению фазового состава и морфологии конечного продукта (с помощью РФА и РЭМ), так как именно эти характеристики во многом определяют возможность их практического применения в дальнейшем.

Для получения LuFeMgO_4 применялся метод сжигания геля, который в отличие от твердофазного метода – наиболее распространенного для синтеза сложнооксидных порошковых материалов, обладает рядом важных преимуществ, обусловленных удачным сочетанием химической гомогенизации исходных компонентов на молекулярном уровне и высокотемпературной стадии горения гелеобразного металлоорганического прекурсора в самоподдерживающемся режиме. В тоже время данный метод не требует использования сложного аппаратного оформления и специальных условий (например, очень высоких температур, давлений, специальной атмосферы – восстановительной или окислительной и т.д.). В качестве прекурсоров применялись металлический магний (Mg), карбонильное железо (Fe), оксид лютеция (III) (Lu_2O_3), растворенные в разбавленной (1:4) азотной кислоте. С целью выявления оптимального «органического топлива» для получения материала с заданными характеристиками экспериментально были проанализированы глицин, поливиниловый спирт и лимонная кислота.

В результате было выявлено, что применение поливинилового спирта и лимонной кислоты в качестве «органического топлива» приводит к появлению примеси феррита лютеция со структурой перовскита, что исключает возможность практического применения материала.

В то время как глицин-нитратная вариация метода сжигания геля с последующим отжигом конечного продукта при 1300°C (не более 4 часов) позволяет получить высокодисперсный гомогенный порошок LuFeMgO_4 . По сравнению с твердофазным методом синтеза [2], предложенный способ получения слоистого оксида LuFeMgO_4 позволил не только снизить температуру обработки на 100°C , но и уменьшить время высокотемпературного отжига с нескольких суток до 4 часов.

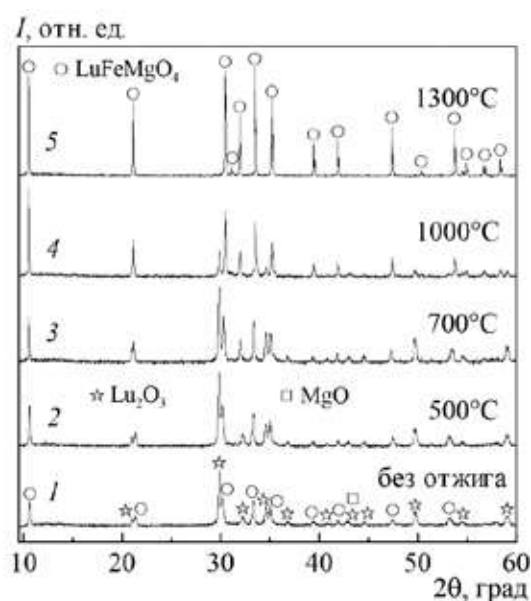


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов термического разложения глицин-нитратной композиции до (спектр 1) и после отжига (спектры 2–5) на воздухе при разных температурах.

Согласно данным ИК-спектрального анализа прекурсоров (нитратного раствора и металлоорганического геля), полученный результат обусловлен тем, что глицин обеспечивает гомогенизацию исходных компонентов в основном за счет образования аквакомплексов, системы водородных и «слабых» ионных связей. В силу отсутствия в системе устойчивых комплексов, такой гель одновременно разрушается в процессе горения с образованием гомогенного высокодисперсного порошка заданной стехиометрии.

Полученные сведения о механизмах структурирования глицин-нитратных металлосодержащих гелей расширяют представления о возможностях осуществления целенаправленного синтеза сложных оксидов металлов с заданным набором характеристик.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00185

[1] Kimizuka N., Yamazaki S. Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Fundamentals (Wiley Series in Display Technology), first ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2017.

[2] Kimizuka N., Takayama E. Ln(Fe³⁺M²⁺)O₄ compounds with layer structure [Ln: Y, Er, Tm, Yb, and Lu, M: Mg, Mn, Co, Cu, and Zn]// J. Solid State Chem. 1981. V. 40. P. 109

ФЕРРОГРАНАТ $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$: СИНТЕЗ, ИОННЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВЫ

Смирнова М.Н.¹, Тетерин Ю.А.мл.², Никифорова Г.Е.¹, Путков А.Е.²

¹ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

²НИЦ “Курчатовский институт”, Россия

Методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы ионный и фазовый составы образцов порошкообразного феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля с последующей кристаллизацией в вакууме и дополнительным отжигом в атмосфере воздуха при 750°C.

Известно, что наличие в кристаллической решетке катионов Ce^{3+} значительно усиливает магнитооптические характеристики материала. В то же время, на поверхности церий-содержащих материалов, из-за склонности Ce^{3+} к окислению, может образовываться аморфная примесь CeO_2 , не фиксируемая методом РФА. Это будет приводить к понижению функциональных характеристик магнитооптических устройств на основе $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$. Кроме того, введение в кристаллическую решетку феррограната ионов Ce^{3+} может приводить к частичному восстановлению железа, и как, следствие, ухудшению магнитооптических свойств. В связи с этим в работе было отработана методика получения гомогенного материала $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ при пониженном парциальном давлении кислорода.

В $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ были получены и проанализированы спектры валентных электронов. Показано, что в диапазоне энергий связи электронов (E_b) от 0 до ~ 15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей, а в диапазоне E_b от ~ 15 до ~ 50 эВ – внутренних валентных молекулярных орбиталей.

Отметим, что с помощью спектров валентных электронов получена важная, но только качественная информация о составе поверхности образца. Более корректная количественная информация об относительном ионном составе Ce^{3+} и Ce^{4+} была получена на основании структуры спектров остовных электронов церия.

В результате анализа установлено, что в начальный момент после отжига на поверхности образцов образуется сложная фаза - смесь ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} . При травлении ионами аргона с поверхности образцов удаляется кислород, что приводит к частичному восстановлению ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} . Отжиг на воздухе приводит к образованию устойчивой фазы с меньшим содержанием катионов Ce^{3+} по сравнению с отжигом в вакууме.

В связи с этим, при использовании таких твердых растворов, содержащих Ce^{3+} , поверхность образцов следует защищать от контакта с кислородом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-43-10004. Исследования проводились с помощью оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

МОДИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CdZnSeS/ZnS ТИОЛАМИ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Строкин П.Д., Дрозд Д.Д., Горячева И.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского
stropa99@mail.ru*

Коллоидные квантовые точки (КТ) - люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы, характеризующиеся узким пиком эмиссии и широким диапазоном возбуждения фотолюминесценции. Одностадийный синтез и возможность контролируемого изменения длины волны максимума фотолюминесценции без изменения физического размера нанокристалла являются основными преимуществами квантовых точек на основе твёрдых растворов (КТТР) [1]. Свойства коллоидных растворов КТ данного типа изучены в меньшей степени. Исследования, осуществляемые в данном направлении, наглядно демонстрируют потенциал для дальнейшего применения КТТР в ряде аналитических методов, в том числе в биоанализе [2].

Объект данного исследования – КТТР состава CdZnSeS/ZnS, получаемые методом одностадийного высокотемпературного металлоорганического синтеза. Полученные таким образом КТ гидрофобны, что делает невозможным их применение в биологических средах и обуславливает необходимость их гидрофилизации. В представленной работе рассмотрены следующие гидрофилизирующие агенты: дигидролипоевая кислота (ДЛК), тиогликолевая кислота (ТГК), меркаптопропионовая кислота (МПК), 2-меркаптоэтанол (МЭт). Изучены зависимости следующих свойств гидрофилизированных КТТР от применяемого модификатора: относительный квантовый выход фотолюминесценции (КВ), периоды коллоидной и оптической стабильности, цитотоксичность.

При гидрофилизации с применением МЭт, ТГК и МПК отмечено увеличение КВ, максимальное увеличение наблюдалось при использовании меркаптоэтанола и составляло 51% относительно исходного образца. Отмечено снижение коллоидной стабильности при длительном хранении для КТТР, гидрофилизированных с использованием избытка МЭт. Данный эффект выражен менее явно для ТГК и МПК. При понижении температуры хранения стабильность рассматриваемых образцов возрастает. Проведено исследование цитотоксичности ДЛК- и МЭт-модифицированных КТТР. ДЛК-модифицированные КТТР обладают меньшей токсичностью, что даёт им преимущество в случае дальнейшего применения в биоанализе.

[1] Aubert T. et al. Homogeneously Alloyed CdSe_{1-x}S_x Quantum Dots (0 ≤ x ≤ 1): An Efficient Synthesis for Full Optical Tunability // Chemistry of Materials. – 2013. – Т. 25. – №. 12. – С. 2388-2390.

[2] Lee K. H. et al. Highly efficient, color-reproducible full-color electroluminescent devices based on red/green/blue quantum dot-mixed multilayer // ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 11. – С. 10941-10949.

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ТИТАНА СО СТРУКТУРОЙ NASICON, ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И ГЕРМАНИЕМ

Таранченко Е.О.^{1,2}

¹ *Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН*

² *НИУ «Высшая школа экономики», факультет химии
eotaranchenko@edu.hse.ru*

В настоящее время в большинстве портативных устройств используются литий-ионные аккумуляторы с жидкими электролитами, которые обладают рядом недостатков, связанных с их термической и электрохимической нестабильностью, что может привести к взрыву при эксплуатации. Замена жидких электролитов твердыми может позволить решить проблемы безопасности литий-ионных аккумуляторов [1]. Одними из самых перспективных классов твердых электролитов считается материалы со структурой NASICON, в частности фосфат лития-титана. Однако низкая ионная проводимость этого соединения (10^{-7} См см⁻¹ при 25 °С) не позволяет использовать его в источниках тока [2]. Для увеличения ионной проводимости проводят гомо- и/или гетеровалентное допирование, что позволяет изменять размер каналов миграции ионов лития и концентрацию подвижных ионов в электролите. Целью данной работы является синтез и исследование ионной подвижности керамики состава $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$) со структурой NASICON.

Твердые электролиты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$) со структурой NASICON получали твердофазным методом синтеза по методике с двухступенчатым отжигом. При этом исследовали влияние как собственно метода измельчения (агатовая ступка и шаровая мельница), так и интенсивности механической обработки прекурсора (измельчение в шаровой мельнице проводили с использованием различных режимов и жидких сред) на свойства получаемой керамики. В результате была разработана методика получения высокоплотной керамики. Полученные материалы охарактеризованы методами РФА и СЭМ. Параметры элементарных ячеек $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$) изменяются в соответствии с изменением ионных радиусов металлов, занимающих октаэдрические позиции. С помощью метода импедансной спектроскопии для всех материалов исследованы зависимости ионной проводимости от температуры. Показано, что в ряду $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3 - \text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3 - \text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ наибольшими величинами ионной проводимости в интервале температур 25 – 200 °С характеризуется материал $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$. При 25 °С его проводимость составляет $1.79 \cdot 10^{-4}$ См см⁻¹. Для всех образцов рассчитаны энергии активации переноса ионов лития.

[1] *Manthiram A., Yu X., Wang S.* Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. — *Nature Reviews Materials* (Vol. 2, Issue 4). Nature Publishing Group, 2017.

[2] *Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G.-Y.* Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.* 1990, V. 137, p. 1023.

МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЁМА ФОСФИДАМИ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Тарасюк И.А., Вашурин А.С

*Кафедра неорганической химии ИГХТУ, Иваново
TarasyukIA@inbox.ru*

Полимерный оксид кремния является хорошей пористой системой и может быть использован в качестве носителя для различных систем, например металлов и их соединений. Получаемы с помощью модификации кремнезема гибридные и функциональные материалы нашли широкий спектр приложений, в том числе и каталитических [1-2]. В данной работе предложен метод получения мезопористого кремнезёма без использования поверхностно-активных веществ и других темплатов с удельной поверхностью порядка 800 м²/г и средним диаметром пор 2.6 нм. Поверхность полученной кремнеземной матрицы была модифицирована фосфидами железа, кобальта и никеля соответственно. Модификация проводилась в растворе с постепенным высушиванием растворителя и методом пропитки с избытком влаги. Оба метода включали два этапа, первый – пропитка нитратом металла с его последующим термическим разложением в печи при 400 °С. Вторым этапом – это пропитка полученного материала дигидрофосфатом аммония, после чего образец прокаливается сначала при 500 °С в токе воздуха, а затем в токе водорода (100 мл/мин) при температуре 500 °С для никеля и 600 °С для кобальта и железа с целью получения соответствующих фосфидов.

Для всех полученных образцов наблюдается снижение удельной поверхности приблизительно до двух раз, что связано с частичным блокированием пор занимаемыми частицами фосфидов металлов. По данным рентгеновской порошковой дифрактометрии было выявлено, что фосфид железа в данном случае не образует кристаллическую структуру. Также выявлено, что при использовании метода нанесения из раствора фосфиды кобальта и никеля образует лишь одну кристаллическую структуру, которая соответствует общей формуле Me₂P (Me = Co, Ni). Для материалов, полученных вторым методом нанесения на рентгенограмме зафиксировано имеется множество сигналов, которые соответствуют смеси различных кристаллических структур фосфидов. Так для никеля имеется две кристаллические структуры – Ni₂P и Ni₁₂P₅.

[1] Latypova A.R., Lebedev M.D., Tarasyuk I.A., Sidorov A.I., Rumyantsev E.V., Vashurin A.S., Marfin Yu.S. Catalysts, 2021, V. 11, n. 1175.

[2] Vashurin A., Marfin Yu., Tarasyuk I., Kuzmin I., Znoyko S., Goncharenko A., Rumyantsev E. Appl. Organometal. Chem. 2018, V. 32, n. e4482.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Терес Ю.Б., Сычева М.А., Булышева Е.О.

*Уфимский университет науки и технологий, г.Уфа, Россия
TeresUB@yandex.ru*

На современном фармацевтическом рынке находится множество лекарственных препаратов и биологически активных добавок (БАД), в состав которых входят оптически активные соединения. Их анализ является важным для фармацевтики и медицины, поэтому в настоящее время актуальной является разработка новых энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС), модифицированных различными хиральными селекторами [1-3]. В данной работе в качестве хиральных селекторов мы рассмотрели хелатные комплексы $[M(S-Ala)_2(H_2O)_n]-[M(S-Phe)_2(H_2O)_n]$ ($M = Cu(II), Zn(II); n = 0-1$). Для изучения энантиоселективности сенсоров был выбран ряд биологически активных аналитов. Наибольшая разница в аналитических сигналах к энантиомерам пропранолола (Прп) наблюдалась на сенсоре СУЭ/ПЭК- $[Cu(S-Ala)_2]-[Cu(S-Phe)_2]$ (1) ($i_{ps}/i_{pr} = 1.37$ и $\Delta E = 20$ мВ) и СУЭ/ПЭК- $[Zn(S-Ala)_2(H_2O)]-[Zn(S-Phe)_2(H_2O)]$ (2) ($i_{ps}/i_{pr} = 1.12$ и $\Delta E = 20$ мВ), к энантиомерам напроксена (Нап) на СУЭ/ПЭК- $[Cu(S-Ala)_2]-[Cu(S-Phe)_2]$ (1) и СУЭ/ПЭК- $[Zn(S-Ala)_2(H_2O)]-[Zn(S-Phe)_2(H_2O)]$ (2) ($i_{ps}/i_{pr} = 1.27$ и $\Delta E = 30$ мВ для 1; $i_{ps}/i_{pr} = 1.12$ и $\Delta E = 20$ мВ для 2). Изучены аналитические характеристики разработанных сенсоров (Таблица 1). Правильность определения энантиомеров разработанными сенсорами оценивали методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение не превышает 2.1% в случае определения энантиомеров Нап и 1.9% для энантиомеров Прп, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости. Разработанные сенсоры были успешно апробированы для определения энантиомеров исследуемых веществ в биологических жидкостях.

Таблица 1. Аналитические характеристики сенсоров

Аналит	Сенсор	Линейный диапазон, моль/л	LOD, μM		LOQ, μM	
			S	R	S	R
Нап	(1)	$5.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$	0.30	0.38	0.99	1.25
	(2)	$2.5 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$	1.40	0.42	1.26	0.38
Прп	(1)	$2.5 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$	0.90	1.24	3.02	4.15
	(2)	$5.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$	2.91	0.87	2.62	0.78

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № № 21-13-00169
УДК 543.552.054.1*

[1] Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. №12. С. 1080-1096.

[2] Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes. Inorganics. 2022. V.10. № 8. P. 117.

[3] Zilberg, R.A., Vakulin, I.V., Teres, Yu.B., Galimov, I.I., Maistrenko, V.N. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. Chirality. 2022. V.34. № 11. P. 1472-1488.

ПОЛУЧЕНИЕ ϵ -Fe₂O₃ ПУТЁМ КОНВЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА М-ТИПА

Дуань Цзинтун¹, Горбачев Е.А.¹, Алябьева Л.Н.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Лаборатория терагерцовой спектроскопии, Долгопрудный, Россия
duanjt2021@gmail.com

Эпсилон-оксид железа (ϵ -Fe₂O₃) является единственным оксидным наноразмерным магнитным диэлектриком с коэрцитивной силой более 20 кЭ при комнатной температуре, что делает его крайне актуальным для многочисленных приложений, например: для магнитной записи информации с высокой плотностью и надёжностью, поглощения миллиметрового излучения и высокочастотных устройств, для создания магнитотвердых зондов для магнитно-силовой микроскопии. Поэтому научное сообщество активно развивает подходы синтеза данного соединения.

Синтез наночастиц ϵ -Fe₂O₃ проводят путём гидролиза прекурсора диоксида кремния – тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии солей оксида железа (III), а также путем покрытия различных наночастиц, таких как оксид железа (II), гамма-оксид железа, оксигидроксид железа (III) и т.д. Для получения ϵ -Fe₂O₃ выходом близко к 100 % эффективным является добавление катионов щёлочноземельных металлов. Кроме этого, мало работ существует по варьированию формы частиц эпсилон-оксида железа.

Целью данной работы является получение ϵ -Fe₂O₃ путём конверсии пластинчатых наночастиц гексаферрита М-типа в матрице диоксида кремния.

Путем кристаллизации боратного стекла нами были получены пластинчатые частицы гексаферрита М-типа с диаметром 20 нм и толщиной 5 нм. Далее частицы были переведены в коллоидный раствор. После этого частицы гексаферрита покрывали диоксидом кремния путем перекапывания ТЭОСа к коллоидному раствору. Путем циклирования кривых термогравиметрии с приложением к образцу постоянного внешнего магнитного поля, было обнаружено, что после часть частиц гексаферрита переход в эпсилон-оксид железа в интервале 900 °С – 1000 °С, а при температурах 1000 °С – 1100 °С появляется фаза α -Fe₂O₃. Таким образом, впервые была продемонстрирована возможность получения фазы эпсилон-оксида железа путем рекристаллизации частиц гексаферрита стронция в матрице диоксида кремния.

Работа поддержана Российским научным фондом (РНФ), грант № 21-79-10184.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ V_2O_5 ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Шиховцева А.В.¹, Евщик Е.Ю.¹, Колмаков В.Г.¹, Добровольский Ю.А.^{1,2}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

²Центр водородных технологий АФК „Система“, Москва, Россия
annapasha@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – одни из наиболее востребованных химических источников тока в настоящее время. Актуальной задачей в области усовершенствования характеристик ЛИА является исследование новых материалов положительных электродов, и оптимизация электродной смеси. Важную роль в эффективной работе электрохимической ячейки, включающей в себя положительный электрод, играет полимерное связующее, входящее в состав электродной массы. Связующее выполняет две функции: связывает частицы активного материала с электронпроводящей добавкой (ацетиленовой сажей), а также соединяет частицы с токовым коллектором [1].

В данной работе представлены электрохимические характеристики электродов на основе V_2O_5 , изготовленных с использованием различных полимерных связующих: PVdF (доминирующее полимерное связующее в массовом производстве ЛИА), PAN, СМС, альгинат натрия, PAA.

Полученные электроды показали стабильно высокие значения разрядной емкости. Максимальные значения ёмкости были достигнуты для образца на основе PAA и составили 291 мАч/г при тех же условиях (скорость циклирования 0.1 С, комнатная температура). Электроды на основе PAA продемонстрировали хорошую стабильность при циклировании до 70 цикла. Для сравнения: при использовании наиболее распространенного связующего PVdF – разрядная емкость составила порядка 150 мАч/г.

Данное исследование продемонстрировало возможность преодоления резкого снижения емкости электродов на основе V_2O_5 с помощью замены полимерного связующего, что позволило получить электрохимические характеристики, аналогичные характеристикам более сложных наноархитектур V_2O_5 .

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

[1] А.С. Истомина, О.В. Бушкова, Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов часть 1. Поливинилиденфторид, его производные и другие коммерциализованные материалы - Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С.115–131.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО ТУЛИЯ

Якупова С.М., Василюк К.С., Галимов Д.И.

*Лаборатория химии высоких энергий и катализа ИНК УФИЦ РАН
Уфа, Россия
Eliseevasm@yandex.ru*

Соединения двухвалентного тулия Tm(II) находят широкое применение в качестве катализаторов полимеризации и одноэлектронных восстановителей кетонов и непредельных углеводов, а также представляют большой интерес в области одномолекулярных магнетиков из-за их медленной магнитной релаксации [1]. При этом синтез соединений Tm(II) является достаточно трудоемким процессом, что обусловлено высоким потенциалом восстановления Tm^{3+}/Tm^{2+} ($-2,27$ В отн. НВЭ) и чувствительностью иона Tm^{2+} к влаге и кислороду воздуха. В этой связи разработка новых подходов к получению соединений Tm(II) является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе представлен синтез нового люминесцирующего молекулярного комплекса $TmCl_2 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.04^iBu_4Al_2O$, осуществленный при взаимодействии кристаллогидрата трихлорида тулия $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ в толуоле с триизобутилалюминием iBu_3Al в атмосфере аргона [2]. Процесс восстановления Tm^{3+} до Tm^{2+} контролировался по динамике изменения спектра фотолюминесценции (ФЛ) гетерогенного реакционного раствора. Так, по истечению 24 часа от начала реакции спектр ФЛ содержит лишь один широкий диффузный максимум (Рис. 1), характерный для *df*-люминесценции иона Tm^{2+} (переход $4f^{12}5d^1 \rightarrow 4f^{13}$). Полученный комплекс выделен в твердом виде и охарактеризован с применением химического, элементного, комплексонометрического анализов, а также ИК-спектроскопии. Выход комплекса Tm^{2+} составил 95 % от теоретического. Установлено, что полученный комплекс Tm(II) довольно устойчив к влаге и кислороду воздуха, что делает перспективным его применение в качестве люминофора при создании материалов с заданными спектральными характеристиками.

*Исследование проведено в соответствии с бюджетными темами ИНК УФИЦ РАН
(№ гос. регистрации FMRS-2022-0077).*

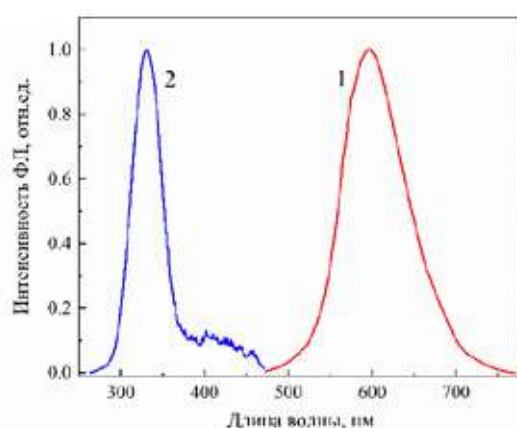
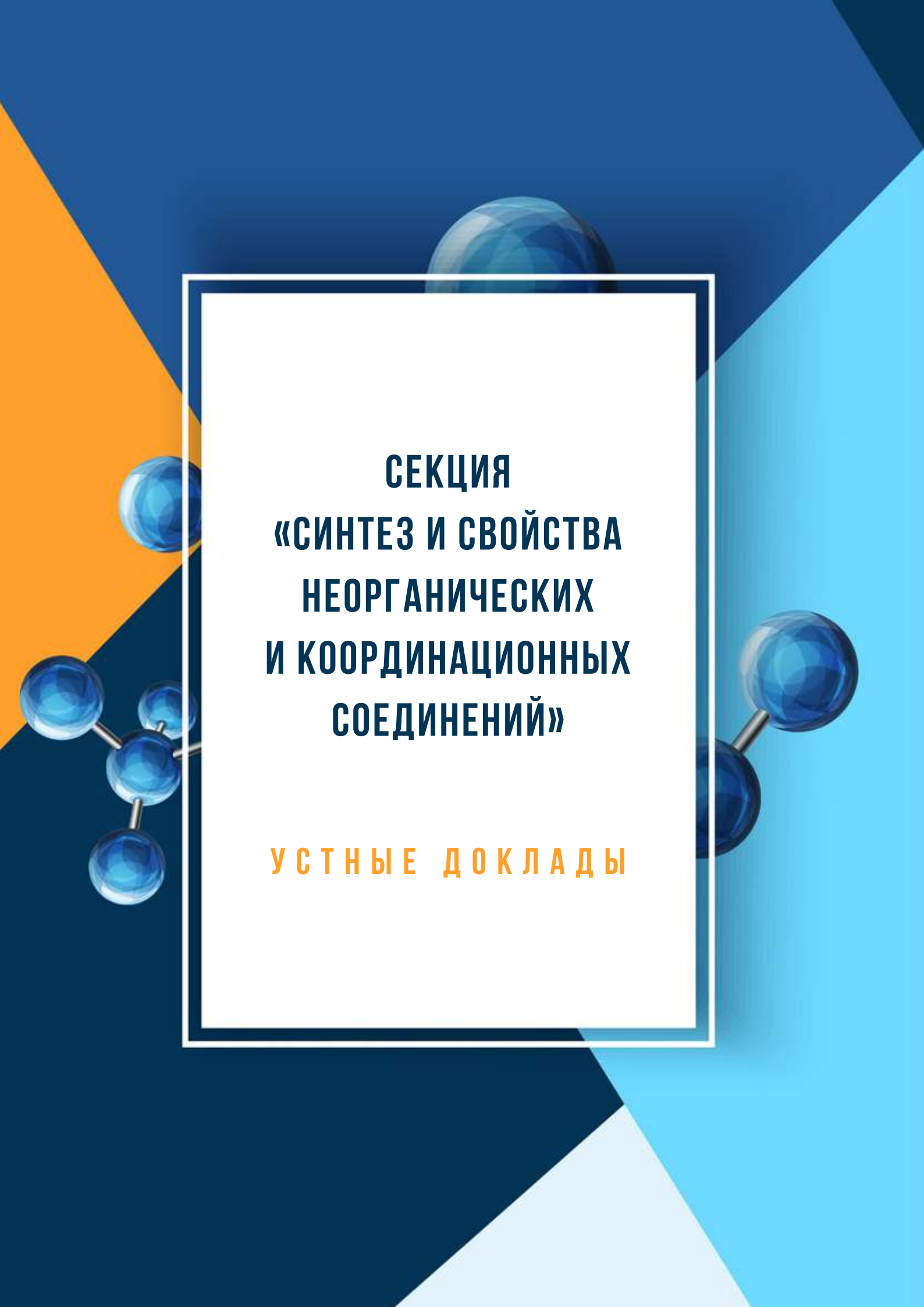


Рис. 1. Спектры ФЛ (1) и возбуждения ФЛ (2) комплекса $TmCl_2 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.04^iBu_4Al_2O$, полученного при взаимодействии $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,27 ммоль) с iBu_3Al (5,4 ммоль) в толуоле (4,1 мл), $1 - \lambda_{возб} = 330$ нм; $2 - \lambda_{ФЛ} = 596$ нм, 298 К.

[1] Anderson N.T., Wright J.C., Girolami G.S. // Inorg. Chem., 2021, V. 60, P.11164.

[2] Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. // J. Photochem. Photobiol. A., 2023, V. 438, P. 114559.



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

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕПЛЕТЕНИЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Александров Е.В.^{1,2,3}

¹Самарский политех, Самара, Россия

²Самарский государственный медицинский университет, Самара, Россия

³СФ ФИАН РАН, Самара, Россия

aleksandrov_ev1@mail.ru

Переpleтения определяют важные свойства координационных полимеров (КП). Так переpleтение каркасных структур ограничивает объем пористого пространства, но способно увеличить площадь поверхности сорбента и повысить эффективность катализатора [1]. Описание сложных переpleтающихся систем затруднительно ввиду отсутствия алгоритмизированных методов его обнаружения и расчета топологических характеристик. Для решения этой проблемы мы предложили подход, основанный на расчете кольцевых сеток, в которых узлы представляют центры колец, а ребра отвечают смежности колец (рис. 1) [2]. С помощью построения кольцевых сеток изучен феномен переpleтения более 6500 КП [3]. Установлены случаи изомерии переpleтения [2,3]. На примерах впервые синтезированных и известных КП предложены перспективные способы дизайна материалов с переpleтениями в структуре [4,5].

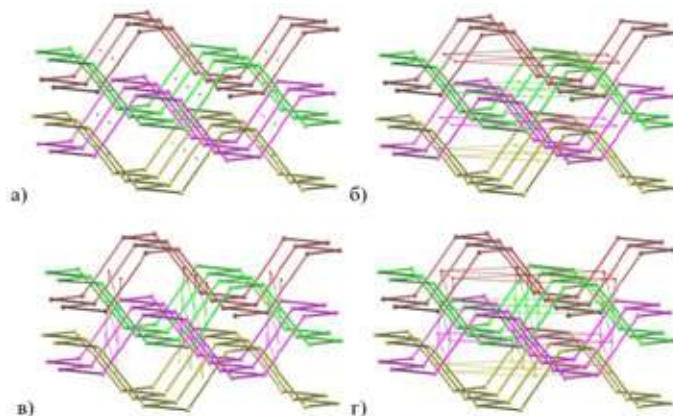


Рис. 6. Построение кольцевых сеток: а) поликатенация сеток hcb , шарами обозначены центры 6 -колец; б) поликатенация и 6 -координированная конденсированная кольцевая сетка hxl ; в) поликатенация и 4 -координированная кольцевая сетка Хопфа sql ; г) поликатенация и 10 -координированная расширенная кольцевая сетка vst .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-73-10116

- [1] Zhou T., Liu S., Alexandrov E. V., Guo H., Gao P., Mi S., Su Q., Guo X., Hu T. // Cryst. Growth Des. 2021, 21, 5724–5730.
 [2] Alexandrov E. V., Blatov V. A., Proserpio D. M. // CrystEngComm, 2017, 19, 1993-2006.
 [3] Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А., Блатов В.А. // Успехи химии. 2022. 91. RCR5032.
 [4] Blasi D., Quici S., Orlandi S., Mercandelli P., Sokolov A. V., Alexandrov E. V., Carlucci L. // CrystEngComm, 2022, 24 (30), 5474–5486.
 [5] Wen Q., Gregorio M. C., Shimon L., Pinkas I., Malik N., Kossoy A., Alexandrov E. V., Proserpio D. M., Lahav M., Boom M. E. // Chem. Europ. J., 2022, 28(54), e202201108.

СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИГЕПТАЗИНИМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Артамонов К.А.¹, Козлов Д.А.^{1,2}, Гаршев А.В.¹, Ревенко А.О.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

kartamluck@mail.ru

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) - перспективный фотокатализатор, имеющий слоистую структуру из гептазиновых звеньев. При интеркаляции различных катионов в межслоевое пространство происходит формирование родственных структур: полигептазинимидов (ПГИ) и политриазинимидов (ПТИ) металлов. Данные соединения демонстрируют существенно большую по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ фотокаталитическую активность (ФКА). Полигептазинимиды и политриазинимиды некоторых щелочных металлов могут быть получены термолизом органических прекурсоров в расплаве солей соответствующих металлов. Формирование данных соединений происходит в схожих условиях, поэтому важной задачей является определение точных параметров синтеза для получения однофазных образцов. ПГИ и ПТИ металлов, которые не могут быть интеркалированы в результате термической обработки азотосодержащих прекурсоров, могут быть получены в реакциях ионного обмена.

Таким образом, целью данной работы стало получение высокоэффективных фотокатализаторов на основе полигептазинимидов щелочных металлов. Однофазные образцы полигептазинимида калия были получены отжигом $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия. Однофазные образцы ПТИ лития были получены при отжиге меламина в присутствии хлорида лития. Деинтеркаляцию катионов проводили обработкой полигептазинимида калия в воде или соляной кислоте. Ионный обмен осуществляли при перемешивании деинтеркалированного ПГИ или ПГИ-К в растворах, содержащих катионы тетраметиламмония (ТМА) и тетрабутиламмония (ТБА).

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Были получены значения ширины запрещенной зоны ПГИ калия, натрия и лития, которые составили 2,58 эВ, 2,62 эВ, 3,08 эВ соответственно. На примере реакции разложения метиленового синего при воздействии УФ излучения было показано, что однофазные образцы ПГИ демонстрируют высокую ФКА. Установлено, что деинтеркаляция приводит практически к полному выходу K^+ и Na^+ из структур ПГИ. Показано, что методом ионного обмена можно заместить катионы калия на катионы тетраметиламмония и тетрабутиламмония в структуре ПГИ.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ ТЯЖЕЛЫХ КРАМЕРСОВЫХ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ С ТЕРПИРИДИНОМ

Бабешкин К.А., Петросянец С.П., Илюхин А.Б., Коротеев П.С., Ефимов Н.Н.

Лаборатория Магнитных Материалов ИОНХ РАН
 bkonstantan@yandex.ru

В настоящее время основной фокус в области магнетохимии соединений лантанидов сосредоточен на разработке стратегий улучшения характеристик молекулярных магнитов (single-molecule magnets, SMM) на их основе. Особый интерес представляет исследование влияния координационного окружения ионов и структуры комплексов на специфику их магнитных свойств с целью поиска перспективных магнитоактивных материалов.

В данной работе реакцией солей $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{1Gd}), \text{Dy}(\mathbf{1Dy}), \text{Er}(\mathbf{1Er}), \text{Yb}(\mathbf{1Yb})$) с terpy (2,2',6',2''-терпиридин) были получены комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{2Gd}), \text{Dy}(\mathbf{2Dy}), \text{Er}(\mathbf{2Er}), \text{Yb}(\mathbf{2Yb})$). Исследования динамики магнитного поведения соединений $\mathbf{1Dy}$, $\mathbf{1Er}$, $\mathbf{1Yb}$ показали последовательное увеличение барьеров перемагничивания ($\Delta_{\text{eff}}/k_{\text{B}} = 31, 40, 78$ К соответственно) при переходе от Dy к Er и Yb. Уменьшение величин $\Delta_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$ для комплексов $\mathbf{2Er}$ и $\mathbf{2Yb}$ (30 и 29 К соответственно) по сравнению с $\mathbf{1Er}$ и $\mathbf{1Yb}$ связано с негативным, вследствие стерических факторов, влиянием полидентатного terpy, замещающего три молекулы H_2O . В комплексе $\mathbf{2Dy}$, напротив, наблюдается усиление SMM свойств ($\Delta_{\text{eff}}/k_{\text{B}} = 52$ К). Разнонаправленность влияния терпиридина на релаксационные процессы можно связать с различием конфигурации 4f-электронных облаков лантанидов [1].

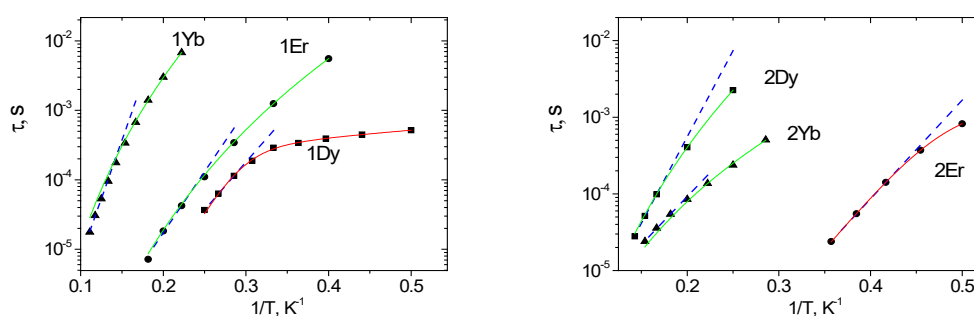


Рис. 1. Графики зависимости $\tau(1/T)$ для $\mathbf{1Dy}$, $\mathbf{1Er}$, $\mathbf{1Yb}$, $\mathbf{2Dy}$, $\mathbf{2Er}$, $\mathbf{2Yb}$ в постоянном поле оптимальной напряженности. Синие пунктирные линии - наилучшая аппроксимация уравнением Аррениуса (механизм Орбаха) при высоких температурах. Зеленые линии - наилучшая аппроксимация механизмом Рамана. Красные линии - наилучшая аппроксимация суммой механизмов Рамана и Орбаха.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00574). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1]. Petrosyants S.P. Babeshkin K.A.; Ilyukhin A.B.; Koroteev P.S.; Efimov N.N. Something you need might be under your feet: molecular magnetism of heavy kramers lanthanide hydrated chlorides and their complexes with polydentate terpy ligand – Magnetochemistry. 2023, 9, 31.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ДЛЯ РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА НА ПРИМЕРЕ ЦИКЛОГЕКСАНА: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Байер Е.В., Машкин М.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
zhenya56555@gmail.com*

В связи с возрастающим спросом на углеводороды, проблема улучшения качества топлив и поиска дополнительных источников сырья является одной из важнейших задач современности. В качестве возможного пути ее решения предлагается смешивать дизель и легкий газойль при условии предварительной обработки для повышения цетановых чисел до уровня регламентных норм за счет раскрытия циклических углеводородов. В качестве модельной реакции для этого процесса можно рассматривать раскрытие циклогексана до н-гексана. В этой реакции высокой активностью обладают преимущественно системы на основе благородных металлов, среди них родий является одним из перспективных [1]. Также интересно было бы использовать носитель состава $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, широко используемый в других каталитических реакциях.

В данной работе темплатным методом синтезировали серию образцов состава $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, где $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$. Для этого нитраты церия(IV) и цирконила растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды и прибавляли к мицеллярному раствору СТАВ при 80 °С, а затем по каплям добавляли водный раствор аммиака при перемешивании. Осадки оставляли стареть в течение 2 часов, после чего центрифугировали и промывали водно-спиртовой смесью. Влажный осадок оставляли на ночь в закрытой пробирке, сушили при 120 °С 2 часа, прокаливали при 600 °С 4 часа в проточном кварцевом реакторе в токе воздуха 50 мл/мин. Родий наносили пропиткой из избытка раствора гексахлорородата(III) аммония из расчета на получение катализаторов, содержащих 1 масс. % Rh. Образцы сушили и прокаливали в тех же условиях. Перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали водородом непосредственно в реакторе ($p_{\text{H}_2} = 40$ атм, 50 мл/мин, 400 °С).

Образцы катализаторов исследовали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , РФА, СЭМ, РСМА, а также изучали их активность в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан. Показано положительное влияние оксида циркония в составе носителя на селективность по н-гексану: на образце 1Rh/ZrO_2 достигнуто наибольшее значение селективности по н-гексану (77 %) при конверсии 15 % при 275 °С. Этот же образец показал наибольшую конверсию циклогексана (58 %) при 350 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования
(грант № 075-15-2021-591)*

ГЕТЕРОМЕТАЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ И 4,4'-ВРУ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

Баравиков Д.Е.^{1,2}, Луценко И.А.¹, Долгушин Ф.М.¹, Еременко И.Л.¹

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
dbbaravikov@gmail.com

Создание новых более активных, менее токсичных (селективных) лекарственных средств мульти-таргетной направленности является одной из значимых задач химии, биологии и медицины. В этом аспекте использование координационных соединений может стать альтернативным способом решения данной проблемы^{1,2}. Как известно, комплексы металлов (Fe, Pt, Co, Zn, Cu, Au и др.) являются эффективными препаратами для лечения различных заболеваний.

Одним из таких металлов является серебро, которое обладает широким спектром антибактериальной активности, но в индивидуальном состоянии токсичен для живых клеток. В то время как координационно связанное серебро обладает заметно меньшей токсичностью. Повышения активности и снижение токсичности достигается при варьировании лигандов, например, карбоновых кислот с биологически активными фрагментами (лимонная кислота, фуран и т.д.) и N-донорных оснований (аммиак, пиридин, фенантролин и т.д.). Были синтезированы новые гетерометаллические комплексы серебра с лимонной кислоты и 4,4'-bpy ($[Ag_3(4,4'-bpy)_3Citr]_n$ (1), $\{[Ag_2(4,4'-bpy)_2][Zn_2(Citr)_2]\}_n$ (2), $\{[Ag_4(4,4'-bpy)_4][Fe_3O(Citr)_3]\}_n$ (3), $\{[Ag_4(4,4'-bpy)_4][Mg(Citr)_2]\}_n$ (4)). Строение выделенных соединений охарактеризовано методом РСА (рис. 1 а, б).

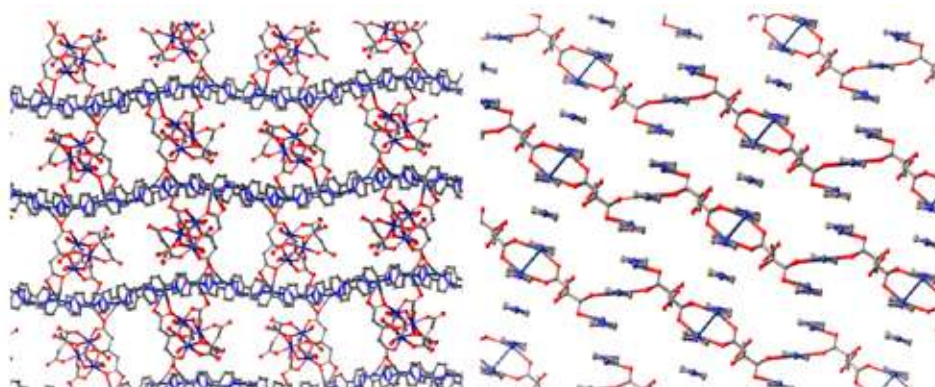


Рис. 1. а) Фрагмент упаковки комплекса $\{[Ag_4(4,4'-bpy)_4][Fe_3O(Citr)_3]\}_n$ (3), атомы водорода опущены для ясности. б) Фрагмент упаковки комплекса $[Ag_3(4,4'-bpy)_3Citr]_n$ (1), атомы водорода опущены для ясности.

[1] Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova et. al. // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 5173–5183.

[2] Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et. al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 11837–11842.

ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ МОНОЯДЕРНЫХ ПОЛИАРИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Бардонов Д.А.^{1,2}, Пунтус Л.Н.³, Лысенко К.А.⁴, Нифантьев И.Э.^{1,2,4}, Ройтерштейн Д.М.^{1,2,5}

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

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

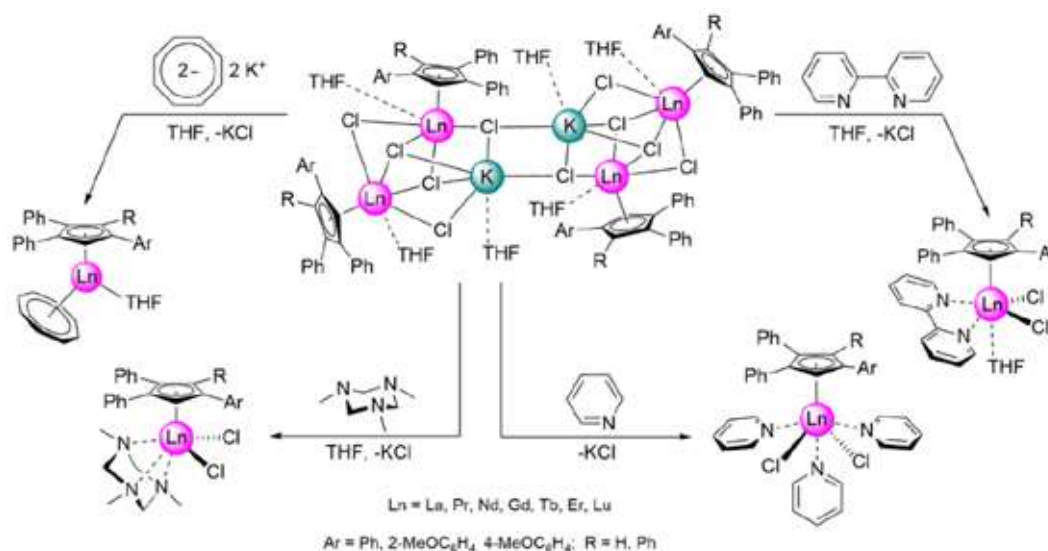
⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

daniil.bardonov@yandex.ru

Циклопентадиенильные комплексы - наиболее изученный класс лантанидорганических соединений. Это обусловлено, во-первых, сравнительно высокой стабильностью таких соединений, связанной с эффективной делокализацией отрицательного заряда на лиганде, а во-вторых, легкостью модификации циклопентадиенильного лиганда. Полиарилзамещенные циклопентадиенильные лиганды в этом плане особенно перспективны, благодаря возможности варьирования числа и природы арильных заместителей в циклопентадиенильном кольце.

Ранее нами было изучено строение и фотофизические свойства серии полифенилциклопентадиенильных комплексов тербия и гадолиния [1]. Практически все изученные комплексы имеют полиядерное строение, что осложняет проведение связи между строением комплексов и фотофизическими свойствами и снижает возможности прогнозирования желаемых фотофизических свойств.



В докладе будут рассмотрены различные способы синтеза моноядерных полиарилциклопентадиенильных комплексов лантанидов [2], будет обсуждаться строение и фотофизические свойства полученных соединений, в том числе явление лиганд-лигандного переноса заряда, обнаруженное для лантанидорганических соединений впервые [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00312).

[1] Roitershtein D.M., Puntus L.N. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.

[2] Bardonov D.A., Komarov P.D. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.

[3] Bardonov D.A., Puntus L.N. et al. // Mend. Comm. 2022. V. 32. № 2. P. 198.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ЛАНТАНА-ЕВРОПИЯ С ФЛЮОРИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Бережная Т.С.^{1,2}, Селикова Н.И.², Пасечник Л.В.², Барбашов В.И.¹, Чайка Э.В.¹, Чебышев К.А.²

¹ ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк, Россия

² ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, Россия
t-novik@internet.ru

Молибдаты редкоземельных элементов типа $\text{Ln}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ обладают высокими ионопроводящими свойствами. Наибольшая проводимость наблюдается у молибдата лантана, однако он легко окисляется на воздухе [1]. Стабилизировать молибдат лантана возможно гетеровалентным замещением лантана или молибдена на ионы с меньшим зарядом. Данный способ ведет к уменьшению кислородной стехиометрии, соответственно уменьшается и значение проводимости. Перспективным является изовалентное замещение лантана на редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом.

Ранее в системе $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ удалось получить ряд твердых растворов с кубической флюоритоподобной структурой, которые характеризуются высокой ионной проводимостью [2]. Для систематического изучения образования данных фаз с меньшими РЗЭ представляет интерес получение флюоритоподобных молибдатов лантана европия.

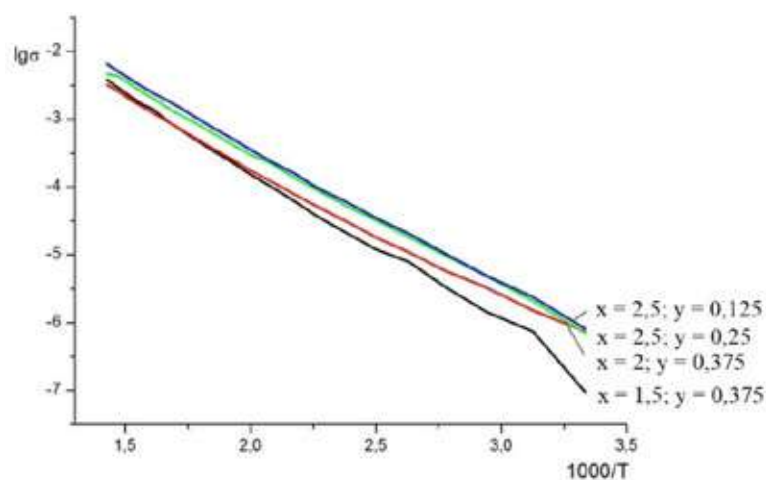


Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma = f(1000/T)$ образцов системы $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$ полученная при частоте DCR

Методом рентгенофазового анализа установлено образование кубической флюоритоподобной фазы переменного состава в системе $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16+\delta}$, область существования которой лежит в пределах $x=1,5 - 3,5; y = 0 - 0,5$. Значение проводимости полученных образцов достигает 10^{-2} См/см при 700°C с энергией активации около $0,80$ эВ (рис. 1).

[1] Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W. Oxide Ion Conductivity in $\text{Ln}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; $x \sim 0,5$) with a Fluorite Related Structure – Chem. Mater., 1989.

[2] Бережная Т.С., Чебышев К.А., Барбашов В.И., Чайка Э.В. Флюоритоподобные молибдаты в системе $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – Физика и техника высоких давлений, 2022.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) [M^IM^{II}Fe(Mal)₃(H₂O)_x]_n (M^I = Na, K, Rb, Cs; M^{II} = Sr, Ba)

Блинов Д.О., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Ерёменко И.Л.

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

В координационных полиядерных соединениях парамагнитных металлов изменение строения и, следовательно, магнитных свойств может происходить как при модификации лиганда, так и при введении в состав соединений диамагнитных ионов, например, s-элементов, а также переходных металлов с электронной конфигурацией d⁰ или d¹⁰. Комбинация же подобных атомов-разбавителей также может в достаточной степени влиять на кристаллическую упаковку соединений. В качестве лигандов в подобных системах удобно использовать анионы дикарбоновых кислот, способных связывать большое количество ионов металлов. Среди дикарбоновых кислот особый интерес вызывает малоновая кислота, благодаря возможности введения различных алкильных и арильных заместителей в её метиленовый фрагмент [1].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры новых гетерометаллических малонатных комплексов железа(III) [M^IM^{II}Fe(Mal)₃(H₂O)_x]_n (M^I = Na, K, Rb, Cs; M^{II} = Sr, Ba).

При взаимодействии водных растворов калиевой, рубидиевой или цезиевой соли малоновой кислоты, хлорида железа(III) и хлорида стронция или бария в мольном соотношении 3:1:1 был получен ряд соединений [M^IM^{II}Fe(Mal)₃(H₂O)_x]_n (M^I = K, Rb, Cs; M^{II} = Sr, Ba). При проведении синтеза по данной методике с M^I = Na не удалось выделить пригодные для РСА монокристаллы. В кристаллической структуре всех полученных соединений атомы железа(III) образуют с анионами малоновой кислоты трисхелатные фрагменты, которые связываются между собой в координационные 3D-полимеры при помощи атомов 1s- и 2s-металлов. Для всех полученных соединений предполагается исследование магнитных свойств для построения корреляции структура-свойство.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РФФ-19-73-10181-П

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

[2] S. Calogero, L. Stievano, L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, G. Valle X-ray crystal structures and Mössbauer studies of some tris(malonato)ferrate(III) compounds // Polyhedron. 1997. V. 16. № 23. P. 3953.

СИНТЕЗ $\{Zn_2Ln_2\}$ ГЕТЕРОАНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ БЕНЗОЙНОЙ И ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Болотько А.Е.¹, Шмелев М.А.², Разгоняева Г.А.², Чистяков А.С.², Сидоров А.А.², Еременко И.Л.²

¹Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики», химический факультет

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория химии координационных полиядерных соединений

Координационные соединения лантанидов привлекают внимание исследователей множеством применений благодаря проявляемым люминесцентным свойствам. Такие соединения могут быть применены в производстве люминесцентных датчиков, лазеров, диодов, в катализе, а также в качестве сенсоров. Одной из актуальных задач сегодня является повышение квантовых выходов люминесценции этих соединений. Известно, что введение d-блока – ионов атомов с заполненным d-подуровнем (Zn, Cd) и ароматических органических лигандов - может значительно повышать эффективность люминесценции за счёт «эффекта антенны» (сенсбилизации люминесценции иона лантанида органическим лигандом)[1]. В качестве органических лигандов чаще всего используются ароматические карбоновые кислоты, обладающие системой сопряжённых π -связей. Введение нескольких типов анионов различной природы в структуру комплексов способствует стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения ряда нековалентных взаимодействий [2]. Например, одновременная координация анионов бензойной и пентафторбензойной кислот к иону металла приводит к формированию супрамолекулярных цепей, стабилизированных $\pi \dots \pi$, C-H...F, C-F... π и другими нековалентными взаимодействиями, что может оказывать существенное влияние на фотолюминесцентные свойства.

В рамках работы были получены гетероанионные бензоатно-пентафторбензоатные $\{Zn_2Ln_2\}$ комплексы $[Zn_2Ln_2(bz)_4(pfbz)_6(phen)_2]$ (рис. 1, Ln = Eu(IEu), Tb(ITb); bz – анион бензойной кислоты; pfbz – анион пентафторбензойной кислоты; phen – 1,10-фенантролин). Вывод об устойчивости полученных соединений можно сделать исходя из того, что они образовывались при соотношении реагентов $Zn(pfbz)_2:Ln(bnz)_3=2:1$ и $1:1$, а также при варьировании исходных солей (использование $\{Zn(bz)_2\}$ и $\{Eu(pfbz)_3\}$ или $\{Zn(pfnz)_2\}$ и $\{Ln(bz)_3\}$). Полученные соединения I были охарактеризованы методами РСА, РФА, СНН-анализа, ИК-спектроскопии.

Строение соединений, структурные особенности, фотолюминесцентные свойства, а также анализ поверхностей Хиршфельда синтезированных комплексов будут представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-73-10192.

[1] Уточникова В.В., Кузьмина Н. П. // Координационная химия. - 2016. - №42. - С. 640-656.

[2] Cockcroft J., Rosu-Finsen A., Fitch A., Williams J. // CrystEngComm. - 2018. - №20. - С. 6677-6682.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ-АКРИДИНА

Болтков Е.Д.¹, Гончаренко В.Е.², Глазунова Т.Ю.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
mr.boltkov@icloud.com

Фторотрифторацетаты РЗЭ являются одним из объектов исследования в нашей лаборатории последние 4 года. В данной работе впервые в качестве противоиона к комплексным анионам $[\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{TFA})_{12}\text{L}_6]^{2-}$ использован катион акридиния (AcH), при этом синтезированы и охарактеризованы методом РСА два новых фторотрифторацетата – $(\text{AcH})_2[\text{Ln}_6\text{F}_8(\text{TFA})_{12}(\text{HTFA})_5](\text{HTFA})_2$, $\text{Ln} = \text{Eu}$ (I), Tb (II), $\text{TFA} = \text{CF}_3\text{COO}$.

Синтез во обоих случаях проводили по сходной методике. Гидраты карбонатов тербия и европия растворяли в 95% HTFA при комнатной температуре, затем добавляли растворы акридина (0.25 М) и HF (0.25 М) в 99% HTFA, таким образом, чтобы мольное соотношение между катионами акридиния и лантанида и фторид ионом составляло 1:3:4. Дальнейшее концентрирование в эксикаторе над P_2O_5 приводило к образованию крупных, устойчивых на воздухе кристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурных исследований.

По данным РСА, соединения изоструктурны, кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа P-1, с параметрами элементарной ячейки $a=14.0354(8) \text{ \AA}$, $b=16.1182(8) \text{ \AA}$, $c=25.7155(14) \text{ \AA}$, $\alpha=96.841(2)^\circ$, $\beta=96.738(2)^\circ$, $\gamma=115.756(2)^\circ$, $V=5108.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $R=0.0542$ для II. Комплексный анион состоит из ромбододекаэдра Ln_6F_8 , ионы металла, входящие в его состав, попарно соединены бидентатными трифторацетат-ионами. Пять из шести атомов Ln дополнительно координируют атом кислорода молекулы HTFA, оставшийся находится на укороченном расстоянии от катиона акридиния. Показано взаимодействие электронных пар 4f-элементов комплексного аниона с π -системой ароматического катиона. Второй тип катионов акридиния сольватирован двумя молекулами HTFA. Структура цепочечная, внутри цепи реализуется ионная связь и π -стекинг (рис. 1).

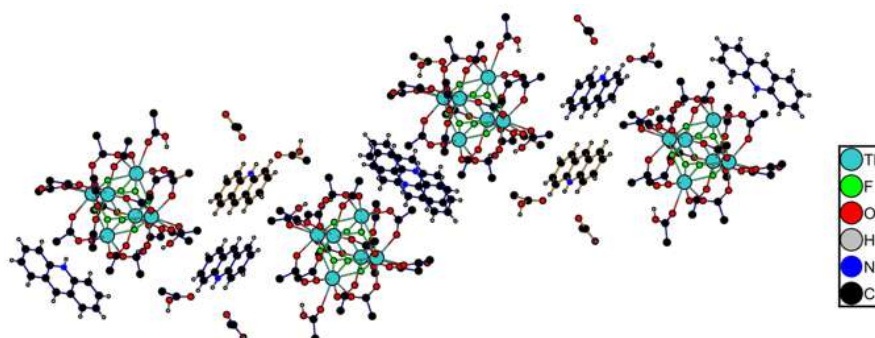


Рис. 1. Фрагмент структуры соединения II

Перекристаллизация этих соединений из различных растворителей с заменой аксиальных лигандов может открыть для них сенсорное применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-72-10034

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ПРИ ИХ АКТИВАЦИИ Eu^{3+}

Ботвина Т.М.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
shaldyata@mail.ru

Различное соотношение оксидов в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ способствует получению алюминатов следующих составов: CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Все алюминаты имеют отличительную кристаллическую структуру, которая вносит свой вклад в люминесцентные характеристики при активации матрицы ионами европия(III), обуславливающего переходы в желто-красной областях спектра люминесценции (рис. 1).

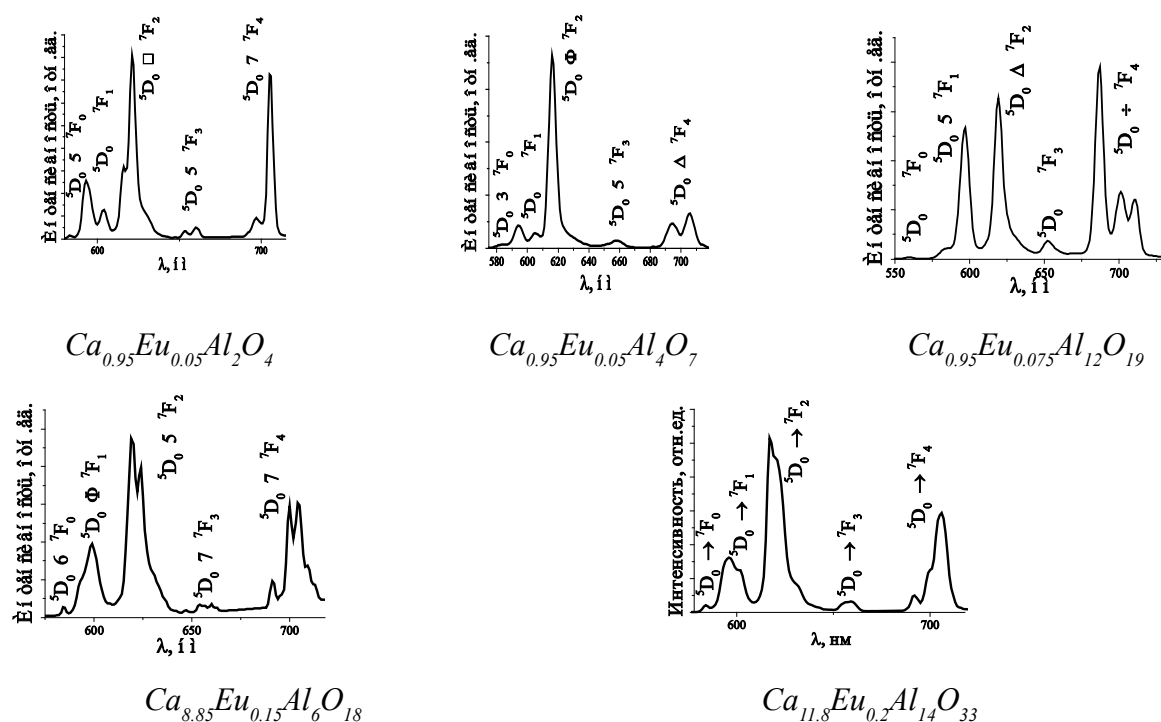


Рис. 1. Спектры люминесценции люминофоров на основе исследуемых алюминатов

Симметрия окружения активатора и количество кристаллографических позиций, выгодных для замещения в матрице алюмината, существенно влияет на люминесцентные свойства кристаллофосфора. Полиэдр окружения европия в структуре матрицы $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ соответствует кубооктаэдру, симметрия которого более высокая в сравнении с полиэдрами окружения европия в других матрицах. Для данного люминофора в спектре люминесценции преобладают ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ переходы, в красноволновой области (685 нм) с большей интенсивностью свечения за счет удаленных друг от друга позиций активатора, позволяющих увеличить количество активатора. Другие исследуемые люминофоры имеют максимум при 620 нм, что приводит к изменению цветности свечения, а также содержат меньшее количество активатора вследствие миграции возбуждения, обусловленной кристаллическим строением матриц, приводящей к тушению люминесценции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ
по проекту № FSWM-2020-0037

РЕШЕНИЕ СТРУКТУР ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ

Буйкин П.А.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН
им. Н.С Курнакова, Москва, Россия
peterzzz@mail.ru

Гибридные галовисмутаты являются перспективными светопоглощающими соединениями, а также являются удобными объектами для изучения связи между кристаллической структурой и оптическими свойствами. К сожалению, не всегда удается вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. В частности, при получении новых гибридных галовисмутатов путем термического разложения соответствующих сольватов, как правило, происходит разрушение исходных кристаллов с образованием мелкокристаллического порошка. В связи с этим, в данной работе была изучена возможность определения кристаллических структур гибридных галовисмутатов по данным рентгенофазового анализа (РФА).

В качестве объектов для изучения были выбраны пять новых гибридных галовисмутатов 1,1'-(1,4-фениленбис(метилден))бис(1-пиридиния) (Py₂(XK)) – [Py₂(XK)]₃[Bi₂I₉]₂, [Py₂(XK)]₃[BiBr₆]₂, [Py₂(XK)]₃[BiI₆]₂, [Py₂(XK)]₂[Bi₄Br₁₆] и [Py₂(XK)]₂[BiI₄]₂, полученных при разложении соответствующих сольватов, содержащих молекулы ДМСО и ДМФА. Дифрактограммы всех образцов были получены как на лабораторном дифрактометре (Bruker D8 Advance), так и на экспериментальной станции «БЕ-ЛОК» с использованием синхротронного источника излучения. По данным РФА во всех изученных случаях разложение сопровождалось изменением кристаллической упаковки, что не позволяло использовать готовую структурную модель исходного сольвата. В результате, решение структур проводили в программе TOPAS V5.0 в несколько этапов. На первом этапе проводили индицирование дифрактограммы с помощью алгоритма LSI-Index для определения параметров ячейки и ее симметрии. Затем с помощью метода обращения заряда (charge-flipping) определяли положения тяжелых атомов (Bi, Br, I) в ячейке. После этого в ячейку помещали молекулы [PyXK]²⁺, исходя из симметрии и расположения тяжелых атомов в ней, и оптимизировали геометрию полученной модели программе VASP 5.4.1. Оптимизированную модель уточняли методом Ритвельда. Таким образом, по данным РФА удалось установить тип галовисмутат-анионов и определить их упаковку в кристаллических структурах пяти новых гибридных галовисмутатов. Обнаружено, что наличие примесей соединений, содержащих легкие атомы, не препятствует решению структур галовисмутатов. Предложен подход для решения проблемы поиска правильной упаковки органического катиона в структуре галовисмутатов, обусловленной низким вкладом легких атомов в дифракционную картину образцов.

РАЗНООБРАЗИЕ АНИОННЫХ ПОДСТРУКТУР ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III) С ПРЕДЕЛЬНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Гончаренко В.Е.², Лысенко К.А.¹, Шевельков А.В.¹

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

²ФИАН имени П.Н. Лебедева, Москва, Россия

bykov.andrey.sw@gmail.com

Возникновение и развитие перовскитной фотовольтаики, произошедшие в последнее десятилетие, повлекли за собой всестороннее изучение органо-неорганических галогенидных комплексов переходных металлов, обладающих ns^2 -конфигурацией центрального иона. Для соединений этого класса, помимо светопоглощающих и оптоэлектронных свойств, были обнаружены привлекательная широкополосная люминесценция, нелинейно-оптическая активность сегнето- и пьезоэлектрические эффекты, фото-, термо- и сольватохромизм. [1-2] Отдельное внимание уделяется исследованию иодовисмутатов(III) органических катионов, рассматриваемым в качестве альтернативы токсичным и нестабильным комплексам свинца(II). [1]

В настоящий момент нерешенной проблемой остается невозможность для большинства объектов предсказать строение комплексного аниона в зависимости от выбора органического катиона и условий синтеза. В данной работе мы систематически подошли к изучению систем, в которых катионами выступают сильные азотистые основания – гомопиперазиний (HpipeH_2^{2+}) и пиперазиний (PipeH_2^{2+}), выступающие в роли «структуронаправляющих агентов», и сконцентрировали свое внимание на разнообразии формируемых ими анионных подструктур.

Установлено, что при кристаллизации из неводных и кислых водных растворов HpipeH_2^{2+} и PipeH_2^{2+} выступают в качестве темплатов, промотируя образование дискретных моноядерных анионов $[\text{BiI}_6]^{3-}$ и биядерных $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$, а также 1D-полимерных $\{\text{BiI}_4\}^-$. Уменьшение стехиометрического соотношения органический катион/ BiI_3 приводит к увеличению степени конденсации октаэдров BiI_6 в анионных подструктурах. Кроме того, перекристаллизация из ацетонитрила приводит к формированию дискретных гексаядерных анионов $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$, вместо 1D цепей. Использование полииодидов катионов (HpipeH_2) $\text{I}(\text{I}_3)$ и (PipeH_2) $\text{I}_2(\text{I}_2)$ или добавление I_2 в водные растворы HI позволяет анионам $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ связываться мостиковыми молекулами I_2 в псевдоцепи $\{[\text{Bi}_2\text{I}_{10}](\text{I}_2)\}^{4-}$ за счет слабых связей $\text{I} \cdots \text{I}$, а также встраиваться изолированным I_3^- в анионные подструктуры с дискретными $[\text{BiI}_6]^{3-}$.

Для полученных соединений исследована термическая устойчивость, строение полииодидных фрагментов подтверждено КР-спектроскопией. Продемонстрировано, что введение полииодидных фрагментов в структуру приводит к снижению ширины запрещенной зоны.

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

[1] Attique S., Ali N., Ali S., Khatoon R., Li N., Khesro A., Rauf S., Yang S., Wu H. // *Advanced Science*, 2020. 7(13). 1903143.

[2] Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // *Coordination Chemistry Reviews*, 2016. 312. 1-21.

ПЕРИФЕРИЧЕСКИ И НЕПЕРИФЕРИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОГРУППЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Бычкова А.Н., Казарян К.Ю., Шишлова А.А., Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*ИГХТУ, Иваново, Россия.
anna.bychkova150397@gmail.com*

Фталоцианины, содержащие на периферии азохромофор, имеют большое практическое значение и могут быть использованы в качестве сенсоров, материалов для солнечных элементов и фотосенсибилизаторов для ФДТ. Практическое использование фталоцианиновых макроциклов ограничено из-за их низкой растворимости и проявления самоассоциации, однако координация лантаноидов и химическая модификация периферии макроцикла фталоцианина позволит улучшить растворимость целевых комплексов и избежать агрегации. В связи с этим целью настоящей работы был синтез и изучение физико-химических свойств фталоцианинатов эрбия, содержащих на периферии азогруппы. Синтез осуществляли темплатной конденсацией соответствующего фталонитрила с ацетатом эрбия или гадолиния в кипящем изо-амиловом спирте в присутствии ДБУ (схема). Разделение полученных продуктов проводили с привлечением колоночной хроматографии на силикагеле.

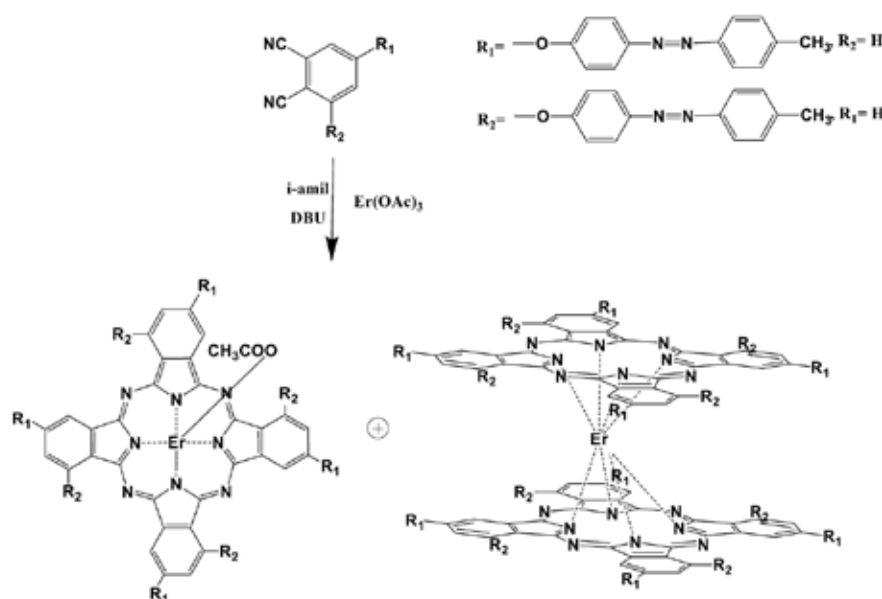


Схема синтеза

Идентификацию состава и структуры данных соединений проводили с помощью современных физико-химических методов. Благодаря хорошей растворимости целевых комплексов в органических растворителях изучены их спектральные свойства. В работе было исследовано влияние введения периферических и непериферических заместителей на свойства полученных комплексов.

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАЯДЕРНЫХ ИОДОАНТИМОНАТОВ(III) И ИОДОВИСМУТАТОВ(III) ГИДРОКСИПИПЕРИДИНОВ

Васильев А.А., Быков А.В., Шестимерова Т.А., Гончаренко В.Е., Шевельков А.В.

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

Соединения Sb(III) и Bi(III) могут быть альтернативой высокотоксичных и малоустойчивых соединений Pb(II) в перовскитной фотовольтаике. Помимо светопоглощающих и полупроводниковых свойств, соединения на основе сурьмы и висмута могут проявлять нелинейно-оптическую активность или люминесцентные свойства [1].

Основное требование к таким материалам – небольшая ширина запрещенной зоны. Этого можно добиться, варьируя условия синтеза и подбирая катионы, например, организующие структуру за счет темплатного эффекта. Использование аминоспиртов в синтезе галогенметаллатов, позволяет задействовать в формировании системы слабых взаимодействий две функциональные группы, не увеличивая заряд катиона. В данной работе в качестве катионов были выбраны 3- и 4-гидроксипиперидины (3- и 4-Pip).

Синтез иодантимонатов и иодвисмутатов проводился кристаллизацией из растворов III, при этом варьировалось соотношение MI_3 ($M = Sb, Bi$), x -Piperidinol ($x = 3, 4$) и концентрация кислоты. Были получены соединения, отвечающие общей формуле $(x\text{-PiperidinolH})_4[M_4I_{16}] \cdot nH_2O$. Анионные подструктуры полученных соединений представляют собой дискретные анионы $[M_4I_{16}^{4-}]$, состоящие из четырех искаженных октаэдров MI_6 , соединённых между собой общими рёбрами. Каждый кластер дополнительно связан $I \cdots I$ контактами с соседними кластерами. Катионные подструктуры полученных соединений различны: в соединении $(3\text{-PiperidinolH})_4Sb_4I_{16} \cdot 2H_2O$ образуется ансамбль, состоящий из двух энантиомеров 3-PiperidinolH, разделенных молекулой H_2O ; в соединении $(4\text{-PiperidinolH})_4Bi_4I_{16}$ образуется ансамбль из четырех молекул катиона; для $(4\text{-PiperidinolH})_4Sb_4I_{16} \cdot 3H_2O$, вследствие разупорядочения, предложено четыре варианта строения катионной подструктуры, в которых неразупорядоченную часть составляет шестимолекулярный ансамбль.

Также, в ходе исследования соединения $(4\text{-PiperidinolH})_4Sb_4I_{16} \cdot 3H_2O$ методом рентгенофазового анализа было обнаружено, что оно претерпевает превращение в соединение неуставленного состава.

Полученные соединения охарактеризованы структурно, исследована их термическая устойчивость, получены спектры диффузного отражения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-50007

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

ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СВОЙСТВА SMM АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ-ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Васильев П.Н.¹, Гавриков А.В.¹, Илюхин А.Б.², Ефимов Н.Н.¹

¹Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

²Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН
anubisvas@gmail.com

Гетеролептические карбоксилатные координационные соединения (КС) на основе лантанидов Ln³⁺ в настоящее время являются одной из наиболее интенсивно исследуемых объектов благодаря проявлению ими уникальных свойств – магнитных [1], люминесцентных [2] и т.д. Важнейшим направлением изучения магнитных свойств таких КС является создание эффективных молекулярных магнетиков (SMM) – перспективных материалов спиновой и квантовой электроники. С другой стороны, имеет смысл поиск новых более термически и химически стабильных SMM.

В настоящей работе синтезирована и исследована серия новых изоструктурных моноядерных комплексов лантанидов состава [Ln(PyrcOO)(acac)₂(phen)] (Ln = Eu-Yb (1-8)). Установлены (РСА) молекулярные (см. рис.) и кристаллические структуры всех соединений.

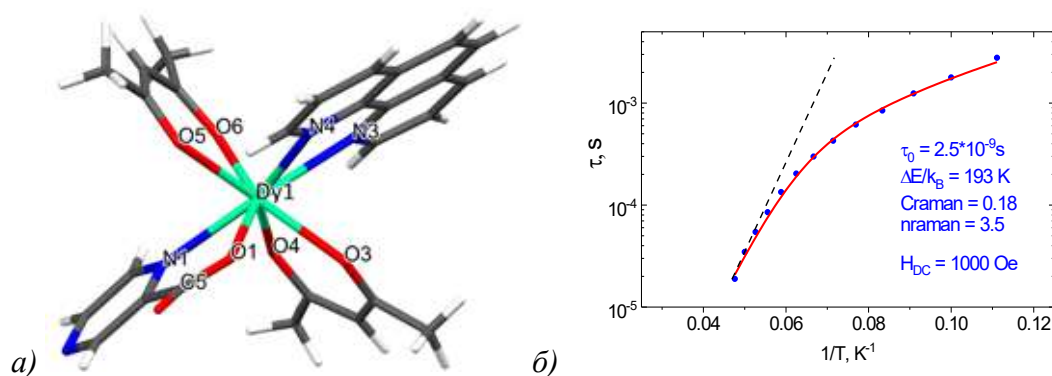


Рис. 1. Строение комплекса [Dy(acac)₂(PyrcOO)(phen)] (а) и зависимости времени релаксации $\tau(1/T)$ в оптимальном поле (б).

Изучение магнитного поведения соединений в постоянном и переменном поле позволило оценить величины эффективного энергетического барьера ΔE_{eff} и времена релаксации τ . Стоит отметить, что по сравнению с полученным нами ранее комплексом [Dy(PyrcOO)(acac)₂(H₂O)₂] [3], энергетический барьер комплекса **4** увеличился почти в два раза (см. рис.). Наиболее вероятно, что такое увеличение ΔE_{eff} обусловлено изменением координационного полиэдра Dy: для [Dy(PyrcOO)(acac)₂(H₂O)₂] - двухшапочная тригональная призма; для [Dy(acac)₂(PyrcOO)(phen)] - квадратная антипризма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-73-10189. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Zhu Z., Guo M., Li X.L., Tang J. // Coord. Chem. Rev. 2019. V.378.

2. Razavi S.A.A., Morsali A. // Coord. Chem. Rev. 2020. V.415. P.213299.

3. Gavrikov A. V., Efimov N.N., Dobrokhotova Z. V., Ilyukhin A.B., Vasilyev P.N., Novotortsev V.M. // Dalt. Trans. 2017. V.46. N. 35. P.11806.

НИТРАТОМЕТАЛЛАТЫ ПИРИДИНИЯ И N-НИТРОПИРИДИНИЯ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

**Воробьёва А.А.^{1,2}, Чистяков Г.Д.¹, Захаров К.В.¹, Васильев А.Н.^{1,2},
Болгалин А.И.¹, Лысенко К.А.¹, Морозов И.В.^{1,2}**

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² НИТУ МИСиС, Москва, Россия

vorobyova.anna9@gmail.com

Нитратные комплексы переходных металлов представляют большой интерес благодаря своему необычному кристаллическому строению, обусловленному кристаллохимической гибкостью нитратной группы; способной проявлять переменную дентатность в сочетании с разнообразными мостиковыми функциями. Благодаря особенностям кристаллического строения нитратные комплексы d- и f-металлов с однозарядными катионами состава $A_n[TM_m(NO_3)_l]$ (где A – однозарядный катион, TM – переходный металл) могут проявлять разнообразные и зачастую редко встречающиеся магнитные свойства. Важную роль при формировании структуры определенной размерности играет катион A^+ , который может иметь как неорганическую, так и органическую природу. В настоящей работе представлен синтез, изучение кристаллического строения и магнитных свойств ранее неизвестных нитратометаллатов пиридиния, а также N-нитропиридиния. Следует отметить, что соединения с этим крайне неустойчивым катионом были впервые выделены в виде кристаллических образцов и изучены методом рентгеноструктурного анализа. Установлены факторы, влияющие на процесс нитрования катиона пиридиния по атому азота. Полученные образцы охарактеризованы методами РФА ИК- и ЯМР-спектроскопии (1H , ^{13}C). На примере реакции нитрования бензола показано, что соединения с катионом N-нитропиридиния являются нитрующими агентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-72-10034 и программы мегагрантов Правительства РФ, проект № 075-15-2021-604.

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

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СЛОЖНЫХ ВАНАДАТОВ СТРОНЦИЯ-БАРИЯ-ИНДИЯ И ИХ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Галлямов Э.М., Марагаева В.Н., Барышникова О.В., Лазорьяк Б.И.

Лаборатория Технологии Функциональных Материалов ХТНМ ХФ МГУ
e.m.gallyamov@gmail.com

Интенсивные исследования аналогов витлокитоподобного фосфата кальция[1] ставит перед нами новые задачи. В частности, в данной работе поставлена цель снизить температуру сегнетоэлектрического фазового перехода до таких величин, что стало бы возможно прямое доказательство сегнетоэлектричества получаемых твердых растворов. В качестве исходного, уже исследованного образца, был взят $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ [2]. Действительно, замены кальция на стронций, а фосфатного аниона на ванадатный не только понижают температуру фазового перехода, но и увеличивают нелинейно-оптические свойства этих твердых растворов. Дальнейшее замещение катионов стронция на Ва, как ожидалось, дополнительно усилит нелинейно-оптические свойства, а главное, существенно понизит температуру фазового перехода.

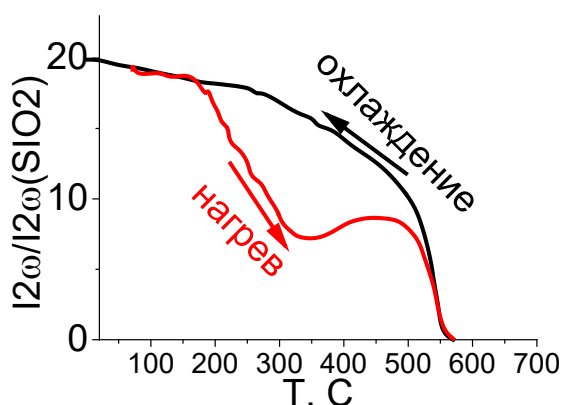


Рис. 1. Зависимость сигнала ГВГ от температуры для образца $\text{Sr}_{7,25}\text{Ba}_{1,75}\text{In}(\text{VO}_4)_7$

Твердые растворы $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ ($x=0-2$) получены твердофазным методом синтеза. По данным рентгеновской дифракции установлена однофазность образцов в диапазоне $x = 0-1,75$, структуры которых характеризуются пр.гр. $R3c$.

По данным измерения температурной зависимости сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) (рис.1) оказалось, что для последнего однофазного образца с максимальным содержанием бария $x = 1.75$, температура фазового перехода снизилась ещё на 100 градусов ($T_c = 843\text{K}$). Таким образом, получен образец, пригодный для поляризации и демонстрации его сегнетоэлектрических свойств прямым методом. Также интересно отметить, что при привнесении бария сигнала генерации второй оптической гармоники оставался постоянным, что очевидно связано с особенностями перераспределения катионов по структурным позициям.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности» № АААА-А 21-121011590086-0.

[1] A. Belik et al, Chem. Mater. 17:1 (2005) 122–129.

[2] A. Belik et al, RSC Adv. 10 (2020) 10867-10872.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)

Гизатов Р.Р., Берестова Т.В

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
gizatovrr@mail.ru

Биядерные фенилсодержащие карбоксилаты металлов находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности, а также способны выполнять ряд важнейших биохимических функций в живых организмах [1].

В данной работе изучена структура биядерных комплексов Cu(II) на основе N-ацетил-L-фенилаланина $[Cu_2(N\text{-Ac-L-phe})_4](DMSO)_2$ (**1**) и N-бензоил-DL-фенилаланина $[Cu_2(N\text{-Benz-DL-phe})_4](DMSO)_2$ (**2**) различными экспериментальными и теоретическими методами анализа. Согласно данным РФА и РСА, комплексы **1-2** представляют собой индивидуальные соединения и имеют хорошо выраженную симметрию (рис.1).

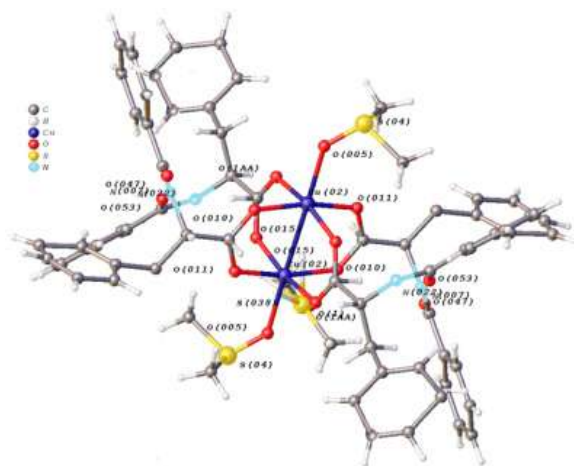


Рис.1. РСА комплекса $[Cu_2(N\text{-Benz-DL-phe})_4](DMSO)_2$ (**2**)

Так, структура комплекса **2** представляет собой устойчивый каркас, состоящий из двух пар карбоксилатных лигандов, связанных с двумя атомами Cu(II) и, как правило, двух донорных лигандов в аксиальном положении, способных дополнительно стабилизировать структуру биядерного комплекса (например, ДМСО). Показано, что стабилизация биядерных фенилсодержащих карбоксилатов достигается благодаря делокализованной карбоксильной группе, связанной с ионами Cu(II) [2].

Методом квантовохимического моделирования были найдены рассчитаны оптимальные геометрические параметры комплексов **1-2** и получены их теоретические ИК спектры. Так, наиболее характеристические валентные и деформационные колебания биядерных комплексов находятся в области $1650\text{-}1500\text{ см}^{-1}$, $1430\text{-}1350\text{ см}^{-1}$ и $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$. Установлено, что частотам $\nu_{as}(O\text{-C-O})+\delta(C\text{H})$ комплекса **1** соответствуют полосы при 1403 см^{-1} , 1392 см^{-1} , 1353 см^{-1} , а для комплекса **2** имеется характерный пик при 1424 см^{-1} . Также, наблюдается увеличение полос поглощения в области $500\text{-}800\text{ см}^{-1}$ благодаря валентным колебаниям $\nu_s(O\text{-C-O})+\delta(C\text{-H})_{ph}$ и $\delta(C\text{-H})_{ph}+\delta(N\text{-H})+\delta(NOH)$.

[1] Cowley V., Dilworth J.R., Donnelly P.S., White J.M., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 496.

[2] Дыбцев Д.Н., Самсоненко Д.Г., Федин В.П., Коорд. Хим., 2016, том 42, № 9, с. 515-531.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ (III) – ЦЕРИЙ (IV)

Гордеев А.А., Кузнецова С.А.

*НИ ТГУ, Томск, Россия
gaa1998sukh-mo@mail.ru*

Применение пероксида водорода в качестве прекурсора синтеза диоксида церия [1] позволяет получать биологически релевантные золи с антиоксидантными свойствами, однако, в литературе отсутствует описание кинетических закономерностей взаимодействия соединений церия(III) и церия(IV) с молекулами H_2O_2 .

В связи с этим, целью настоящего исследования – изучение кинетики процессов окисления ионов церия(III) и восстановления ионов церия(IV) пероксидом водорода. Взаимодействие в окислительно-восстановительной системе $Ce(NO_3)_3 - H_2O_2$ исследовали в водном растворе, при мольном соотношении восстановителя к окислителю: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 соответственно, методом УФ-спектроскопии. Реакционную смесь нагревали до 90 °С в течение 90 минут, скорость перемешивания раствора составляла 3000 обор./мин. Каждые десять минут отбирали пробу и снимали спектр поглощения раствора в УФ области на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ. Мгновенную константу скорости реакции определяли по кривой зависимости концентрации ионов церия (III, IV) от времени [2]. Концентрацию ионов рассчитывали на основании калибровочной прямой изменения оптической плотности церия (III) от концентрации. Порядок реакции определяли методом подбора.

По результатам проделанной работы было установлено, что взаимодействие между нитратом церия(III) и пероксидом водорода является реакцией второго порядка. При мольном соотношении 1:1 и 1:2 восстановления церия (IV) до трехвалентного состояния не происходит в течение 90 минут. В растворах с мольным соотношением нитрата церия(III) к пероксиду водорода 1:3 и 1:4 в течение первых 30 и 20 минут соответственно протекает процесс окисления трехвалентного церия. В последующие 60 и 70 минут соответственно, в растворе протекает реакция восстановления церия(IV) до трехвалентного состояния. Установлено, что восстановление церия(IV) до церия(III) это реакция первого порядка. Константа равновесия в системе $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$ установлена, при температуре 90 °С, $K_p=5$.

[1] Alexander Gordeev, *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.249> [2] Zhongde D., Heinz A. *Kinetic Studies of Fenton Oxidation Reaction by UV-VIS Spectroscopy*. – *Laboratory Chemical Education*. 2018, V.6, P.141-147.

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-2ZrO}_2$ И $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-2ZrO}_2$

Гречишников Н.В., Никишина Е.Е.

РТУ МИРЭА ИТХТ им. М.В. Ломоносова

Москва, Россия

nklgrchshnk@yandex.ru

В современных силовых установках и их компонентах для увеличения производительности и срока службы используют изоляцию от воздействия высоких температур путем нанесения термобарьерных покрытий [1]. Цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов (РЗЭ) положительно зарекомендовали себя в этой области применения. Благодаря фазовой стабильности, тугоплавкости, устойчивости к окислительным средам соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$) вызывают большой интерес в качестве прекурсоров для получения таких покрытий. Помимо физико-химических свойств цирконатов РЗЭ имеет дисперсность их порошков, поскольку от нее зависит пористость конечного покрытия и, следовательно, его механические характеристики РЗЭ [2].

Одним из методов получения цирконатов РЗЭ является гетерофазный метод, основанный на сорбционных свойствах маловодного гидроксида (МВГ) циркония, который выступает в качестве сорбента, а в качестве сорбата используются ацетатные растворы РЗЭ.

В настоящей работе исследовано влияние параметров синтеза на свойства получаемых порошков.

Установлено оптимальное время контактирования фаз МВГ циркония и раствора ацетата европия, при котором происходит полное поглощение сорбентом катионов Eu^{3+} . После термической обработки ($T=1200^\circ\text{C}$, $t=30$ часов) продуктов сорбции были получены образцы с составом $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Рентгенофазовый анализ образца цирконата европия показал пики, характерные для структуры пирохлора, а в образцах с гадолинием помимо пиков целевой фазы присутствуют пики оксида гадолиния и диоксида циркония, что свидетельствует о неполном превращении реакционной системы в целевую фазу. Дифференциально-термический анализ показал ярко выраженные экзотермические эффекты без потери массы для обоих образцов при $\sim 560^\circ\text{C}$ и 1100°C , что объясняется образованием кристаллической структуры и переходе в структуру пирохлора, соответственно. Гранулометрический анализ показал, что объемное распределение частиц лежит в диапазоне от 1 до 4 мкм.

[1] *Erdogan, G.* Influence of longtime post annealing on thermal stability and thermophysical properties of plasma sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings / *G. Erdogan, F. Ustel, K. Bobzin, M. Öte, T.F. Linke, L. Zhao // J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 695. – P. 2549-2555

[2] *Xhou Y.* The thermophysical properties and defect chemistry of $\text{HfO}_2\text{-Sm}_3\text{TaO}_7$ ceramics/ *Xhou Y., Gan G., Ge Z., Feng J., Song P. // Journal of Materials Research.* -2020.- V.35.- P. 2230-2238

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ С ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ (О,О)-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Демаков П.А.,¹ Абашеева К.Д.,^{1,2} Ушаков Д.А.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

demakov@niic.nsc.ru

Катионные металл-органические каркасы (МОК) представляют интерес для сорбции токсичных субстратов, находящихся в растворах в анионной форме, иммобилизации каталитически активных частиц, люминесцентного обнаружения анионов. Одним из способов целенаправленного получения катионных координационных решеток является использование электронейтральных мостиковых лигандов. В химии МОК такие лиганды, в основном, представлены полидентатными N-донорами, такими как 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (dabco), лиганды ряда бипиридилов, производные имидазола и др., для которых характерно образование малоустойчивых комплексов с оксофильными катионами.

Мостиковые N,N'-диоксиды представляют собой редкий класс электронейтральных (О,О)-доноров, способных выступать в качестве лигандов для широкого ряда оксофильных катионов. Для известных МОК с ароматическими N,N'-диоксидами описаны примеры включения функциональных анионов в пористую структуру, каталитические, люминесцентные свойства, а также сегнетоэлектричество и медленная магнитная релаксация, обусловленные структурной динамикой каркаса. В то же время, лиганды данного класса с неароматическим остовом, обладающие принципиально отличающимися оптическими свойствами и более выраженной структурной динамикой, в химии МОК исследованы слабо.

В докладе представлены и обобщены полученные оригинальные результаты изучения МОК на основе N,N'-диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (odabco) и N,N'-диоксида 2,2,5,5-тетраметил-1,4-дигидропиразина (tmdp) – алициклических лигандов, практически неизученных в химии металл-органических каркасов. Для соединений $[Ln(odabco)_3]Cl_3 \cdot 5H_2O$ ($Ln^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}$) выявлен люминесцентный отклик (тушение люминесценции) на нитрат- и нитрит-анионы в концентрациях ниже 10^{-4} М, что позволяет рассматривать их как перспективные сенсоры на данные анионы. Для $[Co_2(H_2O)(NO_3)(odabco)_5](NO_3)_3 \cdot 3.65H_2O$ продемонстрирована эффективная адсорбция иодид-анионов из растворов. Получены соединения $[M(DMF)_2(odabco)_2](ClO_4)_2 \cdot dox$ ($M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}$; DMF = N,N-диметилформамид, dox = 1,4-диоксан) и $[Tb_2(H_2O)_2(OAc)_2(tmdpO_2)_2] \cdot 2Solv$ (OAc^- = ацетат; Solv = N,N-диметилацетамид или этанол), сохраняющие перманентную пористость при удалении гостевых молекул. Методом РСА проанализированы позиции адсорбированных анионов в пористой структуре продуктов анионного обмена. Таким образом, раскрыты перспективы класса катионных МОК на основе алициклических N,N'-диоксидов как эффективных адсорбентов и люминесцентных сенсоров на анионные субстраты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 22-23-20179) и Правительства Новосибирской области (Проект № р-22)

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ БИС(2-ПИРИДИЛ)ФЕНИЛАРСИНА: СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Демьянов Я.В., Артемьев А.В.

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

Люминесцентные комплексы Cu(I) на основе пниктиновых лигандов привлекают большое внимание исследователей как перспективные материалы для LED-устройств (PhOLED, TADF OLED, LEECs) и люминесцентных сенсоров различного назначения [1].

Цель данной работы – исследование координационной способности Cu(I) по отношению к бис(2-пиридил)фениларсину (Py_2AsPh) в дизайне новых люминесцентных комплексов. На основе указанного пиридиларсина, нами была синтезирована серия биядерных комплексов Cu(I). Так, взаимодействие Py_2AsPh с CuX при комнатной температуре приводит к образованию нейтральных галогенидных комплексов **1–3**, а реакция с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ – к катионному комплексу **4** (рис. 1).

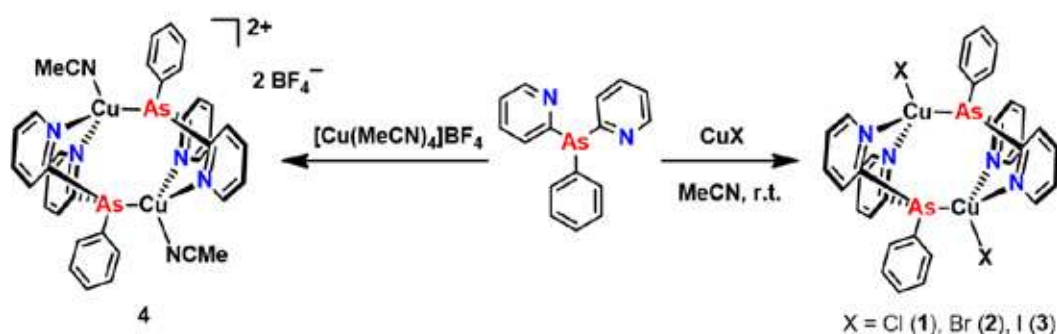


Рис. 1. Схема синтеза комплексов Cu(I) на основе бис(2-пиридил)фениларсина.

Строение и фазовая частота синтезированных комплексов была установлена методами РСА, РФА, ИК, а состав подтверждён элементным анализом. При комнатной температуре, комплексы **1–4** проявляют яркую фотолюминесценцию в области 465–530 нм, обусловленную, по всей видимости, TADF и быстрой фосфоресценцией [2]. При охлаждении образцов до 77 К наблюдается значительное усиление фотолюминесценции, сопровождающееся батохромным сдвигом максимума эмиссии на ~5–10 нм.

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

[1] C. E. Housecroft, E. C. Constable. TADF: Enabling luminescent copper(I) coordination compounds for light-emitting electrochemical cells // J. Mater. Chem. C, 2022, 10, 4456–4482.

[2] A. V. Artem'ev, Y. V. Demyanov, M. I. Rakhmanova, I. Y. Bagryanskaya. Pyridylarsine-based Cu(I) complexes showing TADF mixed with fast phosphorescence: a speeding-up emission rate using arsine ligands // Dalton Trans., 2022, 51, 1048–1055.

МОДИФИКАЦИЯ КЕПЛЕРАТА $\{Mo_{132}\}$ МОЛЕКУЛАМИ ЭОЗИНА-У ЧЕРЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ ЛИНКЕР В ГОМОГЕННОМ РЕЖИМЕ

Деникаев А.Д., Ким Г.А., Гржегоржевский К.В.

Уральский Федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
 andrejdenikaev@gmail.com

Стратегия управляемого дизайна супрамолекулярных структур посредством введения темплатов, в качестве которых могут выступать, наноразмерные (3 нм) полиоксометаллаты (ПОМ), имеет большой потенциал для создания фотокаталитических и сенсорных материалов, а также биотехнологий. В рамках разработанной нами стратегии по ковалентной модификации поверхности ПОМ кеплератного типа $\{Mo_{132}\}$ молекулами аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) [1], на этапе постфункционализации через NHS-эфиры эозина-У были получены ансамбли с привитыми к их поверхности молекулами красителя. Важной синтетической особенностью является предварительный перевод ПОМ $\{Mo_{132}\}$, модифицированного пятью молекулами АПТМС, из водной среды в хлороформ посредством экстракции в присутствии катионов тетрабутиламмония. Полученная соль обеспечила конъюгирование с NHS-эфиром эозина-У в гомогенных условиях в смеси дихлорметана (DCM) и ацетона. Отмывка свободных молекул эозина-У проводилась в растворе дихлорметана с последовательной экстракцией молекул красителя в воду. Полученные конъюгаты были изучены методами молекулярной спектроскопии: электронные спектры поглощения (ЭСП), флуориметрия и время-разрешенные измерения (Рис.1).



Рис. 1. (а) ЭСП ПОМ $\{Mo_{132}\}$, эозина-У, NHS-эфира эозина-У, конъюгата $\{Mo_{132}\}$ @Эозин-У в различных растворителях; (б) Иллюстрация ковалентной связи $\{Mo_{132}\}$ с Эозин-У через кремнийорганический линкер (АПТМС); (с) Спектры флуоресценции и кривые затухания флуоресценции (на вставке) эозина-У, NHS-эфира эозина-У и конъюгата $\{Mo_{132}\}$ @Эозин-У в дихлорметане.

Сравнительный анализ фотофизических характеристик конъюгата $\{Mo_{132}\}$ @Эозин-У показал существенные отличия от свободных молекул эозина-У, как по положению полос в ЭСП и спектрах флуоресценции, так по увеличению времени жизни НСМО состояния (с 3.6 до 4.2 нс).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-00311.

[1] K. V. Grzhegorzhevskii, A.D. Denikaev, M. V. Morozova, et al., Inorg. Chem. Front., 2022, 9, 1541–1555.

МОНОБРОМ-ВОДИРУ ЛЮМИНОФОРЫ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ

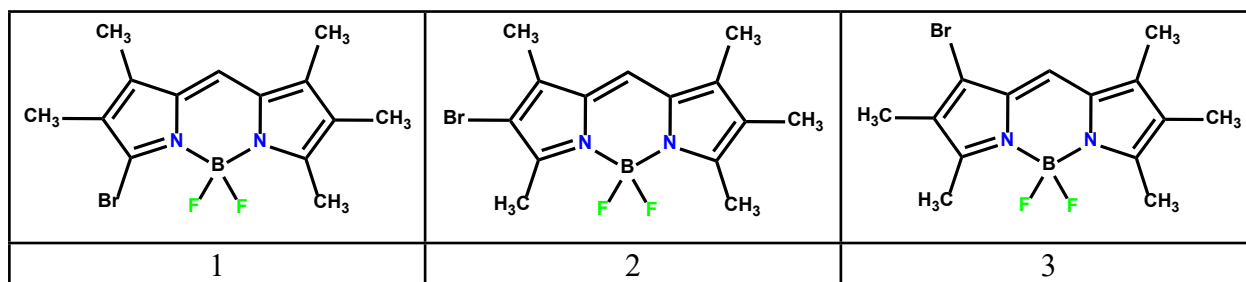
Догадаева С.А.^{1,2}, Березин М.Б.², Антина Л.А.²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

² Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
sonya_dogadaeva@mail.ru

В настоящее время, в связи с ростом числа онкологических заболеваний и применения методик ФДТ для их диагностики и лечения, возникает потребность в биосовместимых тераностических агентах с функциями как люминесцентных биомаркеров, так и генераторов синглетного кислорода. Перспективными ФДТ-агентами показали себя дигалоген-замещенные дипиррометенаты бора(III) (BODIPY), однако, у большинства из них, при высоком квантовом выходе генерации синглетного кислорода, флуоресценция почти полностью потушена. Другой проблемой практического применения BODIPY, в том числе в ФДТ рака, являются высокая гидрофобность, склонность к агрегации в физиологических средах.

Нами впервые получены и структурно охарактеризованы (¹H ЯМР, масс-спектрометрия, РСА) новые тераностики на основе α -, β - или β '-монобром-ВОДИРУ **1-3** (рис. 1), изучены их спектральные свойства в растворах органических растворителей и агрегационное поведение в водно-органических средах.



Изучены характеристики хромофорных и флуоресцентных свойств **1-3** в растворителях разной полярности, протон- и электронодонорной способности. Установлено, что люминофоры **1-3** обладают двойной фотоактивностью, сочетая достаточно высокие показатели флуоресценции ($\phi^f=0.48-0.63$) и генерации синглетного кислорода ($\Phi\Delta^1O_2=0.32-0.51$), которые слабо зависят от позиции введения атома брома, но чувствительны к природе растворителя. При УФ-облучении фотостабильность хромофоров увеличивается в последовательности **1, 3, 2** и при замене циклогексана на бензол и отмечена их пониженная склонность к агрегации в водно-органических средах. Полученные результаты позволяют рекомендовать несимметрично галогенированные BODIPY в качестве тераностиков для био-исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.

НОВЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ β -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАГНИЯ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И DFT-РАСЧЕТЫ

Евсеев Г.С.^{1,2}, Кочелаков Д.В.², Макаренко А.М.², Викулова Е.С.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

g.evseev@g.nsu.ru

В данной работе представлены результаты исследования трех новых комплексов магния, имеющих перспективу в качестве прекурсоров осаждения пленок MgF_2 и MgO методом химического осаждения из газовой фазы: $[Mg(Q)(hfac)_2]$, $hfac = 1,1,1,5,5,5$ -гексафторо-2,4-пентандионат-анион, $Q = tmpda$ (N,N,N',N' -тетраметилпропилендиамин), $bipy$ (2,2'-бипиридин), $phen$ (1,10-фенантролин). Будут представлены данные по характеристике комплексов (элементный анализ, ИК, ЯМР), строению в твердой (РСА) и газовой (DFT, B3LYP/M6-31G(TM)+*) фазах и термическим свойствам (ТГА, ДСК, тензиметрия) в сравнении с аналогом $[Mg(tmeda)(hfac)_2]$ ($tmeda = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин) [1]. Проведены DFT-расчеты для отнесения полос поглощения ИК-спектров (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP, def2/J) и нахождения преимущественного пути диссоциации комплексов (B3LYP/M6-31G(TM)+*).

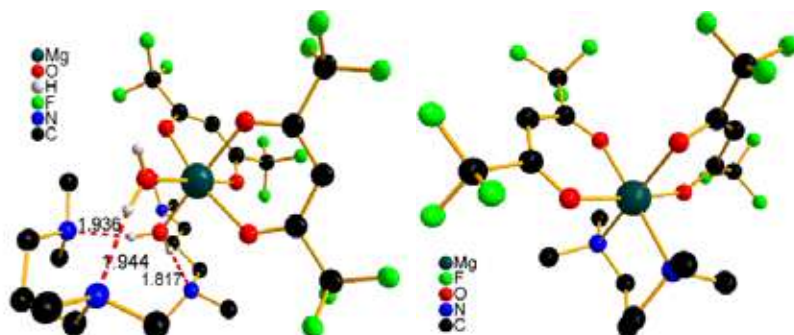


Рис. 1. Структуры $[Mg(H_2O)_2(hfac)_2] \cdot 2tmpda$ и $[Mg(tmpda)(hfac)_2]$, атомы водорода (кроме атомов в аква-лигандах) опущены для ясности, указаны водородные связи и их длины в Å

Комплексы с $bipy$ и $phen$ получены путем замещения аква-лигандов в $[Mg(H_2O)_2(hfac)_2]$ на нейтральные (N,N)-донорные лиганды. В случае $tmpda$ аналогичные синтезы в гексане/хлороформе/толуоле приводят к образованию аддукта $[Mg(H_2O)_2(hfac)_2] \cdot 2tmpda$ (рис. 1) или комплексов, содержащих анион $[Mg(hfac)_3]^-$. Целевой продукт $[Mg(tmpda)(hfac)_2]$ (рис. 1) образуется при испарении указанного аддукта.

Молекула $[Mg(tmpda)(hfac)_2]$ имеет более напряженный угол $N-Mg-N$ и более длинные связи $Mg-N$ (разница в среднем 6° и $0,05 \text{ \AA}$), чем у комплексов с $bipy$ и $phen$. Поэтому можно предположить большую лабильность данного комплекса по отношению к отрыву нейтрального лиганда ($tmpda$). В кристаллах молекулы $[Mg(tmpda)(hfac)_2]$ упакованы по слоистому мотиву, а $[Mg(bipy)(hfac)_2]$ и $[Mg(phen)(hfac)_2]$ – по стопочному за счет близкого расположения гетероциклов. Анализ расстояний позволяет предположить наличие стеккинг-взаимодействий между гетероциклами, а следовательно, пониженную летучесть комплексов с ароматическими лигандами (что подтверждается результатами ТГА и тензиметрии).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

[1] E.S. Vikulova, K.V. Zherikova et al // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 11, N. 2. P. 849–856.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ ГЕТЕРОАНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Евтюхин М.А.¹, Буслаева Т.М.¹, Шмелев М.А.², Сидоров А.А.², Еременко И.Л.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет

²ИОНХ РАН им Н.С. Курнакова

maximevtyuhin@outlook.com

Координационные соединения редкоземельных элементов обладают рядом уникальных свойств - магнитными, оптическими, каталитическими, а также могут совмещать сразу несколько из этих свойств в одном материале. Одним из важнейших свойств является люминесценция.

В данной работе предприняты попытки получения гетероанионных комплексов, в структуре которых к каждому иону РЗЭ координировано одновременно несколько анионов монокарбонновых кислот. Такой подход позволит направленно влиять на геометрию формирующихся молекул и их фотолуминесцентные свойства за счет управления нековалентными взаимодействиями при варьировании анионов монокарбонновых кислот.

Целью данной работы является синтез и исследование гетероанионных комплексов редкоземельных металлов, изучение влияния совмещения двух типов анионов монокарбонновых кислот в структуре одного комплекса на люминесцентные свойства и структуру кристаллов.

В ходе данной работы получены кристаллы биядерных гетероанионных комплексов тербия(III) и гольмия(III) с анионами пентафторбензойной и бензойной кислот из разных органических сред. Полученные соединения проанализированы методами СНН-анализа, РФА и РСА. Для комплекса тербия(III) $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{phen})_2]$, выделенного из среды ацетонитрила, получены люминесцентные характеристики, которые сравнили с исследованным ранее аналогичным гетероанионным $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{phen})_2]$ и гомоанионными [1,2] комплексами европия(III) $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{phen})_2]$ и $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{phen})_2]$. Изменение среды кристаллизации значительно влияет на геометрию комплексов тербия(III): так, в бензоле параллельно ориентируются анионы бензойной и пентафторбензойной кислот, тогда как в ацетонитриле параллельно ориентируются 1,10 – фенантролин и пентафторбензоат. В то же время для комплекса гольмия(III) $[\text{Ho}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{phen})_2]$, независимо от выбранного растворителя, изменения в геометрии незначительны.

Введение второго типа аниона приводит к значительному усилению люминесцентных свойств, так, квантовый выход люминесценции гетероанионных комплексов тербия(III) $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{phen})_2]$ и европия $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{phen})_2]$ составляет около 74%, тогда как у гомоанионного бензоатного комплекса европия(III) $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{phen})_2]$ он составляет всего 50%. Время жизни и эффективность люминесценции также значительно возрастают при переходе от гомоанионных комплексов к гетероанионным.

1. O.T. Alexander, R.E. Kroon, A. Brink, H.G., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 16074–16082

2. Li-Juan Han, Ya-Jie Kong, Ning Sheng, Xing-Ling Jiang, *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 166, 122–126

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ ДИГИДРОПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ(V)

Егоров П.А., Медевдев А.Г., Гришанов Д.А., Приходченко П.В.

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

Гидропероксокомплексы р-элементов были предложены в качестве экологически чистых, удобных, дешевых и эффективных прекурсоров для получения функциональных материалов на основе оксидов и халькогенидов [1,2]. Помимо этого, известно, что дикислородные (пероксо, гидропероксо, супероксо и др) комплексы р- и d- элементов являются ключевым элементом в различных биологических процессах, таких как транспорт кислорода в клетках, каталитическое окисление различных субстратов и др.

До настоящего времени не сообщалось ни об одной кристаллической структуре гидропероксокомплекса сурьмы. Так, согласно Кембриджской базе данных структур (CSD) и базе данных неорганических кристаллов (ICSD), в настоящее время структурно охарактеризовано только 8 комплексов р-элементов (В, Si, Ge, Pb, Sn), содержащих координированную гидропероксогруппу.

В представленной работе впервые получены дигидропероксокомплексы сурьмы: $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$, $p\text{-Tol}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot \text{THF}$, $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$, $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные с применением избытка пероксида водорода (**Рис. 1**) Данные соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, порошковой рентгеновской дифракции, ИК- и Раман-спектроскопии, элементного и термического анализа. Показано, что дигидропероксид трифенилсурьмы продемонстрировал лучшие характеристики в сравнении с другими элементоорганическими гидропероксидами в реакции каталитического эпоксилирования олефинов в качестве окислителя (выход 57.5 % и энантиомерный избыток: 98%)

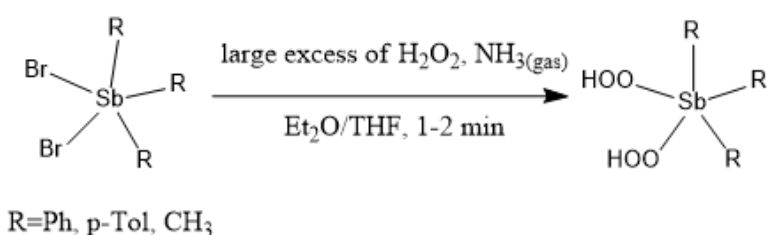


Рис. 1. Схема синтеза гидропероксокомплексов сурьмы (V)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00426, <https://rscf.ru/project/22-13-00426/>.

[1] Cesium Hydroperoxostannate: First Complete Structural Characterization of a Homoleptic Hydroperoxocomplex / Churakov A. [et. al] / Inorg. Chem., 2010, 49, 11, 4762-4764.

[2] The Formation of a Peroxoantimonate Thin Film Coating on Graphene Oxide (GO) and the Influence of the GO on Its Transformation to Antimony Oxides and Elemental Antimony / Sladkevich S. [et.al.] // Carbon N. Y, 2012, 50 (15), 5463–5471.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ СО СТРУКТУРОЙ ВЕЙЛЕНДИТА

Еловиков Д.П.^{1,2}, Проскурина О.В.^{1,3}

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, Россия

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, Россия

³СПбГТИ(ТУ), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, Россия

syncdima@mail.ru

В последние годы наблюдается активный интерес к разработке функциональных материалов на основе синтетических минералов. Такой интерес, в первую очередь, обусловлен возможностью получения новых материалов с уникальными свойствами [1]. Фосфаты надгруппы алунита представляют собой обширный класс неорганических соединений с химической формулой $AB_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, где A – Ce, La, Nb, Sm, Ca, Sr, Pb, Ba, Bi и B – Al, Fe, V, схожих по своим структурным параметрам.

Актуальность исследования подобных соединений состоит в перспективе использования их в качестве матриц для токсичных и радиоактивных отходов, вследствие особенностей их структуры и высокой способности к ионным замещениям токсичных Hg, As, Tl, Sb, Cr, Ni, Ca элементов и радиоактивных изотопов K, Sr, Th, U, Ra, Pb и редкоземельных элементов [2]. Работа посвящена изучению термического поведения нанокристаллического $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита [3].

Показано, что в гидротермальных условиях при pH=7 и 200 °C формируются стержнеобразные частицы, представляющие собой агрегаты нанокристаллов на основе фазы со структурой вейлендита. Кристаллохимическая формула соединения со структурой вейлендита может быть представлена в виде $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, так как потеря одной молекулы воды происходит без изменения кристаллической структуры соединения. Установлено, что структура данного соединения термически устойчива до температуры около 500 °C. Размер кристаллитов фазы в температурном диапазоне до 500 °C остаётся на уровне около 65 нм. В области температур 500–600 °C происходит полная дегидратация соединения с образованием аморфной фазы. Нагрев до 800 °C приводит к образованию смеси кристаллических фаз AlPO_4 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$. Повышение температуры до 900 °C и выше приводит к разложению алюмината висмута $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и испарению оксида висмута.

Авторы признательны В.В. Гусарову за внимание к работе и ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00260)

[1] Kotova O. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V.613. doi 10.1088/1757-899X/613/1/012001

[2] Kolitsch U., Pring A. // J. Mineralog. and Petrolog. Sci. 2001. V.96. P. 67. doi 10.2465/jmps.96.67

[3] Elovikov D.P., Tomkovich M.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2022. – V. 67. – P. doi 850–860. 10.1134/S0036023622060067

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С 3-АРИЛИДЕН-1-ПИРРОЛИНАМИ

Зверева О.В.^{1,2}, Воронина Ю.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Ерёмченко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

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

Получение координационных соединений с биологически активными молекулами в качестве лиганда является одним из широко используемых способов получения новых соединений с модифицированными или кооперативными свойствами. Использование Зарилиден-1-пирролинов в качестве N-донорных лигандов представляет особый интерес, поскольку данные циклические имины обладают противораковой, противотуберкулезной активностью, а также способны ингибировать формирование бактериальных биопленок.

В данной работе представлено исследование комплексообразующей способности производных 3-арилиден-1-пирролина на примере соединений меди(II). В качестве исходных производных пирролина были использованы (E)-4-(4-R-бензилиден)пирролины (R-bp, R=-Cl, -Br, -OH и -OEt) и их соли с анионом трифторуксусной кислоты. При этом были получены молекулярные моноядерные комплексы $[\text{Cu}(\text{OH-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (1), $[\text{Cu}(\text{EtO-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (2) и линейные полимерные комплексы $[\text{Cu}(\text{Cl-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$ (3) и $[\text{Cu}(\text{Br-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$ (4). При использовании Cl-bp в непротонированной форме было получено соединение $[\text{Cu}(\text{Cl-bp})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (5).

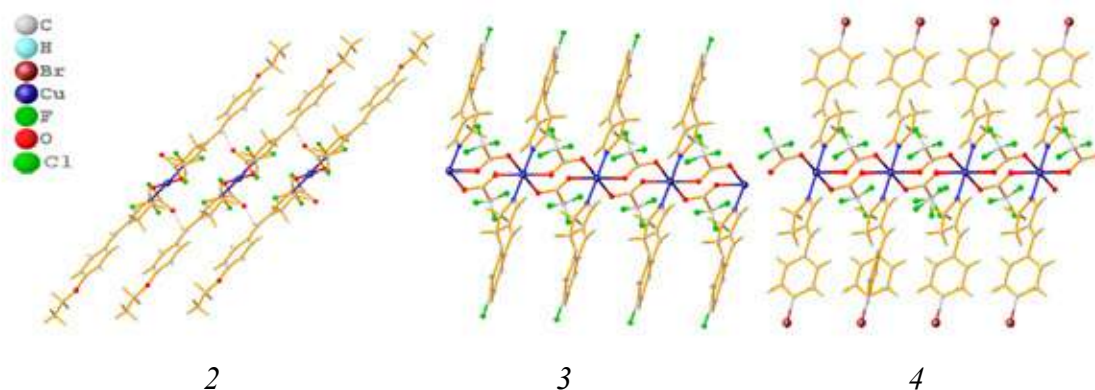


Рис. 1. Структура соединений 2, 3, 4 в кристаллах.

Таким образом, получены комплексы меди(II) с производными 3-арилиден-1-пирролина с различными заместителями в бензольном кольце. По данным РСА была проанализирована молекулярная и кристаллическая структура комплексов и обнаружена зависимость строения полученных соединений от природы аниона исходной соли металла и арилиденпирролина. С привлечением методов квантовой химии изучена молекулярная и электронная структура N-донорных гетероциклов и выведена зависимость строения комплекса от электронного строения как анионных, так и N-донорных лигандов.

Работа проводилась при поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова Российской академии наук.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИСТИРИЛ-ВODIPY ЛЮМИНОФОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПЛЮРОНИКА F-127

Калинкина В.А.^{1,2}, Антипа Л.А.¹

¹Институт химии растворов российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический институт, Иваново, Россия
valekalinkina@yandex.ru

Стирил-замещенные борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY) – люминофоры нового поколения с интенсивным поглощением, флуоресценцией и/или фосфоресценцией в области «фототерапевтического окна». Биосовместимость BODIPY люминофоров обуславливает возможность их применения в качестве биомаркеров, молекулярных зондов и ФДТ агентов. Серьезным ограничением практического применения BODIPY люминофоров могут стать их высокая гидрофобность и склонность к агрегации в средах с высоким содержанием воды. Для повышения водорастворимости биоактивных соединений часто используют амфифильные блок-сополимеры – плуроники (Рисунок 1 а), способные к самосборке в растворах в мицеллярные структуры различной морфологии и к образованию стабильных супрамолекулярных ассоциатов с красителями.

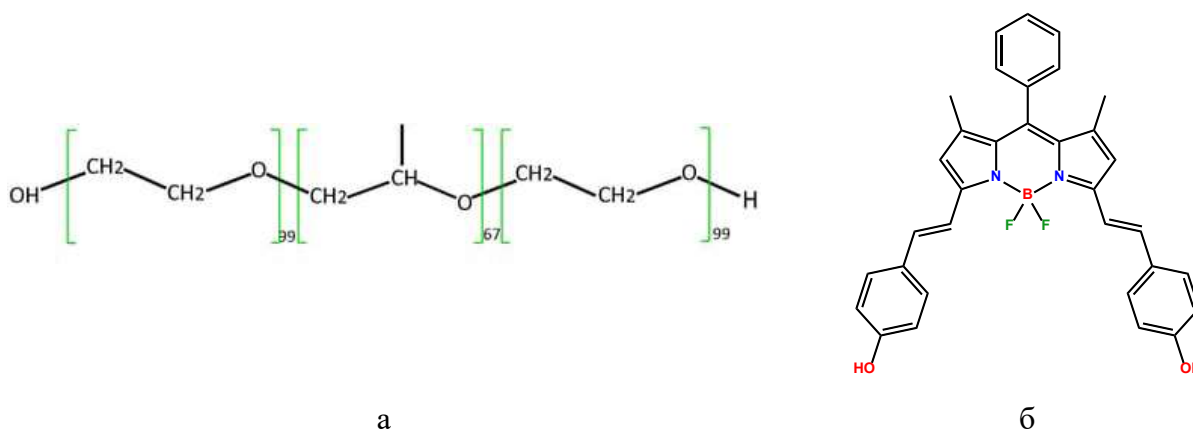


Рис. 1. Структуры объектов исследования: а – плуроник F-127; б – *ms*-фенил-3,3'-диметил-5,5'-дигидроксостирил-2,2'-дипирролилметена дифторборат (BODIPY)

Цель исследования заключалась в синтезе и изучении спектральных свойств дистирильного BODIPY красителя (Рисунок 1 б) в серии органических растворителей различной природы, и его инкапсуляции в мицеллы плуроника плуроником F-127. Установлено, что для полученного дистирил BODIPY характерны интенсивное поглощение ($\lambda_{\text{полл}} = 640 \div 652$ нм) и излучение ($\lambda_{\text{фл}} = 656 \div 672$ нм) света в растворах органических растворителей, т.е. в области «фототерапевтического окна». Квантовый выход флуоресценции изменяется от 0.561 до 0.743, время жизни флуоресценции от 1.20 и до 1.41 нс. Люминофор инкапсулировали в мицеллы плуроника методом «тонких пленок». Эффективность солюбилизации составила 80%. Полученные пленки BODIPY-плуроник растворили в фосфатном буфере (PBS, pH=7.45). Обнаружено, что в составе мицелл полимера BODIPY краситель демонстрирует эффективное поглощение и флуоресценцию в суспензиях PBS: время жизни флуоресценции составило 1.130 нс, квантовый выход флуоресценции 0.431. Как BODIPY-плуроник пленки, так и их водные суспензии показали высокую стабильность во времени. Полученные мицеллы плуроник-BODIPY будут исследованы *in-vitro* как транспортное средство для целевой доставки потенциальных биомаркеров.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОПИОНАТОВ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ S-БЛОКА: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Кендин М.П.¹, Цымбаренко Д.М.²

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

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

mr.kendin@mail.ru

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется координационным полимерам на основе карбоксилатов переходных металлов, которые находят широкое применение в качестве функциональных материалов. В качестве объектов исследования настоящей работы были выбраны гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока. Целью работы является установление зависимости состава и структуры гетерометаллических координационных соединений на основе вышеуказанных систем от природы s-катиона.

В рамках работы были синтезированы гетерометаллические соединения общего состава $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ ($M = \text{K}^+, \text{Rb}^+$). Состав и кристаллическая структура полученных веществ были определены совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Дополнительно было установлено существование изоморфного соединения с ионами аммония.

Согласно данным РСА, все синтезированные соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ построены из димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$ типа «китайский фонарик», связанных через протяженные ленты $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]_\infty$ в полимерную структуру. Общей особенностью всех соединений данного семейства является сверхструктурное упорядочение мартенситного типа, выражающееся в сдвигах и искажениях структурных единиц ниже точки перехода, уникальной для каждого соединения [1]. Так, согласно данным рентгеновской дифракции при переменной температуре, все соединения группы $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ демонстрируют структурное разупорядочение при 300 К, которое исчезает при охлаждении, что, в свою очередь, приводит к периодическим искажениям каркаса и возникновению сверхструктуры.

Помимо низкотемпературного фазового перехода, для соединения $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ было исследовано поведение при нагревании. Согласно экспериментальным данным, термическое разложение данного соединения протекает в несколько стадий, в том числе через образование промежуточного продукта состава $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)\text{Prop}_4]$ слоистого строения.

Согласно данным магнитных измерений, обнаруженные нами структурные фазовые переходы не оказывают влияния на магнитные свойства соединений семейства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]$ [1]. Первоочередный интерес для дальнейшей работы представляет расширение серии M–Cu карбоксилатов и интерпретация их магнитных свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ-20-33-70096 и
РНФ-22-13-00122*

[1] M. Kendin, A. Nikiforov, R. Svetogorov, P. Degtyarenko, D. Tsybarenko. A 3D-Coordination Polymer Assembled from Copper Propionate Paddlewheels and Potassium Propionate 1D-Polymeric Rods Possessing a Temperature-Driven Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition. – Crystal Growth & Design, 2021, 21, 11, 6183–6194.

СИНТЕЗ НОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА И ВИСМУТА, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Ln^{3+}

Киреев В.Е.¹, Чаркин Д.О.^{2,3}, Дейнеко Д.В.^{2,3}, Аксенов С.М.³

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

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

³ Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения КНЦ РАН, Анапиты, Россия
kvad2000@yandex.ru

За последние десятилетия значительно возрос интерес к оксидам и оксогалогенидам висмута со слоистыми структурами благодаря проявляемым ими свойствами, например сегнетоэлектрическими или ионопроводящими, а также уникальному эффекту отсутствия усталости, обнаруженному у тонких пленок фаз Ауривиллиуса. Довольно перспективной на данный момент выглядит разработка люминесцентных материалов за счет легирования представителей этого семейства катионами редкоземельных металлов [1].

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных оксогалогенидам висмута, преобладающее большинство посвящено соединениям с общей формулой BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Учитывая огромное разнообразие структур и составов слоистых оксидов и особенно оксогалогенидов висмута [2], представляется весьма вероятным, что твердые растворы замещения типа $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ могут быть получены на их основе. Таким образом, целью работы стал синтез и изучение твердых растворов на основе сложного оксогалогенида $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$, для которого ранее были исследованы только фотокаталитические свойства [3]. В качестве допированных катионов Ln^{3+} были выбраны: Ce, Dy, Tb и Nd.

Методом твердофазного синтеза в запаянных кварцевых ампулах при $T = 800 - 820^\circ\text{C}$ впервые получены твердые растворы замещения с общей формулой $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{O}_4\text{X}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Nd}; X = \text{Cl}, \text{Br}; x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15$). Кристаллические структуры проанализированы с помощью порошкового дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (CuK α излучение). По данным предварительных исследований, часть полученных образцов обладают люминесцентными свойствами, что указывает на перспективность дальнейших исследований оксогалогенидов висмута с более сложными структурами как матриц для создания люминофоров.

[1] N. Latha, et al. «Efficient luminescence of doped bismuth oxychloride nanophosphors and its surfaces prompted applications», *J Solid State Chem*, vol. 316, p. 123548, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2022.123548

[2] D. O. Charkin, «Modular approach as applied to the description, prediction, and targeted synthesis of bismuth oxohalides with layered structures», *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 53, no. 13, pp. 1977–1996, Dec. 2008, doi: 10.1134/S0036023608130019.

[3] H. Suzuki et al., « $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) with Single/Double Halogen Layers as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Water Splitting: Impact of a Halogen Layer on the Band Structure and Stability», *Chemistry of Materials*, vol. 33, no. 24, pp. 9580–9587, Dec. 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c02876.

1D ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИРИДИЯ(III) С МОСТИКОВЫМИ ТРИИОДИД-АНИОНАМИ

Киселева М.А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОХ РАН им. Н.С. Курнакова

²Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
marina.kiseleva@chemistry.msu.ru

В настоящее время альтернативные источники энергии привлекают к себе все большее внимание. Одними из перспективных являются солнечные элементы, сенсibilизированные красителем. В данных устройствах – ячейках Грэтцеля - в качестве красителя могут быть использованы циклометаллированные комплексы иридия(III), а в роли медиатора выступает редокс-пара I_3^-/I^- . Изучение возможных побочных процессов, протекающих в данных системах, привело нас к получению новых 1D координационных циклометаллированных полимеров иридия(III) с мостиковыми трийодид-анионами. Предварительные результаты показали, что данные соединения характеризуются простотой получения, высокой термической устойчивостью, не разрушаются при длительном хранении на воздухе, что является главным недостатком наиболее эффективных материалов, используемых в перовскитных солнечных элементах - органонеорганических иодидов свинца.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение новых координационных полимеров с перспективой их возможного применения в фотовольтаике. В качестве модельных объектов использовались соединения, содержащие 2-фенилпиридин и 2-арилбензимидазолы в составе циклометаллированного фрагмента. Образование полимеров в виде монокристаллов позволяет охарактеризовать их при помощи РСА и РФА. Использование этих методов в совокупности с ТГА/ДСК предоставляет возможность выявить корреляции структура – термическая устойчивость. Анализ упаковок установил ключевую роль $C-H \cdots \pi$ и $Cl \cdots \pi$ взаимодействий на температуру разложения исследуемых веществ.

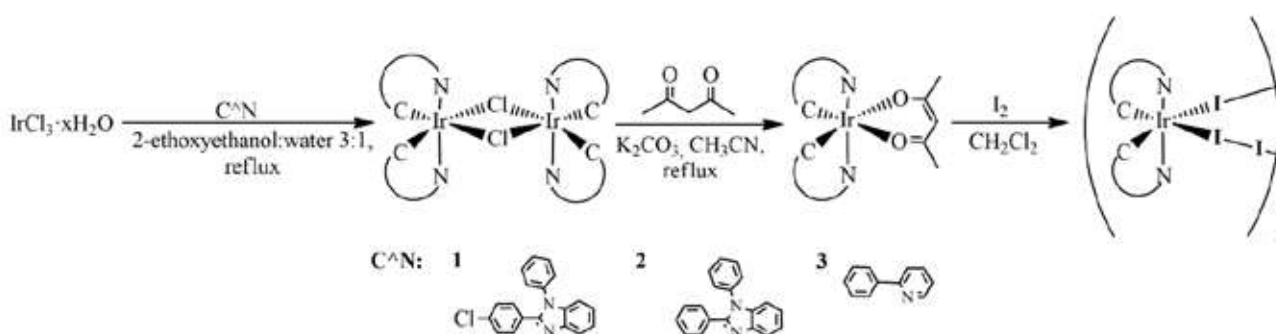


Схема 1. Синтез циклометаллированных полимеров иридия(III)

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ КООРДИНАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЦИРКОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ZrO_2

Киселевич А.Г.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
anastasia.kiselevich@yandex.ru*

Хорошо известно, что координационное состояние атомов на поверхности твердых тел может отличаться от состояния тех же атомов в объеме вещества. Вместе с тем, именно поверхностные атомы во многом определяют функциональные (в первую очередь, химические) свойства материалов. Диоксид циркония, будучи термически стойким материалом, представляет значительный интерес в качестве носителя сорбентов и катализаторов, работающих при повышенных температурах. Однако наличие полиморфных модификаций ZrO_2 , где атомы циркония находятся в различном координационном окружении, не позволяет осуществлять синтез материалов с заранее заданными характеристиками. Поэтому представляет интерес разработка способа оценки состояния поверхности диоксида циркония. В качестве метода исследования рассмотрим возможность использования электронной спектроскопии диффузного отражения.

Исследование осуществляли на образцах наноразмерного ZrO_2 , как свежеприготовленного, так и подвергнутого термообработке в воздушной среде в течение 4 часов в интервале температур 300 – 1300°C. Выбор условий термообработки определялся необходимостью полной кристаллизации аморфного диоксида и полиморфных переходов вплоть до высокотемпературной моноклинной фазы.

Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss, Германия) с фотометрическим шаром с последующим разделением спектров на составляющие, описываемые распределением Ферми-Дирака [1].

В ходе исследования выделено несколько фундаментальных полос поглощения, отвечающих координации атомов циркония в различных кристаллических формах ZrO_2 : моноклинной - в области 26500 cm^{-1} (3,3 эВ) [2] и 29000-30000 cm^{-1} (3,6 эВ) [2], а также 40700-4100 cm^{-1} (~5,05 эВ). Предложены модели соответствующих полиэдров.

[1] *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* Новый вариант обработки электронных спектров диффузного отражения. // Журн. физич. химии. - 2009.- Т.83, № 4. - С.746-752.

[2] *Ciuparu D., Ensuque A., Shafeev G., Bozon-Verduraz F.* Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia. // Journal of materials science letters. – 2000. - Vol. 19. - P. 931-933.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСО-МОЛИБДЕНА(V) С ПИРИДИНОМ И ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОМ

Климова И.А.^{1,2}, Моторина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

evm@isc-ras.ru

По оригинальной методике реакцией комплексообразования между MoO_3 и H_2TRP получен комплекс оксо-молибдена(V) $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TRP}$ ($\text{Mo}^{\text{V}}\text{P}$). Исследованы его строение, спектральные свойства и реакция с азотистыми основаниями - пиридином и пиридил-замещенным фуллеро[60]пирролидином (PyF).

В докладе обоснована перспектива использования триады $\text{Mo}^{\text{V}}\text{P} - 2\text{PyF}$ в качестве имитатора фотосинтетической антенны. Определены хемосенсорные характеристики $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TRP}$ ($A_{\text{опт}}$, $C_{\text{мин}}$), которые позволяют рекомендовать его для использования при создании эффективных хемосенсоров VOCs.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (синтез фуллеро[60]пирролидина) в рамках научного проекта № 20-43-370002.

ТРИЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ БОР-КИСЛОРОД: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Клюкин И.Н.¹, Колбунова А.В.¹, Новиков А.С.^{2,3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва Ленинский проспект д 31,

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

³Объединённый институт химических исследований, Российский университет дружбы народов,
117198, Москва, улица Миклухо-Маклая, 6
klukinil@igic.ras.ru

Создание методологии получения полизамещенных клозо-боратных анионов является актуальной проблемой химии бора. В данной работе были разработаны подходы к получению трехзамещенных производных клозо-декаборатного аниона, содержащих экзо-полиэдрический карбоксоновый заместитель. Карбоксоновые производные были выбраны в качестве стартовой борсодержащей платформы благодаря своему уникальному строению. В данных производных два атома бора кластерного остова из двух различных поясов связаны с экзо-полиэдрическим заместителем. Данное обстоятельство обеспечивает высокую симметрию кластерного аниона и при введении дополнительного заместителя позволяет избежать наличия большого количества изомеров целевых продуктов.

Для получения тризамещенных производных клозо-декаборатного аниона были осуществлены взаимодействия карбоксонового производного с органическими нитрилами и простыми эфирами. В качестве электрофильного индуктора была выбрана трифторметансульфоновая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. При этом для полного протонирования кластерного субстрата было необходимо использовать пять эквивалентов кислоты. Процесс введения дополнительного экзо-полиэдрического заместителя протекал при комнатной температуре. По данным квантово-химического моделирования процесс замещения происходит по экваториальной вершине кластерного остова, противоположной к атомам бора, связанным с карбоксоновым заместителем.

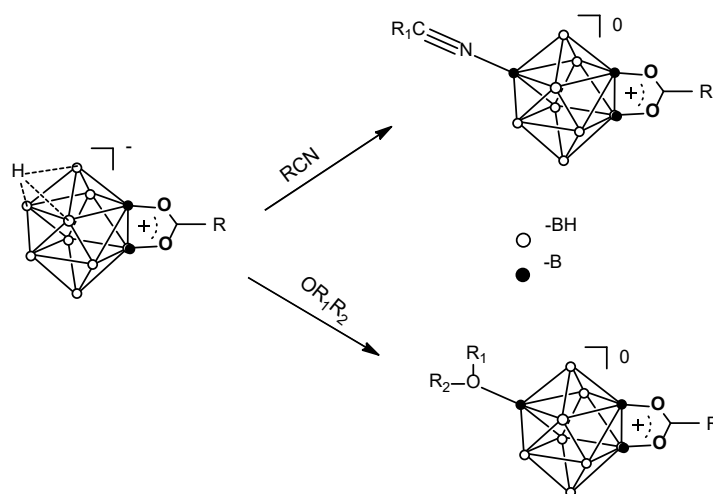


Рис. 1. Схема получения тризамещенных производных

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-73-00201).

ПРОТОНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО- ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ В–О

Колбунова А.В.¹, Ключкин И.Н.¹, Новиков А.С.^{2,3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва Ленинский проспект д 31,

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

³Объединённый институт химических исследований, Российский университет дружбы народов,
117198, Москва, улица Миклухо-Маклая, 6
zdimchi391@mail.ru

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ представляет собой удобную молекулярную платформу для создания новых борсодержащих неорганических и элементарноорганических производных. Введение экзо-полиэдрических заместителей в борный остов осуществляется при содействии электрофильных частиц, а сам процесс получил название электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. В качестве индукторов используются кислоты Бренстеда (CF_3COOH , CF_3SO_3H и тд). Для клозо-декаборатного аниона промежуточное протонированное производное устойчиво и может быть выделено в индивидуальном виде. Полученный анион $[B_{10}H_{11}]^{-}$ обычно и является стартовым соединением для последующих модификаций.

В данной работе были получены аналогичные протонированные комплексы клозо-декаборатного аниона с кислородсодержащими экзо-полиэдрическими заместителями. Протонирование алкокси- и оксониевых производных проводили в среде дихлорметана CH_2Cl_2 , а в качестве электрофильного индуктора была взята трифторметансульфокислота CF_3SO_3H . Образование протонированных комплексов было установлено на основе данных ^{11}B , 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Для установления строения полученных протонированных комплексов также были использованы методы квантово-химического моделирования. Было установлено, что дополнительный протон локализован на грани противоположной к экзо-полиэдрическому заместителю.

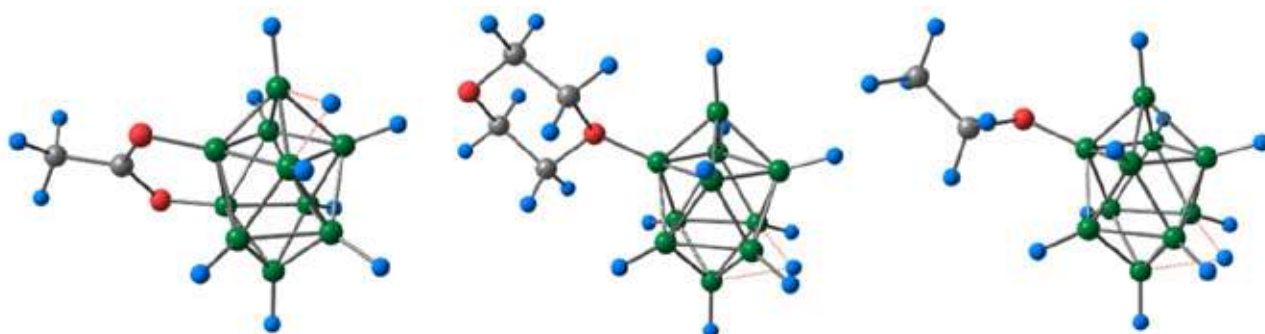


Рис. 1. Оптимизированные геометрии протонированных комплексов клозо-декаборатного аниона

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

Работа была выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН. Посвящается 300-летию СПбГУ.

ОКСИДНЫЕ Cu-Zn-Al-Zr-Ce СИСТЕМЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В МЕТАНОЛ: ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЧ-НАГРЕВА ПРИ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ

Корнеева Е.Ю.¹, Кустов А.Л.²

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

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

catherina.korneeva@student.msu.ru

Продолжающийся процесс повышения уровня выбросов парниковых газов, а в частности углекислого газа, оставляет актуальной задачу по улавливанию и утилизации CO₂, повышенные концентрации которого представляют опасность для окружающей среды: с избытком выбросов CO₂ связывают закисление мирового океана и глобальное изменение климата [1]. Одним из способов утилизации CO₂ является его каталитическое гидрирование в углеводороды различного строения, в том числе метанол, который является перспективным продуктом для дальнейшего синтеза различных органических соединений. Одними из основных катализаторов для процесса гидрирования углекислого газа в метанол являются Cu/ZnO системы, часто нанесенные на Al₂O₃. Среди промоторов таких катализаторов можно выделить CeO₂ и ZrO₂.

По методике [2] синтеза, проводимого в автоклаве вместо печи, были получены простые оксиды в микроволновых и конвенциональных условиях, а также сложные оксидные системы, ожидаемый состав которых соответствует описанным в литературе активным катализаторам рассматриваемой реакции. Простые оксидные фазы были исследованы до и после прокаливания методами ТГА и РФА для точного подбора режима прокаливания.

Проведен рентгенофазовый анализ (РФА) получившихся оксидных систем, изучена морфология поверхности и равномерность распределения элементов на ней с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Каталитические свойства образцов оксидных Cu-Zn-Al систем (CZA) были исследованы в реакции гидрирования диоксида углерода CO₂ в метанол CH₃OH. Также были исследованы текстурные характеристики образцов CZA сорбцией-десорбцией N₂. Ее результаты указывают на наличие мезопористой структуры и значительные площади поверхности у всех исследованных образцов CZA (более 100 м²/г). Образцы демонстрируют высокую селективность по CH₃OH в реакции гидрирования CO₂, а производительность по основному продукту сопоставима с промышленными катализаторами получения метанола из синтез-газа (0,5 г(CH₃OH)/(г(кат)*ч)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грант № 075-15-2021-591)

[1] Sun X. *et al.* Dual active sites over Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol // J. Environ. Sci. 2022. Vol. 131. P. 162–172.

[2] Poyraz A.S. *et al.* A general approach to crystalline and monomodal pore size mesoporous materials // Nat. Commun. 2013. Vol. 4. P. 1–10.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

Кошенкова К.А., Кискин М.А., Еременко И.Л., Луценко И.А

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
ksenia-18.11.99@mail.ru*

Координационные соединения металлов привлекают внимание исследователей из-за их уникальной возможности формировать структуры различных размера и ядерности, а возможность варьирования состава путем подбора лигандов позволяет получать соединения с уже заданными свойствами. Достаточно широко комплексы металлов используются в медицине: как контрастное вещество в магнитно-резонансной томографии (МРТ), в радиофармпрепаратах, при лечении анемии, артрита, язвы. А открытие высокоэффективного, но токсичного цисплатина и последующий выход на фармацевтический рынок его аналогов стимулировало изучение комплексов различных металлов (не только платиновой группы) в качестве биологически активных агентов, которые обладают потенциальными антибактериальными, противоопухолевыми, противопаразитарными и другими свойствами.

Комплексообразователем выступала медь, которая является незаменимым элементом для живых организмов, она выполняет ряд жизненно важных окислительно-восстановительных функций, например, транспорт электронов дыхательной цепи, окислительное фосфорилирование и удаление супероксидных радикалов [1-4].

Основными органическими молекулами выступали фурановые и лимонная кислоты, а для усиления биологической активности использовались дополнительные N-донорные лиганды. Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения координационных соединений Cu(II) и подбор сочетаний $Cu^{II} - NA - L$, при которых биологическая активность комплекса будет максимальной.

Был получен ряд комплексов состава $[Cu_x(A)_yL_{1-2}]$, где $x=1,2$; $y=2,4$. Все соединения выделены в виде монокристаллов, и их структура определена методом РСА, чистота подтверждена элементным анализом и методом РФА.

Для всех соединений была определена противомикробная активность в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*. а для наиболее активных также измерена цитотоксическая активность в отношении клеточного штамма рака яичников SKOV3 и нормальных клеток фибробластов человека линии HDF.

Анализ данных биологической активности позволил установить ряд N-донорных лигандов по возрастанию их биологической эффективности: наиболее активными являются фенантролиновые производные, а наименьшими – имидазол и пиридиновые производные. Причем, стоит отметить, что замещенные лиганды проявляют более низкую эффективность, чем незамещенные. Также зависимость «структура – активность» показала, что ключевую роль для проявления биоактивности играет бидентантно связанный с комплексообразователем N,N' –донорный лиганд.

[1] Lutsenko I. A., Baravikov D. E., Koshenskova K.A. et al. RSC Advances. 2022. V. 12, P. 5173.

[2] Кошенкова К. А., Луценко И. А., Нелюбина Ю. В. и др. Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. С. 1398

[3] Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др. Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 3. С. 463

[4] Луценко И. А., Никифорова М. Е., Кошенкова К. А. и др. Коорд. химия. 2022. Т. 48. С. 83

СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СЕМЕЙСТВА ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ

Крот А.Д.^{1,2}, Гербер Е.А.^{1,2}, Неволин Ю.М.^{1,2}

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

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

Anna.d.krot@gmail.com

Одним из продуктов крупнотоннажного синтеза в современной радиохимической промышленности является так называемый «диуранат аммония», образующийся при осаждении U(VI) водным раствором аммиака. В ходе более ранних исследований было показано, что образующиеся осадки представляют собой полиуранаты аммония состава $x\text{UO}_3 \cdot y\text{NH}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $(y+z)/x=2$. Однако, низкая кристалличность данных соединений не позволила выяснить их кристаллическую структуру [1,2] и однозначно решить вопрос об их химической природе [3]. Таким образом, целью работы стали структурные исследования полиуранатов аммония с привлечением современных физико-химических методов.

Для исследования были отобраны продукты реакции, образующиеся за 28 и 166 дней взаимодействия, представляющие собой индивидуальные фазы полиуранатов аммония или их смеси. Характеризация соединений была выполнена методами порошковой рентгеновской дифракции (с возможностью анализа парных функций распределения), спектроскопии рентгеновского поглощения в EXAFS области, а также колебательной спектроскопии. Брутто-состав соединений был найден при помощи CHN-анализа и термогравиметрии. В результате были установлены следующие структурные параметры индивидуальных соединений:

Соединение	Пр.гр., Z	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I)	Pnnn, Z=6	12.229(1)	15.012(1)	7.1327(8)	1309.43
$2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II)	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Z=6	12.175(1)	14.421(1)	7.0691(7)	1241.16

Таким образом, в ходе исследования системы U(VI)-NH₃-H₂O впервые удалось определить кристаллическую структуру соединений семейства полиуранатов аммония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-00138

[1] Cordfunke E.H.P. On the uranates of ammonium—I // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24, № 3. P. 303–307.

[2] Debets P.C., Loopstra B.O. On the uranates of ammonium—II // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25, № 8. P. 945–953.

[3] Stuart W.I., Miller D.J. The nature of ammonium uranates // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35, № 6. P. 2109–2111.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАНАДИЙОКСИДНЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН ИЗ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Кусов В.Е., Захарова Н.В., Малыгин А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
kusov99@mail.ru*

Для решения широкого круга практических задач, таких как контроль воздуха рабочих зон опасных производств, определение содержания различных вредных веществ в окружающей среде, оценка концентрации жизненно важных компонентов в газовой фазе, большое значение имеют, так называемые, «умные материалы», к которым относятся, в том числе, оксиды ванадия (V_xO_y) и приборы на их основе - газовые сенсоры. При создании пленочных сенсорных структур хеморезистивного типа важное значение имеет способ их формирования. Среди существующих методов получения на поверхности подложек функциональных газочувствительных покрытий и структур с заданными свойствами одним из перспективных является метод молекулярного наслаивания (МН) [1].

В сообщении представлены результаты исследования образцов, синтезированных методом МН путем попеременной обработки поверхности пластин из поликристаллического оксида алюминия парами $VOCl_3$ и H_2O в проточно-вакуумной установке при температуре $T = 220^\circ\text{C}$ и давлении реагентов 10^3 Па. Полученные продукты $Al_2O_3 \cdot nV$ ($n = 50, 150$ и 300 - количество циклов обработки указанными реагентами) были охарактеризованы с применением таких спектральных методов, как КР, ЭСДО, РФЭС и АСМ.

В КР-спектрах были зафиксированы интенсивные полосы с максимумами при 411 см^{-1} (E_{g1}), 905 см^{-1} (E_{g2}), характеризующие колебания связей $V-O-V$ и $V=O$ в алюмованадатных комплексах типа $nAl_2O_3 \cdot mV_2O_5$. В РФЭС-спектрах линия $V2p$ состоит из двух дуплетов ($V2p_{1/2} - V2p_{3/2}$), отнесенных к разным степеням окисления ванадия: $V(5^+)$ (основная линия с $E_{cb}(V2p_{3/2}) = 517,1$ эВ) и ванадий с меньшей степенью окисления ($515,9$ эВ).

По данным электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) высказано предположение об образовании на поверхности подложки трех типов ванадийоксидных структур, связанных с ней поли- и монофункционально, а также сильно искаженных тетраэдрических ванадийоксидных комплексов, что хорошо согласуется с данными КР и РФЭС.

С привлечением результатов АСМ исследований проведена оценка изменений морфологии поверхности и равномерности формирующегося на ней покрытия с увеличением количества циклов обработки подложки парами $VOCl_3$ и H_2O .

Синтезированные ванадийоксидные пленки продемонстрировали газочувствительный отклик на NO_2 в широком диапазоне концентраций от 4 до 100 ppm при температуре 225°C .

Работа выполнена на базе Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-028).

[1] Малыгин А.А. Функциональные наноматериалы типа «ядро-оболочка», синтезированные методом молекулярного наслаивания // Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Отв. ред. А.Б.Ярославцев.- М.: Научный мир, 2015.- С.84-113.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОКСО- И ГИДРОПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(V)

Майоров Н.С., Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.

Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН

mayorov.n.s@gmail.com

Соединения висмута находят практическое применение для решения задач различных областей химии, а также используется в медицинской практике для лечения спирохетоза, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки и в терапии рака. В свою очередь известно, что координационные соединения, содержащие в своем составе дикислородные лиганды, участвуют в различных биологических процессах: от обеспечения процессов дыхания, до регуляции процессов гибели клеток.

В литературе приводятся сведения о существовании лишь одного органического пероксокомплекса висмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OObu-}t)_2$, который в качестве лиганда содержит трет-бутилпероксид [1]. Однако, ввиду низкой устойчивости и склонности к разложению, данное соединения было охарактеризовано лишь косвенно и нет достоверных данных, подтверждающих строение этого вещества. В настоящей работе нами были синтезированы три неизвестных ранее представителя класса висмуторганических соединений, содержащих дикислородный лиганд: $\text{Ph}_3\text{BiClOOCm}$ (**1a**), $\text{Ph}_3\text{BiClOObu-}t \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (**1b**), $\text{Ph}_3\text{BiCl}_{1.2}\text{OOH}_{0.8}$ (**1c**) (Рис. 1).

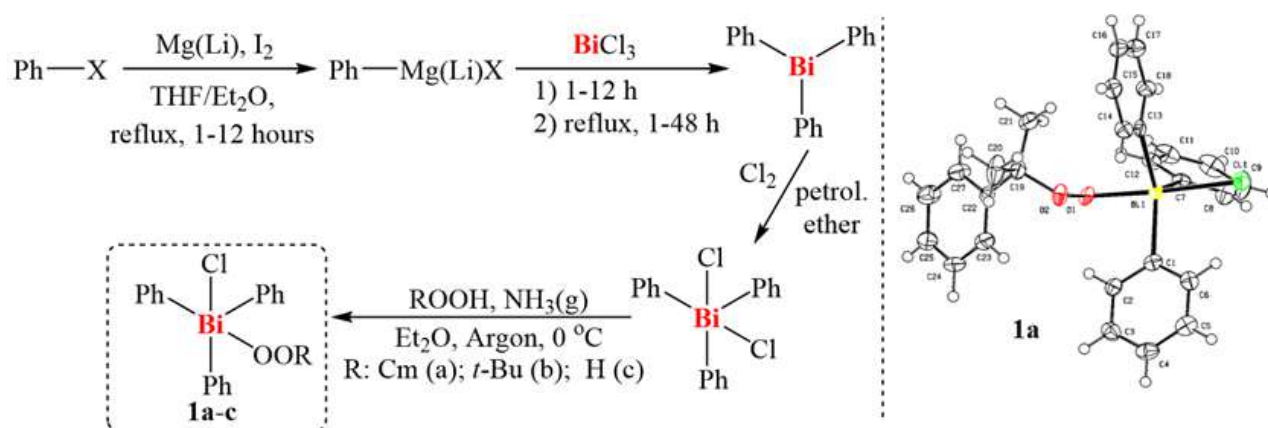


Рис. 1. Схема синтеза соединений **1a-c** и фрагмент кристаллической структуры **1a**.

Соединения **1a-c** охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, ИК- и Раман-спектроскопии, элементного и термического анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00426, <https://rscf.ru/project/22-13-00426/>

[1] Додонов В. А., Зиновьева Т.И. Окислительный метод получения соединений Sb (V) и Bi (V) / Металлоорганическая химия. – 1992. – Т.5, №6. – С.1265-1271.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНО-МОСТИКОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Макаревич Ю.Е.^{1,2}, Сосунов Е.А.^{1,2}, Якушев И.А.¹

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

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
jul.mcr@yandex.ru

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия с общей формулой $[Pd(OOCR)_4M]$ являются удобными предшественниками нанесенных гетерометаллических катализаторов [1]. Координационные возможности атома дополнительного металла в комплексах подобного вида позволяют задавать соотношение металлов для получения наносплавов или металл-оксидных систем с заданным их соотношением [2]. Пятиядерные карбоксилатно–мостиковые гетерометаллические комплексы палладия(II) с общей формулой $[[Pd(OOCR)_4M]_2(OOCR)_2Pd(py)_2]$. Ацетатно-мостиковые комплексы имеют крайне невысокую растворимость, но способны вступать в реакции замещения лигандов (рис.1), приводящие к полному замещению ацетатов на другие карбоксилаты, проявляющие окислительные свойства по отношению к реакционной среде (бензолу) в мягких условиях с получением 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-бензохинона (рис.2).

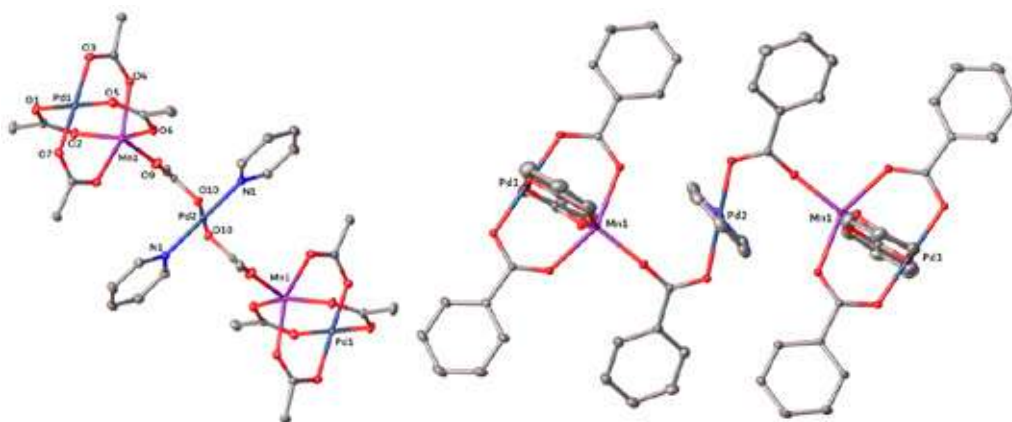


Рис. 1. Молекулярные структуры синтезированных пятиядерных комплексов

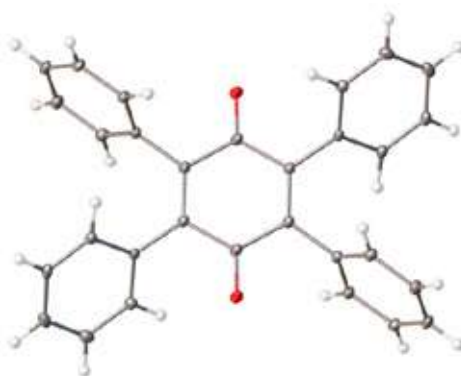


Рис. 2. Молекулярная структура выделенного 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-бензохинона

[1] Fernandez J.L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 357.

[2] Kozitsyna N.Y. et al. // *J. Inorg. Chim. Acta.*, 2006 – Vol. 359 – P. 2072–2086.

ВЛИЯНИЕ БЛИЖНЕГО КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА

Матвеева Д.С., Коморников В.А., Сорокина Н.И., Смирнова Е.С., Набатов Б.В., Волошин А.Э.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
matveeva.d@crys.ras.ru

Представленная работа направлена на изучение влияния координационного окружения атомов переходных металлов в кристаллических структурах на оптические спектры кристаллов. Эти исследования актуализированы потребностью гиперспектрометрии в высокоэффективных оптических фильтрах граничного диапазона УФ-А – видимый свет.

Исходным объектом исследования стал кристалл $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который был получен из водного раствора. Методом рентгеноструктурного анализа уточнена кристаллическая структура полученного образца. Структура кристалла состоит из октаэдров $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ и двух свободных молекул H_2O . Полученная модель структуры совпадает с результатами [1]. Для кристалла $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы пропускания в диапазоне 235-400 нм и вблизи $\lambda=750$ нм. В сравнении с ранее изученным кристаллом $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KCSH), чьи спектральные характеристики обусловлены наличием в его структуре октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [2], замена двух молекул H_2O на ионы Cl^- в ближнем координационном окружении Co^{2+} в кристалле $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к незначительному смещению полосы пропускания в сторону длинных волн.

Следующим объектом исследования стал кристалл $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно работе [3], структура данного кристалла состоит из октаэдров $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и отдельных катионов Rb^+ . Были исследованы фазовые равновесия в $\text{RbCl} - \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Выявлено 4 соединения, кристаллизующихся в данной системе: RbCl , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и двух двойных хлоридов рубидия-кобальта составов $\text{RbCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из водного раствора вырастили монокристалл $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, качество которого позволило уточнить структурные данные. В сравнении с существовавшими литературными данными выявлен ряд отличий, вплоть до различия числа формульных единиц. Координационный полиэдр ионов Co^{2+} октаэдр, образованный четырьмя ионами Cl^- и двумя молекулами воды, причем молекулы воды расположены друг относительно друга в транс-положении. Для кристалла $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается полоса пропускания от 270 до 500 нм и окно прозрачности вблизи $\lambda=680$ нм. Замена еще двух молекул H_2O на ионы Cl^- в ближнем координационном окружении Co^{2+} смещает полосу пропускания кристалла $\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в длинноволновую область относительно кристалла $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

[1] K. Waizumi, et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. P. 3426.

[2] Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. // Успехи химии. – 2016. – №85(6) – С. 586.

[3] Chr. Balarew, St. Tepavitcharova. // Monatsh. f. Chemie. – 2003. – №134 – P. 729.

МАГНЕТОСТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТА(II)

Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Ефимов Н.Н.², Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОХ РАН

²Лаборатория магнитных материалов ИОХ РАН

matyukhinaanya@gmail.com

Последнее десятилетие активно развивается область синтеза комплексов кобальта(II) ввиду широкого их применения в спинтронике и квантовой инженерии [1]. Магнитные свойства комплексов в большинстве случаев описываются классическим спиновым Гамильтонианом

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

где D – параметр аксиального расщепления в нулевом поле, определяющий величину анизотропии [2].

Преимущество ионов Co^{2+} заключается в наличии максимального магнитного момента среди 3d-металлов, а так же его способность проявлять сильную магнитную анизотропию в нулевом поле при значениях $D < 0$.

Была синтезирована серия моно- и полиядерных комплексов Co^{2+} с хелатирующими N-донорными лигандами и/или анионами замещенных малоновых кислот, где ионы металла имеют различную геометрию координационного окружения (рис. 1) и значительно различающиеся величины D [3,4].

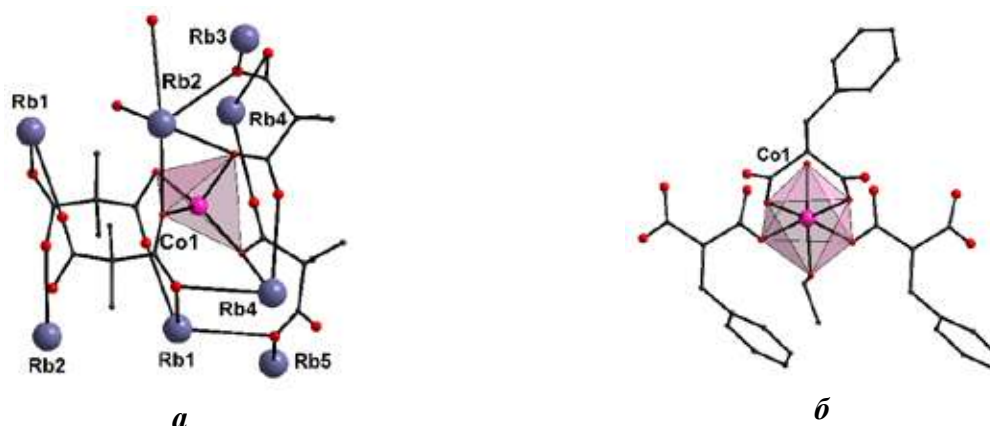


Рис. 1. Фрагменты комплексов $\{[\text{Co}_4\text{Rb}_8(\text{Me}_2\text{mal})_8(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (а) с тетраэдрическим окружением иона Co^{2+} ($D < 0$) и $[\text{Co}(\text{Bzmal})(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (б) с октаэдрическим ($D < 0$)

Ab initio расчеты электронного строения ионов Co^{2+} в полученных комплексах, подтвержденные экспериментальными данными, показали наличие зависимостей между структурой соединений и магнитными свойствами, что открывает возможности для дальнейшего направленного синтеза.

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

[1] J. Ferrando-Soria, E.M. Pineda, A. Chiesa et al. — Nat. Commun. 2016. 7, 11377;

[2] A.V. Palii, D.V. Korchagin, E.A. Yurieva et al. — Inorg. Chem. 2016. 55. 9696–9706;

[3] A.K. Matyukhina, E.N. Zorina-Tikhonova et al. — Molecules. 2022. 27. 6537–6551;

[4] E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matyukhina, I.V. Skabitsky. — Crystals. 2020. 10. 1130–1144.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БЛОКОВ ТИПА AuCu_3 И BaAl_4 : СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ ФОСФИДО-ПЛАТИНИДОВ $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{XP}_{4-\delta}$ (X=Al, Ti и Zn)

Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н.

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

Структурный дизайн новых соединений на основе заданных фрагментов является одной из актуальных задач современной неорганической химии. Так, данная работа посвящена разработке принципов конструирования и направленному синтезу новых соединений на основе интерметаллических фрагментов типа AuCu_3 . На сегодняшний день известно, что такие фрагменты могут выступать в качестве строительных блоков в упорядоченных тройных и четверных интерметаллических соединениях и производных от них, причём блоки типа AuCu_3 могут сочетаться с бинарными или тройными блоками с совершенно разнообразными типами структуры, как интерметаллическими, так и металл-неметаллическими. В данной работе был осуществлен направленный поиск соединений со структурой срастания блоков типа CaBe_2Ge_2 (производные от структуры BaAl_4) и AuCu_3 в системах Ca-Pt-X-P (X = Al, Ti, Zn), в результате чего было получено и структурно охарактеризовано три новых фосфидо-платинида: $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.00(4)}$, $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{TiP}_{3.24(4)}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{2.78(2)}$ [1].

Кристаллы соединений были выращены методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием свинца в качестве флюса. Усредненный состав кристаллов, рассчитанный по данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), качественно подтвердил образование фаз искомого состава. Проведенный рентгеноструктурный анализ на полученных монокристаллах (дифрактометр Bruker d8 quest, излучение MoK_α) показал, что все новые четверные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$) и являются новыми представителями структурного типа $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$.

Квантовохимические расчёты зонной структуры новых фаз проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW) и программы VASP. Для всех трёх соединений они предсказывают металлический тип проводимости и немагнитное состояние. Анализ связей, основанный на распределении плотности заряда, рассчитанной по схеме Бейдера, и топологии функции электронной локализации (ELF), демонстрирует комбинацию локализованных ковалентных и ионных взаимодействий в тройных фрагментах типа CaBe_2Ge_2 и сложную картину парных, многоцентровых и ионных взаимодействий во фрагментах типа AuCu_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 НННО_а)

[1] Makhaneva A.Y., Zakharova E.Y., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov, A.N. Dalton Trans. 2022. V. 51. № 48. P. 18583-18592.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛАНТАНОИДОВ (Eu, Gd, Yb) В РЕАКЦИЯХ С ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТАМИ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мишенина А.А.^{1,2}, Луценко И.А.², Кискин М.А.², Еременко И.Л.²

¹ Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Россия

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия
annamishenina@yandex.ru

В настоящее время координационные соединения лантаноидов с различными органическими кислотами привлекают всё большее внимание ученых благодаря своим уникальным координационным возможностям образовывать структуры различной размерности и нуклеарности. Помимо нетривиальных магнитных и оптических характеристик, которые приобретают комплексы с катионами лантаноидов, такие соединения могут проявлять люминесцентные свойства, которые используются при ранней диагностике воспалительных процессов, в том числе онкологических. Также использование в синтезе пентафторбензойной и лимонной кислот, за счет потенциальной биологической активности, представляет интерес дальнейшего использования комплексов в медицине.

В данной работе с использованием различных подходов к синтезу и дальнейшей кристаллизации полученных растворов, были получены координационные соединения, характеризующиеся различной организацией - полимерный $\{[\text{Gd}(\text{pfbenz})_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]\}_n \cdot n\text{MeOH}$ (рис. 1) и молекулярные строения $[\text{Eu}_2(\text{pfbenz})_6(\text{MeOH})_4]$ (рис. 2), $[\text{Yb}(\text{pfbenz})_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]_n \cdot n\text{MeOH}$.

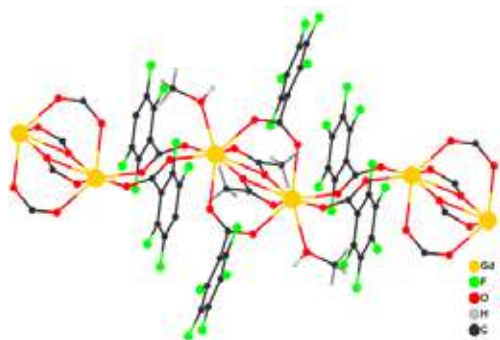


Рисунок 1 - Фрагмент 1D-полимерной цепи 1

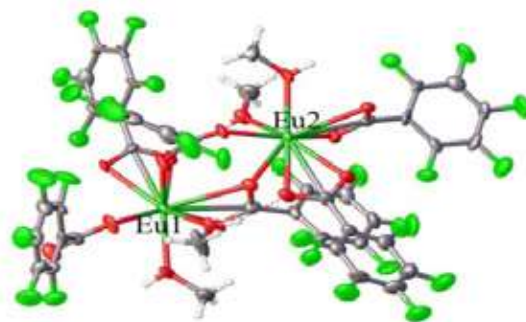


Рисунок 2 – Молекулярная структура 2

Полученные соединения были охарактеризованы элементным анализом, методом ИК-спектроскопии, строение установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), изучены спектры фотолюминесценции, термическое поведение определено методом синхронного термического анализа (СТА).

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Мозгова В.А., Бичан Н.Г.

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, РФ
mozgova.varvara@mail.ru*

Металлопорфирины/металлофталоцианины – это хромофоры, которые обладают донорными свойствами и используются в искусственных фотосинтетических системах. Поэтому исследования их спектральных характеристик в возбужденном состоянии актуальная задача при получении новых фотоактивных систем. В докладе представлены данные по исследованию сверхбыстрой динамики возбужденных состояний тетрапиррольных макроциклических комплексов кобальта(II) и донорно-акцепторных систем на их основе. Показано, что время разделения зарядов в замещенных фталоцианиновых комплексах кобальта(II) зависит от природы растворителя (толуол- 0.003 пс, тетрагидрофуран - 1.97 пс, дихлорбензол- 26.86 пс для (октакис-3,5-ди-трет-бутилфеноксифталоцианинато)кобальта(II)) и заместителей макроцикла. Рассмотрены особенности образования систем на основе кобальт(II)порфиринов и фуллера[60]пирролидинов, их спектров фотоиндуцированного поглощения. Особое внимание уделено образованию супрамолекулярных систем 5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфиринато) кобальта(II) (CoTTP) с незамещенным C_{60} и с 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллера[60]пирролидином (PuC_{60}). Как известно, кобальт(II)порфирины не обладают флуоресцентными свойствами, поэтому была изучена стационарная и время-разрешенная флуоресценция фуллеренов в донорно-акцепторных система с CoTTP. Тушение флуоресценции PuC_{60} и C_{60} при различных добавках CoTTP представлено на рисунке 1.

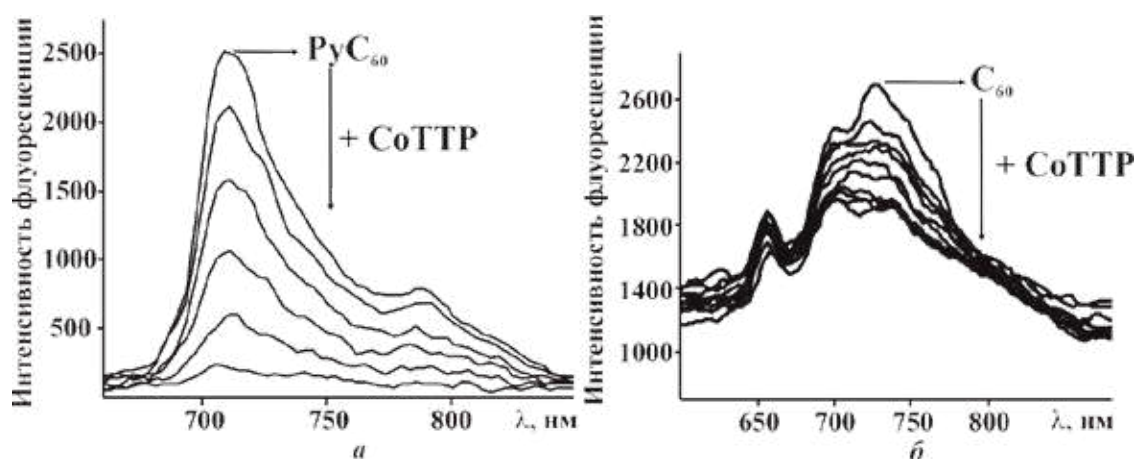


Рис. 1. Тушение флуоресценции при взаимодействии PuC_{60} (а) и C_{60} (б) с CoTTP.

Константы тушения флуоресценции (K_{sv}) оказались равными $(5.47 \pm 1.34) \times 10^4$ и $(5.66 \pm 0.45) \times 10^3$ моль/л для $(PuC_{60})_2CoTTP$ и $(C_{60})_2CoTTP$ соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090), на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

НОВЫЕ СЛОЖНОАНИОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ МАГНЕТИКИ

Мургазов А.Ф.,¹ Бердонос П.С.,^{2,3} Долгих В.А.²

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

²Химический факультет МГУ им. Ломоносова М.В.

³Университет науки и технологий МИСИС

alisher@inorg.chem.msu.ru

Интерес к сложноанионным халькогенитам (СХ) обусловлен комбинированием халькогенит анионов со стереохимически активными электронными парами и анионов с низкими координационными числами. В качестве последних нами выбраны галогенид и халькогенат анионы. Эти свойства СХ делают их достаточно удобным объектом для направленного синтеза соединений переходных металлов с низкоразмерной магнитной подрешеткой.

Среди известных халькогенит галогенидов можно выделить $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ и $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$. $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$ проявляет свойства мультиферроика, но из-за разночтений в определении пространственной группы не удавалось описать его тонкую магнитную структуру. Нами были синтезированы кристаллы $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_6$, на которых с помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа подтверждена группа $P2_1/n$. Разработана методика синтеза фазы $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_7$ и впервые охарактеризовано магнитное поведение этой фазы. Получено новое соединение состава $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$. Определена его структура и охарактеризовано магнитное поведение данной фазы.

При анализе известных халькогенит халькогенатов выделяется семейство фаз с общим составом $\text{Ln}_2(\text{Ch1}^{4+}\text{O}_3)_2(\text{Ch2}^{6+}\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ и $\text{Ch1}/\text{Ch2} = \text{S}, \text{Se}$), для которых нет однозначной картины в изменениях структуры при варьировании Ln , Ch1 и Ch2 . В некоторых случаях наблюдаются разупорядочение халькогенат аниона на две позиции. Нами получен ряд состава $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_{3-x}(\text{SeO}_4)_x\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Yb}$), где основной мотив структуры схож с $\text{Ln}_2(\text{Ch1O}_3)_2(\text{Ch2O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но со своим типом разупорядочений и суперпозицией селенат и селенит анионов. $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ таким же образом выделяется наличием разупорядочения, но уже селенитной группировки на две позиции. Нами получен $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)(\text{OH})_2$, показано, что в структуре нового соединения наблюдаются разупорядочение как селенитной так и селенатной групп.

Синтезированы аналоги минерала набокоита $\text{ACu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{X}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Магнитная подрешетка данного структурного типа представляет собой квадратную сетку кагомэ, в которой предполагается существование спиновой жидкости. Для всех соединений определена структура и для $\text{X} = \text{Cl}$ охарактеризованы магнитные свойства. Найдено новое соединение $\text{Cu}_3\text{TeO}_3(\text{SO}_4)_2$ для которого также определена структура и охарактеризованы магнитные свойства.

В результате работы получено более 20 новых соединений. Для большей части из них определена структура и охарактеризованы магнитные свойства. Выдвинута гипотеза об особенностях кристаллизации селенит селенатов в гидротермальных условиях, заключающейся в возникновении структур с разупорядочением селенитных и селенатных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-23-00205

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ГИДРОКСИЛАМИНОВЫЙ $\text{NH}_3^+\text{O}-\text{H}-\text{ONH}_3^+$ ФРАГМЕНТ

Навасардян М.А.

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

navasardyan@igic.ras.ru

Кристаллическая структура состоит из фрагмента $\text{NH}_3^+\text{O}-\text{H}-\text{ONH}_3^+$, катиона Na^+ и хлорид-аниона Cl^- . Катион натрия координирован четырьмя анионами хлора (в одной плоскости) и двумя гидроксил-аминовыми фрагментами посредством кислорода.

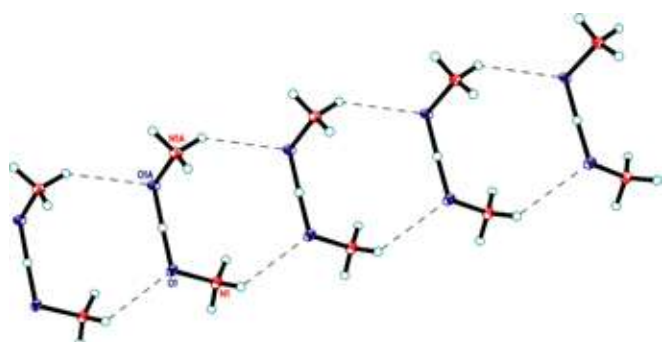


Рис. 1. Бесконечные Н-связанные цепи вдоль оси b , образованные шестичленными «островками». Для наглядности катионы Na^+ и анионы Cl^- , а также соответствующие взаимодействия на рисунке опущены. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Два фрагмента NH_3^+O связаны между собой атомом водорода, причем длина связи $\text{O}-\text{H}$ составляет 1.212 \AA , а угол $\text{O}-\text{H}-\text{O} = 178.8^\circ$. Два атома водорода азота образуют водородные связи с хлорид-анионами, длины которых соответственно равны 2.309 и 2.345 \AA , а углы 174.8 и 162.2° ; третий атом водорода вовлечен в бифуркатную водородную связь с хлорид-анионом и кислородом, соответствующие длины составляют 2.631 и 2.396 \AA , а углы 133.7 и 132.8° . Таким образом можно сказать, что фрагмент $\text{NH}_3^+\text{O}-\text{H}-\text{ONH}_3^+$ участвует в образовании 8 водородных связей, в двух из которых выступает в роли акцептора водорода (Н-связи типа $\text{NH}\dots\text{O}$) (Рис. 1).

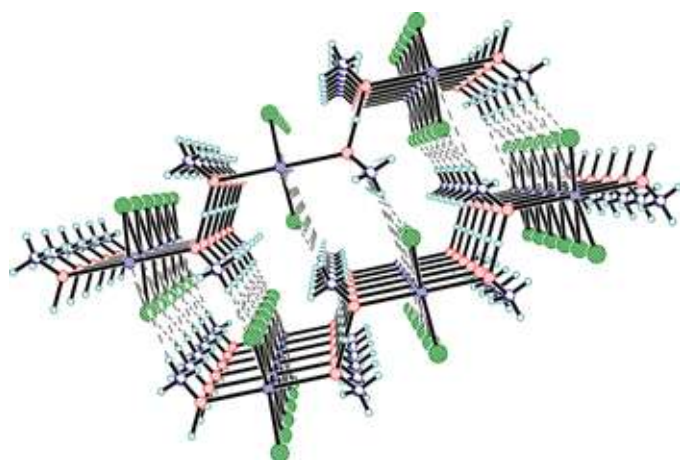


Рис. 2. Трехмерная водородно-связанная сеть в кристаллической структуре.

Посредством водородных связей фрагменты $\text{NH}_3^+\text{O}-\text{H}-\text{ONH}_3^+$ вместе хлорид-анионами и катионами натрия объединяются трехмерные Н-связанные сети (Рис. 2).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

Назаров Д.И., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

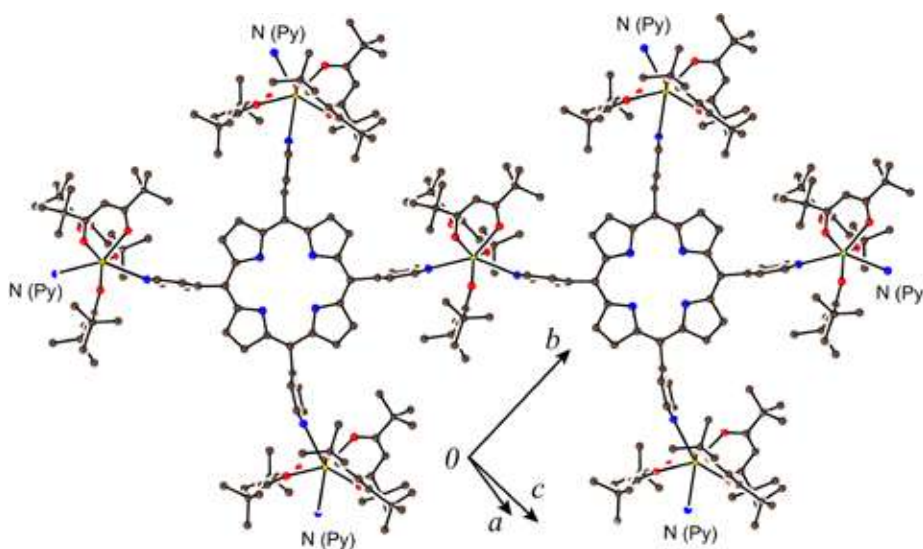
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка
 dima10031997@mail.ru

Благодаря уникальной электронной структуре порфирины используются в качестве красителей, катализаторов и перспективных материалов для электроники и солнечных элементов. Изучение их восстановления затруднено из-за их чувствительности к воздуху и высоких потенциалов восстановления ($E_{red} < -1.2$ В). Нами разработаны методы восстановления порфиринов и получения соединения в виде монокристаллов. Это позволило установить их кристаллические структуры, а так же исследовать магнитные и оптические свойства.

Восстановлением тетрафенилпорфиринов меди (II) антраценидом цезия была получена кристаллическая соль {криптант(Cs^+)}₂{ $Cu^{II}(TPP^4)$ }²⁻ (1). Двухэлектронное восстановление { $Cu^{II}(TPP^{2-})$ }⁰ происходит по макроциклу, что впервые позволило изучить структуру и свойства диамагнитных тетраанионов TPP^{4-} в твердом состоянии.

Восстановление тетрафенилпорфиринов никеля(II) и железа(II) с использованием Cs^+ (Антрацен⁻) сопровождается восстановлением центральных атомов металлов с образованием солей {криптант(Cs^+)} { $Ni^{II}(TPP^{2-})$ }⁻· $C_6H_5CH_3$ (2), (Bu^3MeP^+) { $Ni^{II}(TPP^{2-})$ }⁻· $C_6H_5CH_3$ (3) и (Bu_3MeP^+) { $Fe^{II}(TPP^{2-})$ }⁻· $C_6H_5CH_3$ (4). Для соединений с { $Ni^{II}(TPP^{2-})$ }⁻ установлена возможность переноса заряда с металла на дианионный макроцикл и образованием анионов { $Ni^{II}(TPP^{2-})$ }⁻ с высокоспиновым Ni^{II} ($S = 1$) и трианион-радикалами { $Ni^{II}(TPP^{3-})$ }⁻. Заселение этого возбужденного состояния приводит к увеличению магнитного момента соли 2 с щелью между уровнями 750 К.

Получен и исследован новый кристаллический гибридный органо-неорганический двумерный координационный полимер тетра(4-пиридил)порфирина и комплекса тербия: $Tb^{III}(TMHD)_3$.



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-13-00221).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-БОРАТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТ

Нелюбин А.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

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

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) являются наиболее распространёнными исходными соединениями для синтеза производных, обладающих биологической активностью и применяемых в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии опухолевых заболеваний.

В данной работе был предложен метод получения конъюгатов клозо-боратных анионов с различными производными аминокислот, такими как аминокислоты, их сложные эфиры, олигопептиды[1]. В ходе работы были подобраны и оптимизированы условия синтеза целевых соединений, а также разработаны подходы для получения их в водорастворимом виде для проведения биологических исследований.

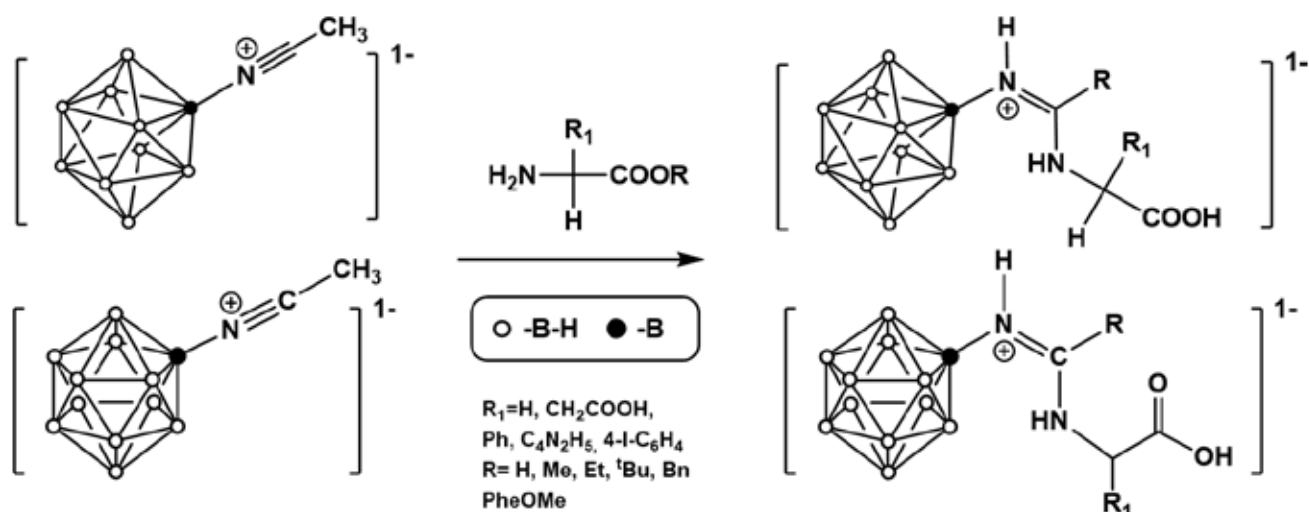


Рис. 1. Схема получения целевых продуктов.

Данные реакции характеризуются простотой синтетических операций, и высокими выходами. Для ряда полученных производных была изучена первичная биологическая активность методами МТТ и связывания с белками плазмы[2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 21-73-10292

[1] Nelyubin, Alexey V., et al. "Primary amine nucleophilic addition to nitrilium closo-dodecaborate $[B_{12}H_{11}NCCH_3]^-$: A simple and effective route to the new BNCT drug design." *International Journal of Molecular Sciences* 22.24 (2021): 13391.

[2] Vorobyeva M.A. et al. Tumor Cell-Specific 2'-Fluoro RNA Aptamer Conjugated with Closo-Dodecaborate as A Potential Agent for Boron Neutron Capture Therapy // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22, № 14. P. 7326.

ФТОРИРОВАНИЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

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

ИОНХ РАН им. Курнакова, Москва, РФ.
neumolotovn@gmail.com

Фторирование кластерных анионов бора является актуальной задачей, поскольку продукты фторирования могут быть использованы для изучения вещества с помощью позитрон-эмиссионной томографии [1], что особенно необходимо для такой важной области применения кластерных анионов бора, как БНЗТ-терапия [2]. Единственным описанным методом получения фтор-производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является реакция соли клозо-декаборатного аниона с F-TEDA (Selectfluor) с образованием смеси изомеров [3]. Поэтому целью настоящей работы было получение монофтор-производного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9F]^{2-}$, а так же изучение продуктов реакции амидиновых производных клозо-декаборатного аниона с F-TEDA.

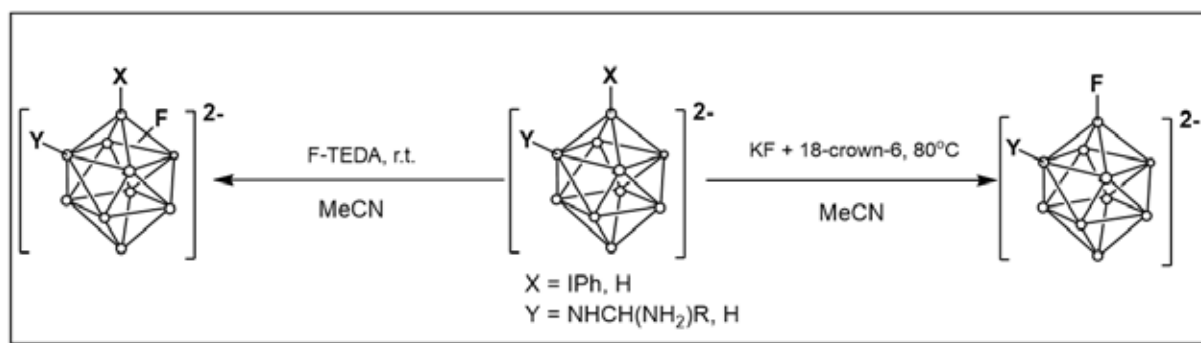


Рис. 1. Условия реакций фторирования аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

В настоящей работе установлены оптимальные условия реакции фторирования амидиновых производных клозо-декаборатного аниона по электрофильному и нуклеофильному механизмам. В качестве электрофильного фторирующего агента использовался F-TEDA, а нуклеофильного – комплекс KF/18-краун-6. Установлено, что фторирование F-TEDA в эквимольном соотношении протекает в мягких условиях за короткое время, однако приводит к образованию структурных изомеров и продукта замещения. Фторирование с помощью комплекса KF/18-краун-6 осуществляется путем замещения -IPh группы на атом фтора. Заранее синтезированные иодфенильные производные клозо-декаборатного аниона вводились в реакцию с комплексом KF/18-краун-6 с селективным образованием монофторпроизводного. Продукты были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии.

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

[1] Cherry, S. R. Fundamentals of Positron Emission Tomography and Applications in Preclinical Drug Development, The Journal of Clinical Pharmacology, V. 41, No. 5, 2001, pp. 482–91.

[2] Moss, R. L. Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT), Applied Radiation and Isotopes, vol. 88, 2–11, 2014.

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

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Новикова В.М.¹, Уварова М.А.², Луценко И. А.², Еременко И.Л.²

¹ МФТИ, г. Москва

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

Координационные соединения d-металлов с биологически активными лигандами являются актуальными объектами для исследований противомикробных, противораковых и других биологических свойств. Пятичленные гетероциклы, такие как тиофен, фуран, пиразол входят в состав многих противомикробных, противовирусных и противоопухолевых препаратов и могут усиливать биоактивность металлокомплексов. Также ранее было показано, что соединения эссенциальных металлов с анионами фуранкарбоновых кислот в сочетании с N-донорными лигандами способны проявлять высокую биологическую активность в отношении микобактериальных штаммов *Mycolicibacterium smegmatis* и *Mycobacterium tuberculosis*, а также в тестовой линии аденокарциномы яичника SKOV3, которая в значительной мере определяется выбором дополнительного N-донорного лиганда.

Целью данной работы является получение моноядерных комплексов 3-d металлов с анионами 3-фуранкарбоновой (HFur) и 2-тиофенкарбоновой (HTK) кислот и 3,5-диметилпиразолом, изучение их биологической активности и физико-химических свойств. В качестве комплексообразователей были выбраны эссенциальные металлы: Cu(II), Zn(II), Co(II) и Ni(II). В результате ионообменной реакции ацетатов металлов с HFur и HTK (1:2) в ацетонитриле с последующим добавлением бидентатного N-донорного лиганда 3,5-диметилпиразола (1:2) были получены моноядерные комплексы: $[Zn(fur)_2(Hdmpz)_2]$ (**1**), $[Cu(fur)_2(Hdmpz)_2]$ (**2**) (рис.1а), $[Cu(TK)_2(Hdmpz)_2]$ (**3**), $[Co(fur)_2(Hdmpz)_2]$ (**4**), $[Co(fur)_2(Hdmpz)_4]$ (**5**) (рис.1б), $[Co(TK)_2(Hdmpz)_2]$ (**6**), $[Ni(fur)_2(Hdmpz)_2]$ (**7**).

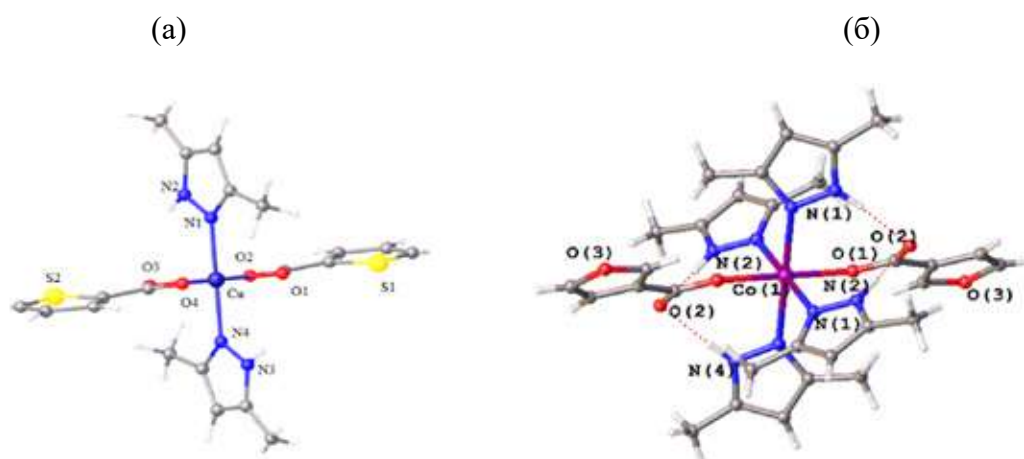


Рис. 1. Структура комплексов **2** (а) и **5** (б)

Исследование антибактериальной активности в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis* показало, что полученные соединения малоактивны по сравнению с веществами-сравнения изониазидом и рифампицином, а также по сравнению с аналогичными фуруатными комплексами Cu(II), Zn(II), Co(II) и Ni(II) с другими N-донорными лигандами - фенантролином и неocupроином.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 4f-МЕТАЛЛОВ (Dy(III), Er(III), Tb(III), Yb(III)) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Новикова В.А.^{1,2}, Зорина-Тихонова Е.Н.², Вологжанина А.В.³, Ерёмченко И.Л.^{2,3}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: veronikanovikova02@mail.ru

В век информационных технологий использование квантовых технологий становятся необходимо-стью для решения актуальных проблем. В случае хранения и записи информации, оптимизации работы с большими массивами и для ускорения вычислений интересными объектами для изучения являются фотоактивные материалы и материалы со свойствами молекулярных магнетиков. Одними из активно исследуемых соединений с такими свойствами являются координационные полимеры 4f-металлов.

В результате работы была получена серия гетерометаллических координационных полимеров 4f-металлов с анионами диметилмалоновой кислоты $[ZnM^{III}(H_2O)_4(Me_2Mal)_4]_n$, где $M^{III} = Er$ (1), Yb (2), Tb (3), Dy (4). Строение соединений было установлено с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Все соединения изоструктурны.

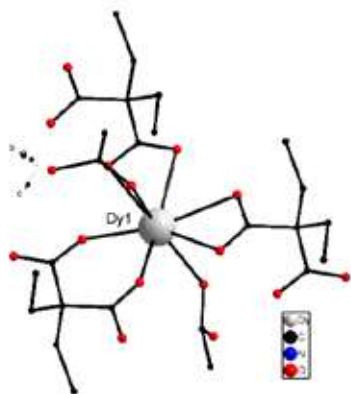


Рис. 1. Каркас соединения (6)

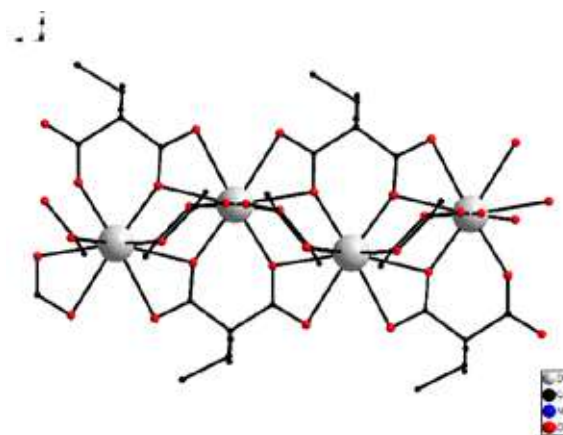


Рис. 2. Цепь соединения (6)

Использование дополнительных N-донорных лигандов привело к получению координационных соединений диспрозия(III) с анионами малоновой, диметилмалоновой и диэтилмалоновой кислот $(Hbpe)^+[Dy(H_2O)_4(Mal)_2] \cdot 2.25H_2O$ (5) $[\{Dy(OAc)(Et_2Mal)\} \cdot bpe]_n$ (6) (рис. 1-2) и $[Dy_2(H_2O)_2(OAc)_2(Me_2Mal)_2(bpe)]_n$ (7). В соединениях (5) и (6) N-донорный лиганд не координирован к атому металла. Для соединения 6 были изучены магнитные свойства.

АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ: ВОССТАНОВЛЕНИЕ VS ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ

Осипов Н.Г., Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия
nikita.mr.osipov@mail.ru*

В перспективных современных разработках и технологиях все больше применяются органические функциональные материалы, обладающие, помимо широкого спектра физических свойств, рядом неоспоримых преимуществ перед неорганическими материалами, таких как, экологичность и растворимость в органических растворителях.

При создании таких функциональных материалов, как оптические, оптоэлектронные, фотовольтаические и сенсорные устройства важными компонентами могут являться макрогетероциклические соединения и их металлокомплексы. Неспаренные электроны, появляющиеся при восстановлении или окислении макрогетероциклов, приводят к возникновению в этих соединениях магнитных или проводящих свойств.

В представленной работе мы сообщаем о получении свободного тетрапиразинопорфиразина, а также его аналогов с различными заместителями на периферии (октаметил-, октаэтил-, тетрафенантрен-). Полученные макрогетероциклы были восстановлены или депротонированы, что позволило растворить их в органических растворителях и затем выделить в виде монокристаллов. Впервые установлены кристаллические и молекулярные структуры (рис. 1) изучаемых соединений, а также исследованы их оптические и магнитные свойства.

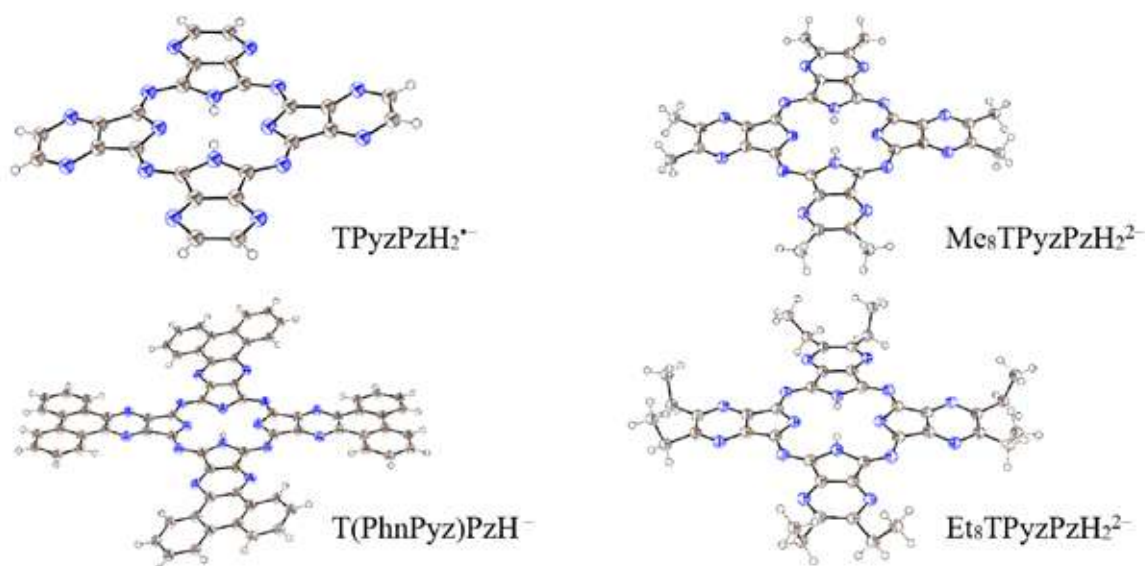


Рис. 1. Молекулярные структуры полученных анионных соединений замещенных тетрапиразинопорфиразинов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10207)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА Ln_3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$)

Пикулин И.С., Рюмин М.А

*Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН
pikulin.ivan.pelikan@gmail.com*

В последнее время повышенный интерес представляет разработка методов получения и исследование новых химически устойчивых, тугоплавких материалов для создания различных функциональных керамик, огнеупоров и термобарьерных покрытий, способных работать при высоких температурах. Одним из возможных кандидатов на эту роль являются параниобаты РЗЭ состава Ln_3NbO_7 , исследование которых является целью настоящей работы.

В работе получены индивидуальные фазы веществ состава Ln_3NbO_7 для $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$, а также смешанных ниобатов состава DyErYbNbO_7 (3Ln), $\text{Dy}_{0.75}\text{Ho}_{0.75}\text{Er}_{0.75}\text{Yb}_{0.75}\text{NbO}_7$ (4Ln-Ho), $\text{Dy}_{0.75}\text{Er}_{0.75}\text{Tm}_{0.75}\text{Yb}_{0.75}\text{NbO}_7$ (4Ln-Tm), $\text{Dy}_{0.6}\text{Ho}_{0.6}\text{Er}_{0.6}\text{Tm}_{0.6}\text{Yb}_{0.6}\text{NbO}_7$ (5Ln). Было показано, что параниобаты могут быть получены различными методами синтеза. В результате выбран оптимальный метод синтеза соединений состава Ln_3NbO_7 со структурой флюорита. Для смешанных по катиону параниобатов с помощью электронного микроскопа получены снимки поверхности и показано, что образуются пористые керамические образцы.

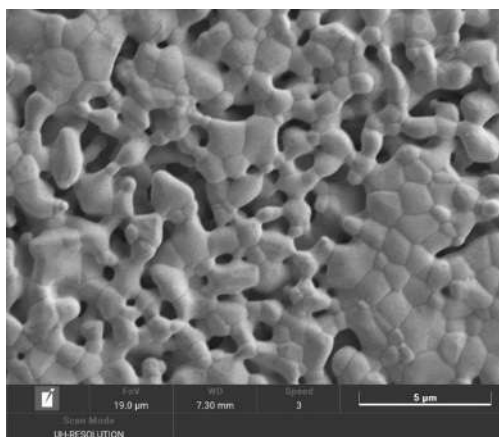


Рис. 1. Фотография поверхности образца 3Ln под электронным микроскопом.

Для соединений состава Ln_3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) со структурой типа флюорита рассчитаны кристаллографические параметры и показано их соответствие литературным данным [1, 2]. Исследовано взаимодействие полученных керамических образцов 3Ln и 4Ln-Ho с компонентами CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) при различных температурах. Определены температуры начала взаимодействия и состав получаемых фаз.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

[1] J. Zhu, X. Meng, J. Xu, P. Zhang, Z. Lou, M. J. Reece, F. Gao, Ultra-low thermal conductivity and enhanced mechanical properties of high-entropy rare earth niobates (RE_3NbO_7 , RE = Dy, Y, Ho, Er, Yb), Journal of the European Ceramic Society. 41 (2021) 1052-1057, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.070>

[2] K.P.F. Siqueira, J.C. Soares, E. Granado, E.M. Bittar, A.M. de Paula, R.L. Moreira, A. Dias, Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln_3NbO_7 (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis, Journal of Solid State Chemistry. 209 (2014) 63-68, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.015>

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И ЦИСТЕИНА И НАНОКОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В МАТРИЦЕ ПОЛИЛАКТИДА

Поцелеев В.В.,^{1,2} Трофимчук Е.С.,¹ Успенский С.А.²

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

² *ИСПМ РАН, Москва, Россия
pocelееv01@yandex.ru*

В настоящее время проводится много попыток применения безопасных для организма соединений различных металлов с порядковым номером $Z > 52$ (I, Gd, Au, Bi и др.) в фотон-захватной терапии. Золото оказывает более сильное радиационное усиление по сравнению с другими радиосенсибилизаторами, такими как йод или гадолиний, поэтому материал на основе золота для применения в ФЗТ будет более перспективным. Наночастицы золота довольно легко получить, их размер, форму и поверхность можно легко модифицировать, поэтому к ним сейчас прикован большой интерес. Однако они имеют свойство накапливаться в организме и с трудом из него выводиться. Поэтому важно перевести золото в растворимое состояние, в котором оно могло бы как выполнять свою функцию в ФЗТ, а потом удалиться из организма. В решении данной проблемы могут помочь соединения золота (+1), так как некоторые из них применяются в медицине, в частности для лечения ревматоидного артрита. Таким соединением может являться комплекс золота с природной аминокислотой цистеином [Au-Cys], который на данный момент слабо изучен и точный состав которого не известен.

Поскольку на усвоение частиц организмом сильно влияет их размер, то его очень важно знать точно, а также уметь его контролировать. Получать наноразмерные частицы возможно в пористых полимерных матрицах. Однако полученный материал должен быть нетоксичным и биорезорбируемым. Поэтому в качестве такого полимера может быть выбран полилактид (ПЛ). Также очень важной задачей является исследование кинетики выделения активной добавки, а именно соединения золота.

Цель данного этапа работы – исследование комплекса [Au-Cys], разработка подходов синтеза и инкапсуляции его в полилактидной матрице и исследование кинетики его выделения в раствор буфера с $pH=8,6$ при $37^\circ C$.

В работе исследовали возможность получения композитов на основе ПЛ и наночастиц золота. Синтез золота осуществляли по реакции восстановления тетрахлоороаурата(III) водорода $HAuCl_4$ цистеином в пористых пленках ПЛ, полученных по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [1].

В работе использовали пленки ПЛ толщиной 80-85 мкм. Предварительно осуществляли их кристаллизацию в среде этанола при $50^\circ C$ в течение 30 мин. При этом степень кристалличности ПЛ возросла до 40%, средний размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, составил порядка 16 нм. Для получения пористых матриц ПЛ одноосную деформацию кристаллических пленок осуществляли в среде этанола при комнатной температуре до степени деформации 80%. В этом случае возникала открыто-пористая структура с объемной пористостью 38 об.% и диаметром пор 10-20 нм. Реакцию получения комплекса [Au-Cys] в пористых пленках осуществляли методом противоточной диффузии. Полученные композиционные материалы были исследованы УФ-видимой спектрофотометрией, просвечивающей электронной микроскопией и др. Определены содержание, размер и характер распределения комплекса [Au-Cys], синтезированных в присутствии полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2022-0001

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОСПИНОВЫХ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка, Россия
Nikita.romanov796@mail.ru

Металлофталочианины (МРС) это макроциклические соединения, уже давно используемые в промышленности в качестве красителей. Однако, обладая рядом интересных для науки свойств, данные соединения все чаще интересуют исследователей в качестве компонентов для создания различных нанокремных объектов. Молекулярная структура МРС может быть модифицирована множеством способов, такими как замена атома металла в центре макроцикла и координация различных аксиальных лигандов (например, циано-групп) на этот атом металла. Подобные манипуляции позволяют настраивать свойства МРС, что может способствовать, например, получению комплексов с перспективными магнитными свойствами. В ходе данной работы нами были получены цианированные формы фталочианинов марганца(II) и железа(II), а также гексадекахлорфталочианина железа(II). На основе полученных цианированных макроциклов, за счет координации ацетилацетоната марганца(II), трис(циклопентадиенила) гадолиния(III) и неодима(III), был синтезирован ряд трехъядерных комплексов. Все соединения были исследованы методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также SQUID магнитометрии.

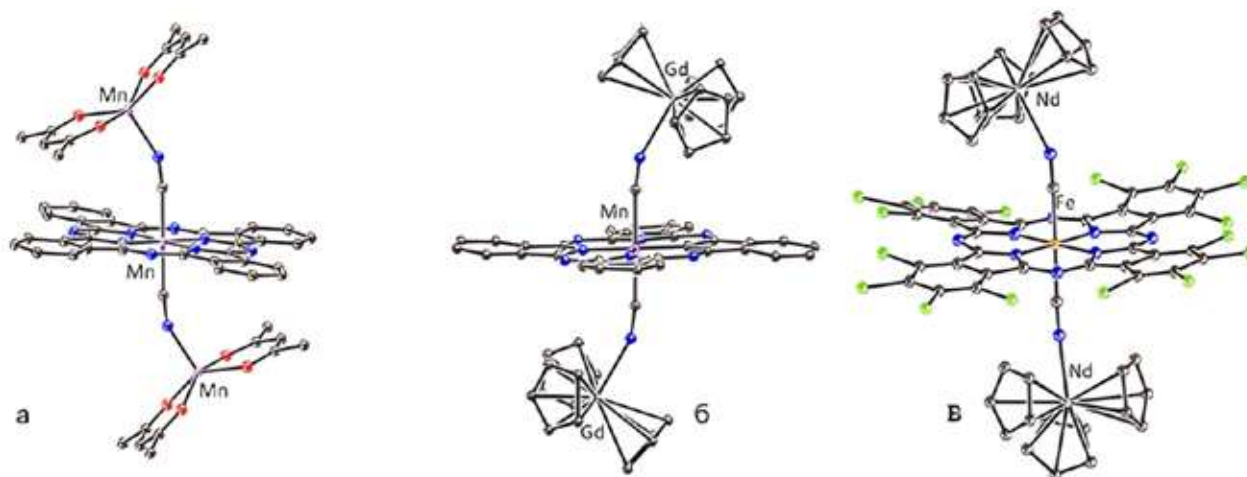


Рис.1. Молекулярная структура: (а) дианиона $\{Mn^{II}(CN)_2Pc \cdot (Mn^{II}(acac)_2)_2\}^{2-}$; (б) дианиона $\{Mn^{II}(CN)_2Pc \cdot (Cp_3Gd^{III})_2\}^{2-}$; (в) дианиона $\{Fe^{II}(CN)_2(PcCl_{16}) \cdot (Cp_3Nd^{III})_2\}^{2-}$.

Установлено, что комплекс $\{Cryptand(K^+)\}_2\{Mn^{II}(CN)_2Pc \cdot (Mn^{II}(acac)_2)_2\}^{2-} \cdot 5C_6H_4Cl_2$ переходит в высокоспиновое ($S=9/2$) состояние при пониженной температуре благодаря наличию в системе трех атомов марганца в различном спиновом состоянии ($S=5/2$ и $S=1/2$) и наличию антиферромагнитного взаимодействия между ними.

Получение и исследование комплексов на основе $Mn(II)Pc$ и $Fe(II)Pc$ было выполнено при поддержке проекта РФФ N 21-13-00221, получение и исследование комплексов на основе $Fe(II)PcCl_{16}$ было выполнено при поддержке проекта РФФ N 21-73-10207.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛООСТОВОМ $\{Co_2Li_2\}$ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ N-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ

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

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

Направленный дизайн молекулярных магнетиков является одним из актуальных направлений современной координационной и металлоорганической химии, благодаря возможности применения данных соединений в технологиях сверхплотной записи, хранения и сверхбыстрой обработки информации, квантовых вычислениях, спинтронике и магнитном охлаждении.

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы являются перспективными объектами для дизайна магнитных материалов. Направленная сборка гетерометаллических комплексов за счет использования мостиковых карбоксилатных лигандов и дополнительных N-донорных лигандов, блокирующих формирование координационных полимеров, является одним из наиболее удобных и часто используемых методов синтеза полиядерных соединений.

Гетерометаллические комплексы с металлоостовом $\{Co_2Li_2\}$ являются доступными и перспективными системами для создания мономолекулярных магнетиков т.к. диамагнитные катионы лития позволяют разносить парамагнитные катионы кобальта в пространстве, создавая эффект диамагнитного разбавления на молекулярном уровне, что может оказывать положительное влияние на эффективность соответствующих молекулярных магнетиков.

Были синтезированы тетраядерные гетерометаллические комплексы с металлоостовом $\{Co_2Li_2\}$ на основе анионов 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной, 3-цианобензойной и 4-цианобензойной кислот состава $[Co_2Li_2(bzo)_6(bpy)_2] \cdot MeCN$ и $[Co_2Li_2(3-cba)_6(quin)_2]$ и $[Co_2Li_2(4-cba)_6(quin)_2] \cdot 2MeCN$.

Была осуществлена серия двухстадийных синтезов, направленных на получение гетерометаллических комплексов с N-гетероциклическими карбенами состава $[Co_2Li_2(RCOO)_6(NHC)_2]$ ($RCOO = piv, bzo$; $NHC = IPr, ItBu$).

Несмотря на использование абсолютных растворителей и техники Шленка, в реакциях комплекса $[Co_2Li_2(piv)_6(py)_2]$ с IPr и ItBu были получены продукты состава $(HIPr)_2[Co_2Li_2(\mu^2-piv)_6(\kappa^1-piv)_2]$ и $(HItBu)_2[Co_2Li_2(\mu^2-piv)_6(\kappa^1-piv)_2]$, в которых на одну дианионную структурную единицу $[Co_2Li_2(piv)_8]^{2-}$ приходится два катиона $HIPr^+$ и $HItBu^+$ соответственно, образовавшихся в следствие протонирования молекул N-гетероциклического карбена. В то же время, действием N-гетероциклического карбена IPr на исходное соединение состава $[Co_2Li_2(bzo)_6(py)_2]$ удалось выделить целевой продукт $[Co_2Li_2(bzo)_6(IPr)_2]$.

В результате проведенных магнетохимических исследований установлено, что все полученные комплексы являются молекулярными магнетиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-13-00436-П).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА-КАЛЬЦИЯ С О-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

Самулионис А.С., Мельников С.Н., Николаевский С.А., Кискин М.А., Еременко И.Л.

*Лаборатория химии координационных и полиядерных соединений ИОНХ РАН
aleksandrasamulionis@gmail.com*

Развитие методов синтеза координационных соединений, сочетающих несколько типов металлов в одной молекуле, является актуальным направлением современной координационной химии. Такие комплексы, называемые гетерометаллическими, в последние три десятилетия активно исследуются специалистами в области фундаментальной химии.

Относительно малоисследованным классом объектов в химии гетерометаллических координационных соединений являются соединения 3d-металлов и кальция. Интерес к молекулярным комплексам, содержащим ионы Zn^{2+} и Ca^{2+} , преимущественно связан с их способностью выступать в качестве вторичных строительных блоков в синтезе гетерометаллических металл-органических координационных полимеров, обладающих ценными сорбционными свойствами.

В результате проведенных исследований разработаны методики синтеза гетерометаллических карбоксилатных координационных соединений с металлостовом $\{Zn_2Ca\}$. Получена систематическая серия координационных соединений общей формулы $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$ ($piv = (CH_3)_3CCOO$, $L = MeOH$, $EtOH$, $n-PrOH$, THF), а также координационный полимер $[Zn_2Ca(piv)_6]_n$. Строение всех соединений однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа. Для соединения $[Zn_2Ca(Piv)_6(EtOH)_2]$ обнаружен фазовый переход с широким температурным гистерезисом. Методом ИК спектроскопии показано, что выдерживание образцов соединений $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$ на воздухе при комнатной температуре приводит к декоординации молекул лигандов L и образованию полимера $[Zn_2Ca(piv)_6]_n$, при этом вымачивание образцов полимера в соответствующих спиртах приводит к повторному образованию комплексов $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТРОЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ СИСТЕМ R-Ru-In (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

Седелников Д.В.

*Лаборатория физико-химического анализа кафедры общей химии химического факультета МГУ
zeferuss@gmail.com*

Для систем R-T-In (R – редкоземельный элемент, T – переходный металл) характерно наличие большого числа тройных соединений особенно в области с высоким содержанием редкоземельных элементов. Взаимодействие индия с переходными и редкоземельными металлами имеет сложный характер из-за различной электронной конфигурации взаимодействующих компонентов, что обуславливает большое разнообразие соединений в таких системах [1]. Интерметаллические соединения, содержащие редкоземельные элементы, обладают широким диапазоном магнитных и электрофизических свойств необходимых для современной техники, вызванных поведением сильно коррелированных электронов. [2,3]

В работе получены серии интерметаллидов составов: R_2RuIn , $R_{26}(Ru_xIn_{1-x})_{17}$, R_6Ru_2In , $R_{21}Ru_{8.2}In_5$, $R_{11}Ru_4In_9$ и $R_{10}Ru_{1+x}In_{3-x}$ сплавлением навесок чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах при 600 °С с последующей закалкой в холодной воде. Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP, рентгенофазового анализа на дифрактометре STOE STADI P, рентгеноструктурного анализа по монокристаллу на дифрактометре Bruker – APEX-II CCD и дифференциального термического анализа на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT.

Кристаллические структуры были определены по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов с последующим уточнением по методу Ритвельда. Установлена взаимосвязь между строением синтезированных соединений. Полученные интерметаллиды построены на основе каркаса из атомов редкоземельных элементов, внутри которого находятся меньшие по размеру атомы рутения и индия. Атомы индия и рутения находятся внутри тетрагональных призм и антипризм, соединенных между собой общими гранями. Последовательность чередования призм и антипризм уникальна для каждой структуры. Для большинства полученных соединений определены температуры и характер плавления.

[1] Kalychak Y.M., Zaremba V.I., Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.-D. Rare Earth-transition Metal-indides, in Gschneider K.A., Pecharsky V.K., Bünzli J.-C. — Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. Elsevier. 2005.

[2] Pöttgen R., Janka O., Chevalier B. Cerium Intermetallics CeTX review III — Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2016.

[3] Benlagra A., Fritz L., Vojta M. Kondo lattices with inequivalent local moments: Competitive versus cooperative Kondo screening — Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИБЕНЗИЛГАЛОЛИЯ(III) В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ПРОТИВОИОНА

Семенов А.В.¹, Байков С.В.^{1,2}, Солдатова Н.А.², Постников П.С.², Гейль К.К.¹, Боярский В.П.¹

¹Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий,

Томский политехнический университет, Томск, Россия

artzemmen@gmail.com

Соединения поливалентного иода характеризуются наличием на положительно заряженном атоме иода двух областей с положительным потенциалом – σ -дырок, что позволяет образовывать галогенные связи одновременно с несколькими нуклеофилами. Hueber *et al.* показали [1], что образование супрамолекулярных циклов между дибензилиодолием и бидентатными нуклеофилами ведёт к стабилизации таких систем.

Реакцией $\text{Cu}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)$ с 1,2,4-оксадиазолятами натрия и источником дибензилгалолия нами был получен ряд комплексных солей, где анион $[\text{CuL}_2]^-$ ($\text{L} = 1,2,4$ -оксадиазолят) образует галогенные связи между атомом Y^+ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) и двумя экзоциклическими атомами кислорода лигандов (рис. 1). По данным квантово-химических расчетов полученная система стабилизирована именно за счёт нековалентного хелатирования атома галолия линейным комплекс-анионом $[\text{CuL}_2]^-$.

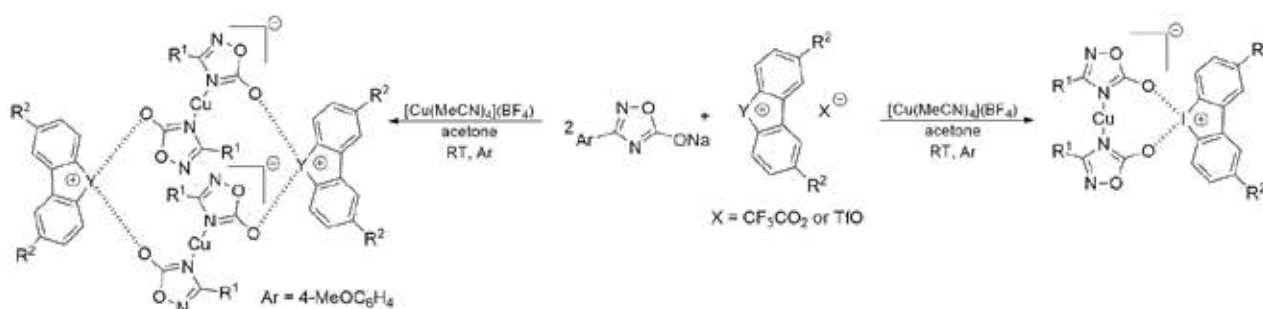


Рис. 1. Получение комплексов с галогенными связями в син- и анти-конформациях

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № РНФ 22-73-10031, и Министерства высшего образования и науки в рамках программы мегагрантов, грант № 2020-220-08-8827. Все физико-химические измерения проводились в Научном парке Санкт-Петербургского государственного университета (РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»).

[1] Heinen, F.; Engelage, E.; Cramer, C. J.; Huber, S. M. Hypervalent Iodine(III) Compounds as Biaxial Halogen Bond Donors. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 8633–8640.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $[Pt(OAc)_4M]$ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Сосунов Е.А.^{1,2}, Якушев И.А.¹ Ананьев И.В.¹

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

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
boulderax159@gmail.com

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы платины и палладия с различными дополнительными металлами являются перспективными соединениями в современной неорганической химии, ввиду возможности использования их в гомогенном катализе [1]. Например, было показано, что гетерометаллические карбоксилатные комплексы платины с редкоземельными металлами вида $Pt(OAc)_4M(NOAc)_4$, $M = Ca, Sr, Ba$ проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования [2].

Исследованы химические свойства этого класса соединений на примере реакций гетерометаллического комплекса платины $Pt(OAc)_4Ca(NOAc)_4$ с различными N- и O- донорными лигандами, где $L = 1,10$ фенантролин, 2,2'-бипиридин, пиридин, пивалиновая кислота. В случае бидентантных лигандов было обнаружена предпочтительная координация лиганда исключительно на атом кальция (рис. 1), без разрушения исходной структуры «китайского фонарика», что противоречит теории мягких и жестких кислот и оснований Пирсона, а в случае же легко вытесняющего ацетатные группы O- донорного лиганда, пивалиновой кислоты, не происходит замены ацетатных карбоксилатных мостиков исходной структуры на пивалиновые (рис. 2). Данные наблюдения могут объясняться повышенной прочностью связи Pt–O в исходном соединении, что подтверждается квантово-химическими расчетами.

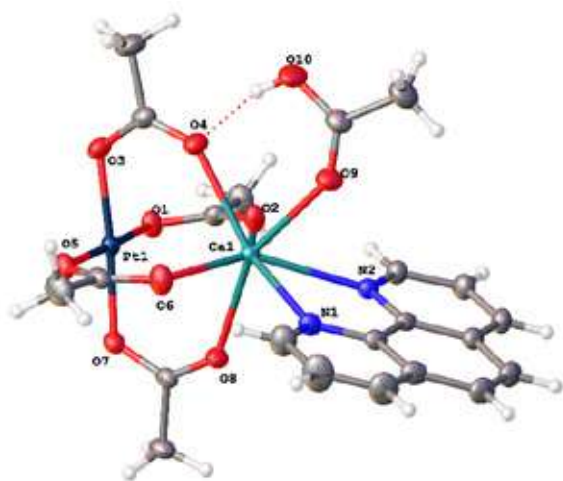


Рис. 1. Данные РСА для соединения $Pt(OAc)_4Ca(phen)(OAc)$

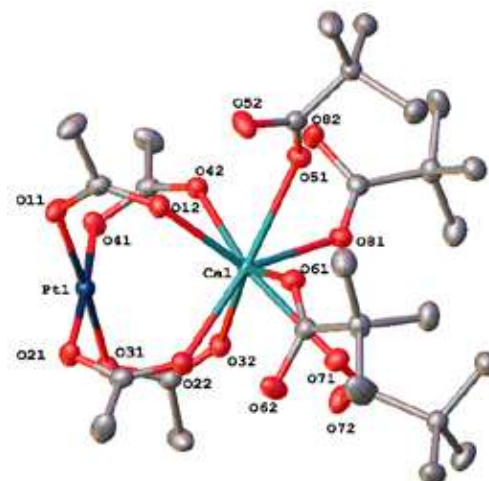


Рис. 2. Данные РСА для соединения $Pt(OPiv)_4Ca(NOAc)_4$

[1] Stolarov I. P. et al. // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57. – №. 18. – P. 1148211491.

[2] Stolarov I. P. et al. // Mendeleev Communications. – 2018. – V. 28. – №. 2. – P. 200201.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА КАРБОКСИФЕНОКСИЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА ЦИНКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

Тонкова С.С., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tonkova2000@mail.ru*

Металлофталоцианины благодаря своей термической стабильности, легкодоступности и экономичности крайне эффективны в использовании в качестве катализаторов. Наиболее перспективными в этой связи являются замещенные фталоцианинаты различного строения ввиду хорошей растворимости во многих органических средах. За счет введения различных центральных атомов металлов и заместителей открывается возможность получения как гомо- так и гетеро- полиядерных структур, за счет чего становится возможной тонкая селективная настройка свойств получаемого соединения исходя из заданных требований.

В настоящей работе был получен комплекс цинка с карбоксифенокси- замещением. Синтез фталоцианината проводили методом темплатного сплавления в отсутствие растворителя с использованием соответствующего замещенного фталонитрила и соли металла с молярным соотношением 4 : 1 (рис. 1) при температуре порядка 190–195 °С в течение 20–40 минут. Очистка проводилась при помощи многоступенчатой колоночной хроматографии.

Соединение было идентифицировано с использованием ИК и ЯМР спектроскопии. Для комплекса были изучены спектрально-люминесцентные свойства, определены агрегационные характеристики в различных растворителях, рассчитаны фотофизические параметры процессов флуоресценции.

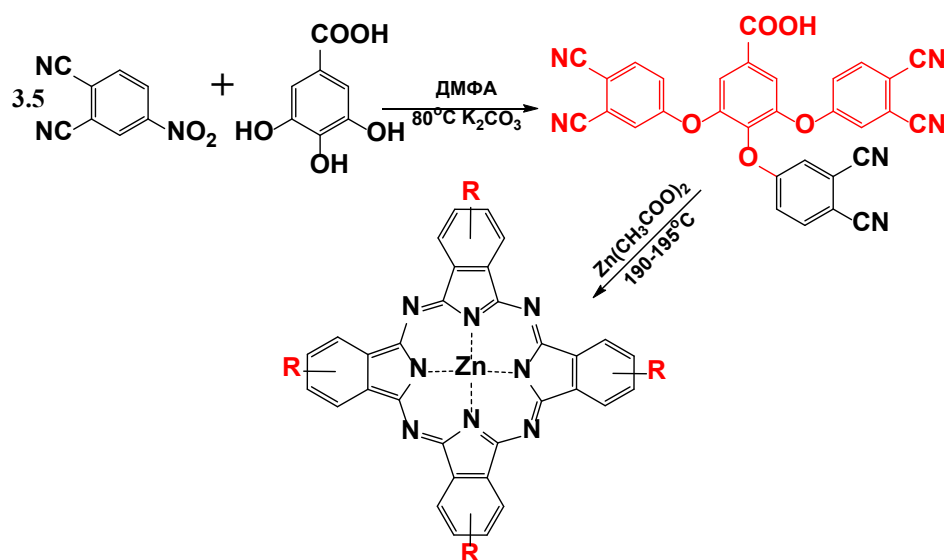


Рис. 1. Схема синтеза комплекса цинка с карбоксифенокси- замещением

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда, проект № 22-73-10158.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО АНАЛОГОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка
maksimfaraonov@yandex.ru*

Металлофталоцианины широко используются для получения фотоактивных и магнитных материалов. Одним из способов модификации структуры и свойств таких материалов является координация различных фрагментов на центральный атом металла-комплексобразователя. Таким методом могут быть получены комплексы с уникальным физико-химическими свойствами и даже синергизмом таких свойств.

В представленной работе нами разработаны методы синтеза координационных соединений фталоцианина олова (II) и родственных ему макроциклов с переходными металлами и кластерами за счет образования связи олово-металл. Получена большая серия координационных комплексов, исследованы их структура и свойства. Показано, что в зависимости от метода синтеза могут быть получены комплексы на основе нейтрального, анион-радикального или дианионного макроцикла. Наиболее интересными являются соединения, в которых спин сохраняется на макроцикле фталоцианина олова, который в этих случаях играет роль анионного парамагнитного лиганда и может принимать участие в магнитных взаимодействиях.

Особый интерес представляют формально нейтральные соединения, в которых наблюдается перенос заряда с переходного металла на макроцикл с образованием парамагнитного анион-радикального лиганда. В таких комплексах наблюдается плотная димерная или одномерная упаковка макроциклов, что приводит к сильным магнитным взаимодействиям в таких системах (обменное взаимодействие J до - 180 К).

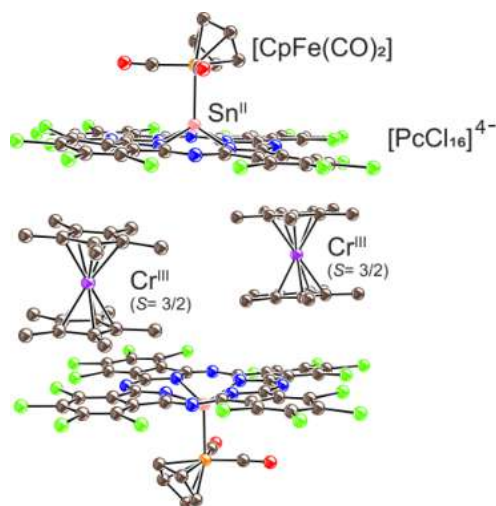


Рис. 1. Координационный фрагмент

Показано, что фталоцианин олова (II) и ряд других макроциклов могут быть использованы как парамагнитные лиганды для переходных металлов и кластеров. Такие соединения хорошо растворимы, что необычно для макрогетероциклов, имеют интенсивное поглощение в широком интервале и в них может наблюдаться сильный магнитный обмен между парамагнитными макроциклами. Разработанные методы могут быть использованы для направленного синтеза материалов с заданными свойствами. Представленные результаты имеют важное фундаментальное значение. Кроме того, исследования могут привести к новым материалам

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке
Российского научного фонда № 21-73-10207.*

ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ, КАК СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ФЛЮОРИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ МОЛИБДАТОВ РЗЭ ТИПА $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Чебышев К.А., Селикова Н.И., Пасечник Л.В.

Донецкий национальный университет, г. Донецк
Chebyshev.konst@mail.ru

Молибдаты редкоземельных элементов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с кубической флюоритоподобной структурой интенсивно изучаются, как люминофоры, катализаторы и ионные проводники. В окислительных условиях устойчивы только молибдаты празеодима и неодима данного состава, а стабилизация кубической структуры молибдатов других редкоземельных элементов достигается восстановлением части атомов молибдена до степени окисления +5. Также нами показано, что стабилизация кубической структуры возможна в системах $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) путем размещения в позициях РЗЭ лантана и меньшего по размеру лантаноида [1]. Кроме того, известны изоструктурные флюоритоподобные фазы, полученные замещением молибдена или РЗЭ на ионы с меньшим зарядом [2]. Однако стоит отметить, что описаны лишь отдельные составы, в которых замещен один атом РЗЭ или молибдена в формульной единице, например $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$, $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и т.д.

Общим фактором, определяющим устойчивость кубической флюоритоподобной структуры для молибдатов различных редкоземельных элементов, по-видимому, является уменьшение кислородной стехиометрии относительно полностью окисленного состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16,5}$ ($\delta = 0,5$). Мы предполагаем, что стабилизация флюоритоподобной структуры возможна в более широком интервале составов и не ограничена отдельными соединениями. В таком случае все описанные соединения типа $\text{MeLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Ln}_5\text{Mo}_2\text{MeO}_{16}$ можно представить как твердые растворы на основе восстановленных фаз состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\delta = 0$).

В данной работе методом рентгенофазового анализа исследовано замещение молибдена на ниобий в системе $\text{Sm}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$. Установлено, что в диапазоне температур 1100–1200°C незамещенный молибдат самария состава $\text{Sm}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ имеет моноклинную структуру, однако при введении ниобия в количестве $x \geq 0,25$ впервые получена серия фаз переменного состава с кубической флюоритоподобной структурой. Предположительно, природа заместителя не играет существенной роли, а необходимыми требованиями являются более низкий заряд и приблизительное соответствие размера и электроотрицательности замещающихся структурных единиц. Таким образом, для стабилизации кубической структуры возможными заместителями являются Cd, Pb, Ca, Sr, Ba в позиции РЗЭ и V, Nb, Ta в положение молибдена. Широкие возможности измерения концентрации и природы заместителя и РЗЭ позволят регулировать кристаллохимические параметры для оптимизации функциональных свойств.

[1] Бережная Т.С. Флюоритоподобные молибдаты в системе $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ / Т.С. Бережная, К.А. Чебышев, В.И. Барбашов, Э.В. Чайка // Физика и техника высоких давлений. – 2022. – Т. 32. – № 3. – С. 66-75.

[2] Faurie J.P. Étude des phases $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ et $\text{M}'\text{Ln}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ ($M = \text{Cd}$; $M' = \text{Ca}, \text{Sr}$) de structure dérivé de la fluorine par magnétochimie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge, et radiocristallographie. Hypothèse structurale pour la phase $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / J.P. Faurie, R. Kohlmuller // Rev. Chim. Miner. – 1971. – Vol. 8. – P. 241–276.

СЛОИСТЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ

FeAl_2Se_4 , MnAl_2S_4 , MnAl_2Se_4

**Черноухов И.В.^{1,2}, Верченко В.Ю.², Шевельков А.В.², Каниболоцкий А.В.², Богач А.В.³,
Чередниченко К.А.⁴**

¹Факультет наук о материалах МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

²Химический факультет МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Кафедра физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. Губкина, Москва, Россия
chernoukhovivan@yandex.ru

Слоистые соединения d -металлов могут быть интересны для изучения как с точки зрения возможного варьирования зонной структуры за счет изменения межслоевого пространства, так и в силу образования низкоразмерных магнетиков за счет сильной анизотропии магнитных обменных взаимодействий внутри блока и между слоями. С точки зрения образования слоистых соединений разумно использовать халькогениды S, Se, Te, так как между ними возникают необходимые ван-дер-ваальсовы связи, для сильных магнитных взаимодействий можно выбирать системы с большим числом незапаренных электронов, в частности, использовать катионы Fe^{+2} и Mn^{+2} . Из данных соображений выглядит перспективным изучение соединений с общей формулой $A\text{Al}_2B_4$ ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, B = \text{S}, \text{Se}$).

В данной работе были синтезированы слоистые халькогениды состава FeAl_2Se_4 , MnAl_2S_4 , MnAl_2Se_4 . Однородность состава и стехиометрия данных соединений была подтверждена методом рентгено-спектрального микроанализа в рамках сканирующей электронной микроскопии. Структура целевых соединений была уточнена по данным порошковой рентгеновской дифракции. Межблочные расстояния, полученные из данных рентгеновской дифракции и дифракции электронов в просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, хорошо согласуются. В качестве прототипа можно использовать известные структуры MgAl_2Se_4 или ZnIn_2S_4 , которые можно описать чередованием блоков двухзарядных и трехзарядных катионов, ограниченных слоями халькогена. Отличие прототипов заключается в наличии (отсутствии) центра инверсии. В данной работе было показано, что уточнение целевых соединений в центросимметричной пространственной группе $R-3m$ является более достоверным. Кроме того, были подобраны условия для получения монокристаллов соединения FeAl_2Se_4 методом химического транспорта через газовую фазу. Данные магнитной восприимчивости показали, что FeAl_2Se_4 демонстрирует свойства замороженного спинового стекла при температуре ниже 12К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-10019

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ МАРГАНЦА(II) И МЕДИ(II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И МОСТИКОВЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

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

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН, Москва, Россия

aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Активное развитие класса координационных полимеров переходных металлов связано с большим разнообразием свойств и областей применения получаемых соединений. Основными из них являются: разделение смесей, катализ, магнетизм, люминесценция и применение в качестве сенсоров [1-4].

Была синтезирована и структурно охарактеризована обширная серия координационных полимеров марганца(II) и меди (II) с анионами замещенных малоновых кислот различной природы (диметилмалоновая, дэтилмалоновая, циклобутан-1,1-дикарбоновая, бензилмалоновая и др.) с мостиковыми N-донорными лигандами разной протяженности (4,4'-дипиридин, 1,2-бис(4-пиридил)этан, 1,2-бис(4-пиридил)этилен) (рис. 1). Проведено исследование фотохимических и магнитных свойств полученных соединений.

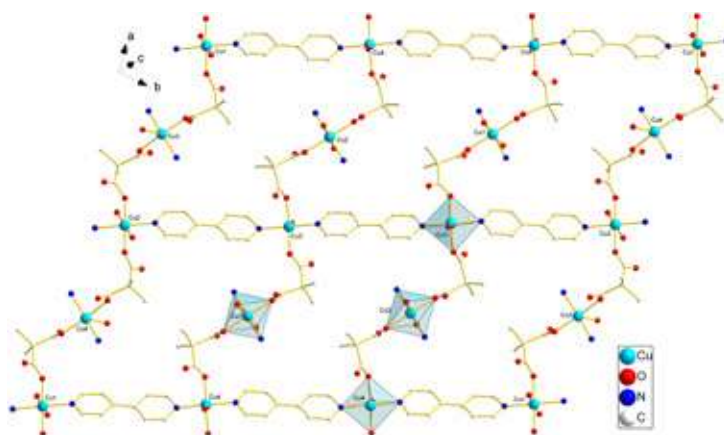


Рис. 1. Фрагмент структуры координационного полимера $\{[Cu_4(Me_2Mal)_4(bipy)_4(H_2O)_6] \cdot 2H_2O\}_n$, атомы водорода не показаны

[1] Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin, V.P. // Chemical Engineering Journal. 2023. Т. 453. С. 139642.

[2] Gu J., Wen M., Cai Y., Shi Z., Nesterov D.S., Kirillova M.V., Kirillov A.M. // Inorganic Chemistry. 2019. Т. 58. С. 5875-5885.

[3] Chen N., Li M.X., Yang P., He X., Shao M., Zhu S.R. // Crystal growth & design. 2013. Т. 13. С. 2650-2660.

[4] Yang D.D., Lu L.P., Zhu M.L. // Dalton Transactions. 2019. Т. 48. С. 10220-10234.

ЭФФЕКТ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ЛЕГИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ СМЕШАННЫХ ОРТОСИЛИКАТАХ ЛАНТАНА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Зыкин М.А., Васильев А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
timsha.359@mail.ru*

Смешанные силикаты редкоземельных элементов и щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соединения с кристаллической структурой апатита. При их легировании ионами d-элементов может происходить внедрение этих ионов в различные кристаллографические позиции. Особый интерес представляют соединения, в которых легирующие ионы локализируются в тригональных пустотах структуры апатита, поскольку данная кристаллографическая позиция характеризуется высокой анизотропией кристаллического поля [1]. Локализация парамагнитных ионов d-элементов в данных позициях позволяет получить ансамбли моноионных магнитов в неорганической матрице. Использование моноионных магнитов может помочь добиться значительного роста плотности записи информации на магнитных носителях. Кроме того, подобные объекты предлагаются как потенциальные элементы спинтроники и квантовых компьютеров [2]. В связи с этим исследование и установление основных тенденций внедрения ионов d-элементов в структуру апатитоподобных силикатов является актуальной задачей.

В качестве легирующей добавки в данной работе предложен кобальт, поскольку ранее удалось получить и описать моноионные магниты на основе легированных кобальтом фосфатных гидроксипатитов [2]. Для смешанных лантан-стронциевых и лантан-кальциевых ортосиликатов, допированных кобальтом, предложен следующий состав: $\text{La}_7(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{SiO}_4)_6(\text{Co}_x\text{OH}_{0.5-2x})_2$. Методом твердофазного синтеза на воздухе и в инертной атмосфере получено несколько серий силикатов с различным содержанием кобальта. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что основной фазой в полученных образцах является апатитоподобный смешанный ортосиликат. Методами магнетометрии в переменном магнитном поле показано, что полученные соединения проявляют медленную индуцированную полем релаксацию намагниченности с барьером перемагничивания около 60 см^{-1} . Таким образом, была расширена элементная база соединений, способных служить неорганической матрицей для моноионных магнитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00238.

[1] Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Olga R. Gazizova, and Yury D. Tretyakov. Introduction of Copper Ions in the Hexagonal Channels of the Apatite Type La–Sr and La–Ca Silicates // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009), 2072–2076.

[2] Pavel E. Kazin, Mikhail A. Zykin, Lev A. Trusov, Artem A. Eliseev, Oxana V. Magdysyuk, Robert E. Dinnebier, Reinhard K. Kremer, Claudia Felser and Martin Jansen. A Co-based single-molecule magnet confined in a barium phosphate apatite matrix with a high energy barrier for magnetization relaxation // *Chem. Commun.*, 53 (2017), 5416-5419.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ БИЯДЕРНЫХ BODIPY КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Шерудилло А.С.^{1,2}, Антина Л.А.², Калягин А.А.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
artsherudillo@gmail.com

Благодаря своим уникальным спектрально-люминесцентным свойствам биядерные люминофоры семейства бор(III)дипиррометенатов – *bis*(BODIPY) оказались перспективными красителями для разработки новых биосенсоров и маркеров, а также фотосенсибилизаторов. Димерные BODIPY красители за счет своих структурных особенностей отличаются от мономерных аналогов рядом привлекательных спектральных характеристик: более высокими коэффициентами экстинкции, смещением спектров поглощения и испускания в красную область спектра, высокой чувствительностью флуоресцентных характеристик к природе среды. В связи с этим, они представляются весьма перспективными для применения в оптике, электронике, а также в биомедицине в качестве эффективных фотосенсибилизаторов, сенсоров полярности среды и биомаркеров. Для прогнозирования возможностей практического применения в различных областях необходимы четкие представления об особенностях молекулярной агрегации *bis*(BODIPY) как высоко гидрофобных и склонных к π-стекинговым взаимодействиям соединений.

Нами проведен сравнительный анализ спектральных характеристик CHR-*bis*(BODIPY) люминофоров с разными по природе и размерам заместителями (R) в центральном спейсере (рис. 1) в органических растворителях различной полярности и особенностей их агрегационного поведения в смесях тетрагидрофуран-вода.

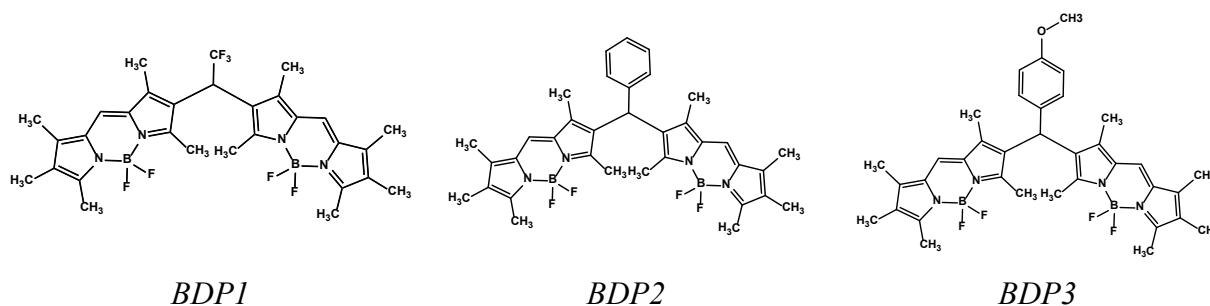


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых комплексов *bis*(BODIPY)

Результаты свидетельствуют о сильной зависимости флуоресцентных характеристик от природы среды, а также о специфике агрегированного поведения люминофоров в зависимости от природы R. Так агрегация BDP1 и BDP2 начиналась при объемной доле воды в смеси >70% и приводила к образованию смеси агрегатов Н- и J-типа. BDP3 с эфирным остатком в *мезо*-спейсере при увеличении содержания воды в смеси с ТГФ формирует преимущественно агрегаты J-типа, что вызывает уширение и смещение в красную область интенсивной полосы в спектрах поглощения.

УСТАНОВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СИНТЕЗА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Ni-Al

Шибаета В.Д.

ИХР РАН, Иваново, Россия

vds@isc-ras.ru

В последние годы вырос интерес к анионным глинам, так называемым слоистым двойным гидроксидом (СДГ). Это связано с их различным применением, например, в качестве адсорбентов, катализаторов, сенсоров, антимикробных материалов и носителей для доставки лекарств, диэлектрических материалов.

Методы синтеза наноструктур играют основную роль в характеристиках получаемых материалов. Для синтеза СДГ используют различные методы: соосаждение, золь-гель, гидротермальный, ионообменный, механоактивация, лазерная абляция в воде, низкотемпературная плазма. Традиционные методы синтеза очень чувствительны к условиям синтеза (составу, кислотности и температуре раствора, соотношению M^{2+}/M^{3+}). Кроме того, остается вопрос о чистоте получаемых структур. Теоретически анионы солей-предшественников включаются в виде межслоевого аниона при создании слоистых структур. Однако, на практике это не всегда так, и синтезированные структуры необходимо промывать.

Преимущество использования лазерной абляции или плазмы в жидкости состоит в том, что синтез происходит в плазме. Образовавшиеся частицы, покидая зону плазмы, попадают в холодный раствор. При этом частицы охлаждаются от температуры синтеза (температуры в зоне плазмы) до температуры раствора с очень высокой скоростью. И эта скорость превышает скорость упрочнения в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В работе представлен новый безреагентный метод получения структур СДГ на основе подводной плазмы. Преимуществом предлагаемого способа является его одностадийность. Установлено, что образцы, полученные с использованием плазмы, обладают высокой кристалличностью и большей удельной поверхностью по сравнению со структурой, полученной методом соосаждения. В настоящей работе проведено сравнение свойств и характеристик слоистых двойных гидроксидов Ni-Al, полученных плазмохимическим и химическими (соосаждение и гидротермальный) методами. Изучена также возможность использования полученных структур в качестве диэлектрических материалов.

Использование подводной плазмы позволяет ускорить процесс синтеза без использования химических реагентов. В случае растворных методов лимитирующей стадией является диффузия. Несмотря на эти преимущества, у нового метода есть и недостатки. Анализ физико-химических свойств показал, что синтезированные подводной плазмой СДГ имеют примеси, которые позволяют рассматривать полученную структуру как перспективный материал для конденсаторов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА

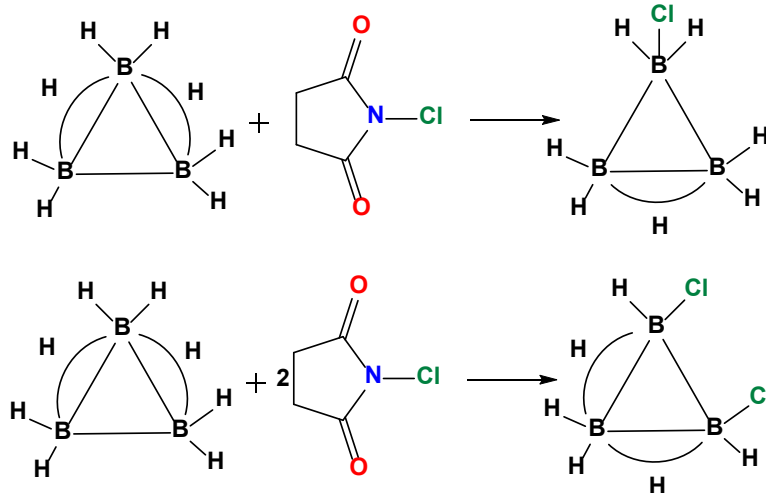
Шуляк А.Т.¹, Посыпайко Е.Е.², Лукошкова А.А.³, Селиванов Н.А.², Голубьев А.В.²,
Быков А.Ю.², Жижин К.Ю.², Кузнецов Н.Т.².

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
лаборатория химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, ВХК РАН, Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий, Москва, Россия
at.shulyak@yandex.ru

Замещенные производные октагидротриборатного аниона являются уникальным объектом для изучения. Их можно рассматривать в качестве потенциальных химических аккумуляторов водорода [1]. Современным способом получения замещенных производных является непосредственное взаимодействие октагидротрибората с нуклеофилами. Ввиду того, что анион обладает ароматической структурой, он способен вступать в реакции замещения гидридного водорода в присутствии кислот Льюиса. Тем не менее, вопрос получения замещенных производных все еще является актуальным, так как природа нуклеофила и кислоты Льюиса оказывают существенное влияние на выход продукта. Так, взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с избытком некоторых нуклеофилов, например, тетрагидротиофеном, приводит к разложению борного остова. В ходе данной работы получены замещенные производные с S, O, N –нуклеофилами (тетрагидрофуран, диоксан, тетрагидротиофен, темраметилтиомочевина, дифенилтиомочевина, диметилтиоформамид, диэтиламин, триэтиламин, а также разработан новый способ получения хлоро- и дихлоро-замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$.



Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХХ РАН

[1] C. Yoon, P. Caroll and L. Sneddon, *J.am.Chem.Soc.*, **2009**, *131*, 855-864

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОАЛЮМИНАТА ИТТРИЯ

Ягодина А.Ю.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Yagodina.13@mail.ru

Активированные ионами редкоземельных элементов алюминаты иттрия являются перспективными оптическими материалами различного назначения. По данным фазовой диаграммы [1], в системе $Y_2O_3 - Al_2O_3$ установлено наличие трех соединений составов $Y_4Al_2O_9$ (YAM), $YAlO_3$ (YAP) и $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). YAM и YAG являются стабильными, а YAP – метастабильным. Ортоалюминат иттрия со структурой перовскита обладает высокой химической, механической и термической стабильностью, а также имеет структурные характеристики необходимые для матрицы кристаллофосфоров, поэтому задача получения монофазного алюмината YAP со структурой перовскита является актуальной.

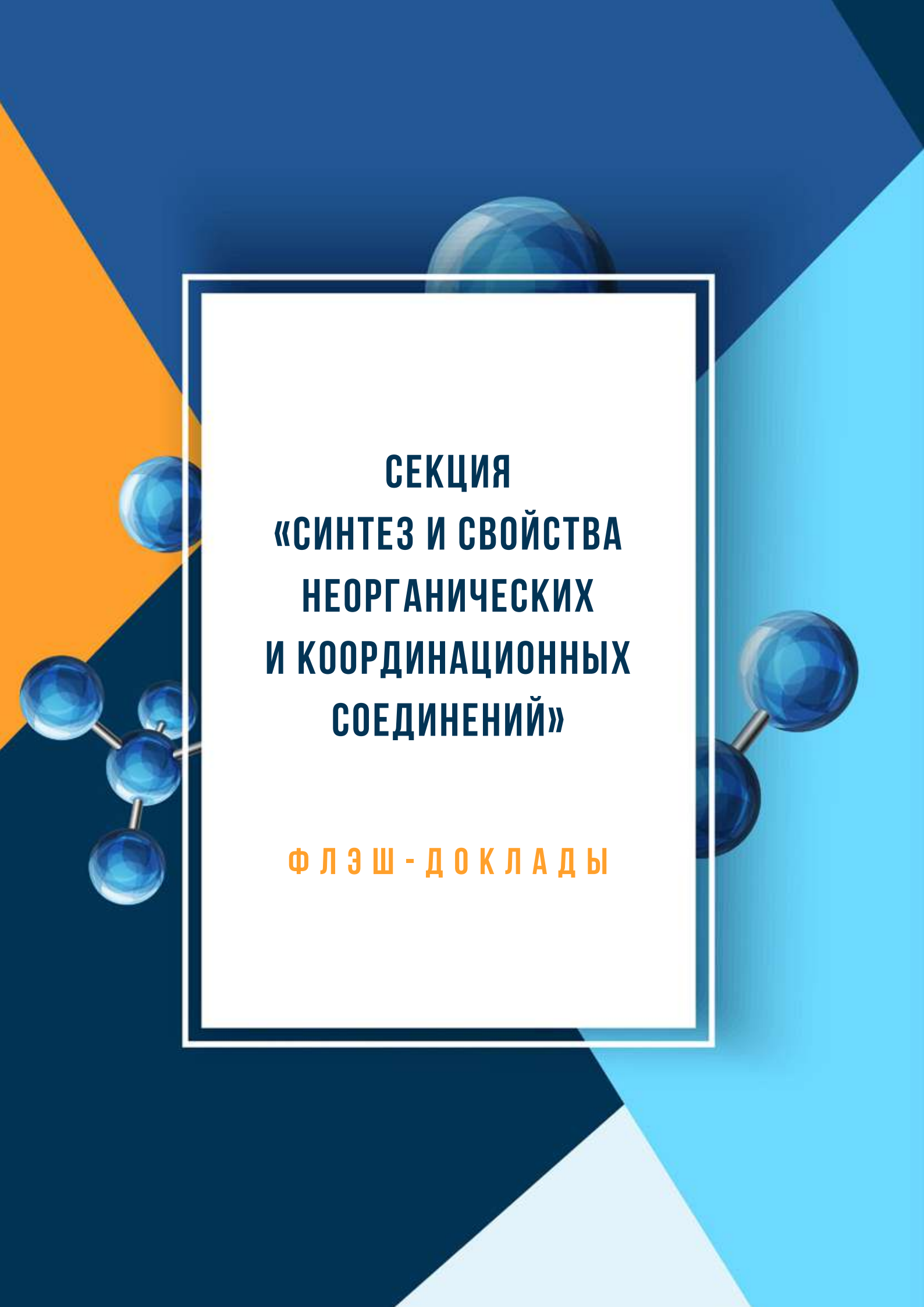
В работе исследованы процессы фазообразования и формирования структуры ортоалюмината иттрия, синтезированного нитрат-цитратным методом. По данным термического и рентгенофазового анализа с уточнением структуры по методу Ритвельда, показано, что синтез ортоалюмината иттрия протекает через стадии образования оксокарбоната иттрия–алюминия ($Y_3Al_3O_8CO_3$) с последующим разложением его до YAM и YAG, в результате взаимодействия которых формируется YAP. Образец, полученный при прокаливании при температуре 1300 °С в течение 7 часов, содержит максимальное количество фазы YAP равное 83 % (масс.).

Получены люминофоры состава $Y_{1-x}Eu_xAlO_3$ ($x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$). Показано, что внедрение в структуру ортоалюмината иттрия большего по размеру иона европия (III) ($r(Eu^{3+}) = 1,087 \text{ \AA}$, $r(Y^{3+}) = 1,040 \text{ \AA}$) приводит к стабилизации структуры перовскита. В образцах, легированных ионами трехвалентного европия, количество YAP постоянно увеличивается и достигает 96 % (масс.) при содержании Eu^{3+} равного 10 % (мол.). Спектр люминесценции всех кристаллофосфоров содержит пять групп полос излучения в интервале от 550 до 700 нм, которые соответствуют ${}^5D_0 - {}^7F_j$ переходам иона Eu^{3+} [2] и находятся в красной области видимого спектра. Концентрационного тушения в данном диапазоне мольного содержания ионов европия (III) не наблюдается.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

[1] Михайлов Г.Г., Макровец Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Диаграммы состояния оксидных систем с Y_2O_3 // Вестник ЮУрГУ. 2014. № 4. С. 5–10.

[2] Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия : дис. канд. физ.-мат. наук / И.Е. Колесников. – Санкт-Петербург, 2015. – 134 с.



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

Ф Л Э Ш - Д О К Л А Д Ы

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ Co(II) с N,N'-ДИОКСИДНЫМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

Абашеева К.Д.^{1,2}, Демаков П.А.¹

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

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

k.abasheeva@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это соединения, состоящие из кластеров или ионов металлов, соединенных органическими мостиковыми лигандами. Соединения данного класса имеют регулярную кристаллическую структуру, могут обладать высокой пористостью и большой площадью поверхности, что открывает перспективы использования МОКП в катализе, сорбции и селективном разделении газов, а также для создания чувствительных сенсоров и магнитных материалов.

В данной работе описаны четыре новых МОКП кобальта(II), синтезированных в растворителе DMF (DMF = N,N-диметилформамид) при варьировании условий: $[Co_3(odabco)_2(OAc)_6]$ (1, OAc⁻ = ацетат), $[Co(H_2O)_2(HCOO)_2] \cdot odabco$ (2), $[Co_2(odabco)_5(H_2O)(NO_3)](NO_3)_3 \cdot 3,65H_2O$ (3) и $[Co_2(DMF)_2(odabco)_4](NO_3)_4 \cdot H_2O$ (4). В качестве лиганда в полученных соединениях выступает N,N'-диоксид диазабицикло[2.2.2]октана (odabco) – представитель редкого вида электронейтральных (O,O)-донорных лигандов. Торсионная динамика лиганда приводит к большому разнообразию структур, полученных в близких условиях.

По данным РСА, координационный полимер 1 содержит одномерные цепи, построенные на основе двух типов чередующихся металлоблоков. Полимер 2 имеет слоистую нейтральную координационную решетку, связывающую odabco водородными связями. Соединения 3 и 4 содержат трехмерный пористый катионный каркас с системами пересекающихся каналов, образованными мостиковым лигандом odabco. Полимеры 1, 2 и 3 охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и ТГА, а их фазовая чистота подтверждена методом РФА. Исследованы магнитные свойства 1 – 4 в диапазоне температур от 2 до 300 К. Для 1, содержащего биядерные блоки вида «китайский фонарик», при T < 70 К наблюдается антиферромагнитное упорядочение близкорасположенных спинов внутри этих блоков.

Для соединения 3, содержащего положительно заряженный трехмерный каркас, был исследован анионный обмен внутри пор. Показано, что 3 адсорбирует из раствора иодид-анионы, замещающие гостевые нитраты в полостях. При концентрации иодида 0.1 М степень замещения составляет до 74%. Строение аддукта $[Co_2(H_2O)(NO_3)(odabco)_5]I_2(NO_3) \cdot 1.85H_2O$ успешно установлено методом РСА. Установлено, что включение иодид-анионов в полости катионного каркаса 3 стабилизирует аддукт, что может быть использовано для эффективной адсорбции радиоактивных изотопов ¹²⁹I⁻ из растворов и их хранения в связанном виде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-20179, и правительства Новосибирской области, соглашение № p-22.

[1] L. Chen, Q. Ji, X. Wang, Q. Pan, X. Cao, G. Xu, *CrystEngComm*, 2017, 19(39), 5907

СИНТЕЗ ТЕТРА-4-ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА И ЦИНКА

Алексеева А.Ю.

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Россия
unumtres@gmail.com*

Фталоцианины представляют большой интерес в различных научных и технологических областях. Присущие им уникальные свойства обуславливают их применение в таких сферах, как химические сенсоры, жидкие кристаллы, полупроводники, нелинейная оптика, фотодинамическая терапия (ФДТ) и многих других. Известно, что свойства производных фталоцианина можно регулировать изменением центрального атома металла, изменением размера π -сопряженной системы, чередованием типа, количества и положений заместителей. Особый интерес вызывают фенилтио-замещенные фталоцианины, так как они поглощают на более длинных волнах (>700 нм). Кроме того, введение фенилтио-групп может значительно улучшить растворимость фталоцианина в неполярных растворителях.

В настоящей работе описывается синтез тетра-4-фенилсульфанилфталоцианината цинка и кобальта (рис.1).

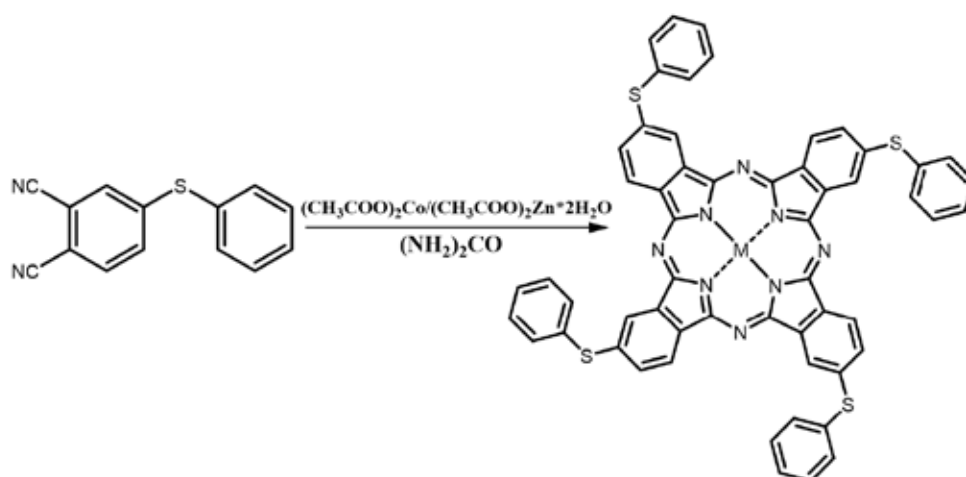


Рис.1. Схема синтеза тетра-4-фенилсульфанилфталоцианината кобальта и цинка

В ходе научной работы был проведен синтез 4-фенилсульфанилфталоцианина и тетра-4-фенилсульфанилфталоцианината кобальта и цинка. Для исследуемых соединений были получены ИК-спектры, ^1H ЯМР-спектры, масс-спектры и электронные спектры поглощения. Кроме того, для синтезированных фталоцианинов определены коэффициенты экстинкции в различных растворителях и проведена серия разбавлений в хлороформе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №17-73-20017.

КАРКАСНЫЕ МЕДЬМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Артеев И.С.^{1,2}, Биляченко А.Н.¹, Шульпина Л.С.¹, Шульпин Г.Б.³

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, г. Москва
vanya14v38@gmail.com

Каркасные металлоорганические соединения (КМОС) представляют собой крупное семейство (поли)ядерных соединений, обладающих высоким разнообразием молекулярных архитектур и свойств. Наиболее изучены фенилобрамленные КМОС, для которых детально исследована каталитическая активность в реакциях окисления углеводородов [1]. Представляющие значительный интерес метилзамещенные КМОС остаются значительно менее изученными.

В нашей работе были получены 5 типов метилзамещенных КМОС, все они относятся к октаэдрическому Cu_8 -типу. При этом различие природы сольватирующих лигандов, дополнительных щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) позволяет реализовать как островной тип строения, так и надмолекулярные структуры, например, 1D координационный полимер $\{[(MeSiO)_8]_2Cu_8Br_2(DMF)_6Cs_2\} \cdot 2(DMF)_{sq} \}_n$ (1) (Рис. 1)

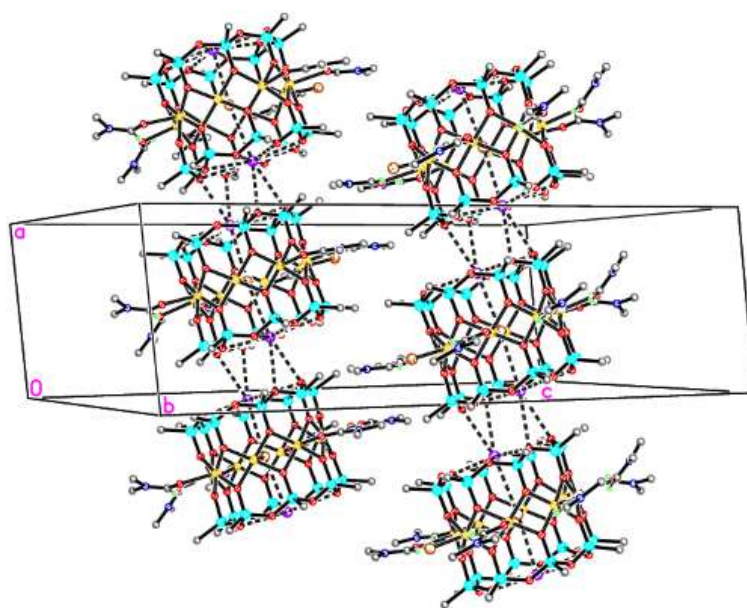


Рис. 1. Координационный полимер в структуре соединения 1

Соединение 1 показало высокую каталитическую активность в реакции окисления циклогексана перекисью водорода с выходами продуктов окисления в 35%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ-22-13-00250).

[1] M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, G.B. Shul'pin// J. Organomet. Chem., 2017, V. 849–850, P. 201

КОРРЕЛЯЦИИ СОСТАВ-СТРУКТУРА-СВОЙСТВА ДЛЯ НОВЫХ ФАЗ ГИБРИДНЫХ БРОМОКУПРАТОВ(I) С КАТИОНАМИ МЕТИЛАММОНИЯ И ФОРМАМИДИНИЯ

Беликова Д.Е.¹, Фатеев С.А.¹, Хрусталеv В.Н.², Марченко Е.И.^{1,3}, Тарасов А.Б.¹

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

² Геологический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Кафедра неорганической химии, Университет дружбы народов, Москва, Россия

belikova.daria123@gmail.com

Галогенocupраты(I) – соединения состава $A_nCu_mX_{n+m}$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$; $A = K^+, Rb^+, Cs^+$ и органические катионы), активно изучающиеся в последние годы. Данные материалы перспективны для применения в различных областях оптоэлектроники, включая светоизлучающие диоды, фотодетекторы и сцинтилляционные материалы. Отдельным классом галогенocupратов являются гибридные соединения, в которых органические катионы замещают катионы щелочных металлов. В данной работе показана альтернативная концепция структурного дизайна гибридных галогенocupратов за счет одновременного эффекта темплатирующей способности малых органических катионов ($A = MA^+, FA^+$) и «расщепления» анионного каркаса за счет изменения соотношения $ABr:CuBr$. В частности, в данной работе в виде монокристаллов, порошков и тонких пленок были впервые получены фазы состава, $MACu_2Br_3$, $FA_2[Cu_4Br_6]$, $MACuBr_2$, FA_2CuBr_2 , $MA_4[Cu_2Br_6]$, FA_3CuBr_4 .

Все кристаллические структуры обладают либо одномерной (анионный каркас образован бесконечными цепочками тетраэдров $[CuBr_4]$ с общими ребрами), либо нульмерной (анионный каркас образован изолированными тетраэдрами $[CuBr_4]^{3-}$) размерностью неорганического каркаса; структурная размерность фаз при этом уменьшается с увеличением отношения $A^+:Cu^+$.

Край поглощения исследованных фаз находится в диапазоне 3,16–3,91 эВ. Показано, что соединения с соотношениями $A^+:Cu^+ = 1:2, 1:1$ проявляют фотолюминесценцию только при низких температурах (70-120 К, $\lambda_{max} = 600-610$ нм для ACu_2Br_3 , $\lambda_{max} = 480-540$ нм для $ACuBr_2$), тогда как фаза $MA_4[Cu_2Br_6]$ демонстрирует ярко-зеленую фотолюминесценцию при комнатной температуре с ($\lambda_{max} = 515$ нм). Четкая тенденция увеличения ширины запрещенной зоны и гипсохромного смещения PL_{max} с увеличением отношения $A^+:Cu^+$ (и соответствующим уменьшением размерности) наблюдается как для MA^+ , так и для FA^+ -содержащих фаз.

Показано, что действием рентгеновских трубок с серебряным и медным анодами $MA_4[Cu_2Br_6]$ проявляет яркую радиолюминесценцию ($\lambda_{max} = 520$ нм) даже при комнатной температуре. Световыход $MA_4[Cu_2Br_6]$ был оценен в 13700 фотонов/МэВ, что является относительно высоким значением для гибридного и поликристаллического материала [1].

Таким образом, в данной работе были комплексно изучены системы $MABr/CuBr$ и $FABr/CuBr$ и установлено образование пяти новых фаз гибридных тройных галогенидов меди. Исключительное структурное разнообразие бромидов меди на основе метиламмония и формамидиния открывает новые перспективы для структурного дизайна гибридных галогенocupратов за счет одновременного влияния стехиометрии и темплатирующей способности неорганического каркаса небольших органических катионов.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект 22-73-10226).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ В КАЧЕСТВЕ ИОН-ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ

Бетенев Г.И.¹, Турышев Е.С.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
glebbetenev@mail.ru

Одним из передовых методов определения количественного состава растворов является потенциометрия, которая стала успешной за счет своей экспрессности, точности и отсутствию дополнительной пробоподготовки [1].

Углеродные наночастицы (УНЧ), заняли особое место в потенциометрии, так как было обнаружено, что допированные ими полимерные материалы, используемые в твердоконтактных электродах, являются ион-электронными преобразователями [2]. Электроды, содержащие в своем составе УНЧ, могут быть использованы для определения протонированных азотсодержащих препаратов, в том числе местных анестетиков. Установлено, что такие сенсоры обладают нернстовским откликом, низким пределом обнаружения и малым временем отклика при обнаружении гидрохлорида прокаина.

Таблица 1. Потенциометрические характеристики электродов при определении гидрохлорида прокаина.

УНЧ (5 масс.%)	Угловой наклон, мВ	Область линейного отклика, М	Нижний предел обнаружений, М	Время отклика, $\tau_{95} (\geq 1 \times 10^{-6})$	E_0 , мВ
ОУНТ	$59,2 \pm 0,3$	$9 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	$10^{-6,52}$	10	421,7
С60	$59,0 \pm 0,3$	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	$10^{-6,40}$	12	124,8
ОУНТ–С60	$58,9 \pm 0,2$	$5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	$10^{-7,05}$	7	40,8

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

[1] *Turyshchev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin, K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T.* Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor. *Talanta*, 2022, 241, 123239.

[2] *Zhizhin K.Yu., Turyshchev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T., Simonenko N.P., Zamyatina N.N., Madraimov M.S., Betenev G.I.* Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion-selective electrodes. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2022, 13 (6), 688–697.

НОВЫЕ ОСТРОВНЫЕ И ПРОТЯЖЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОТРИФТОРАЦЕТАТНЫХ КЛАСТЕРОВ И ПИРАЗИНА

Бузоверов М.Е.¹, Петрушина Т.А.¹, Глазунова Т.Ю.¹, Лермонтова Э.Х.²,
Гейдорф М.М.^{1,3}, Волкова О.С.^{1,3}, Васильев А.Н.^{1,3}.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Москва, Россия

agentneopentan@gmail.com

Использование трехъядерных фторотрифторацетатометаллатных анионов никеля или кобальта (II) в качестве вторичных строительных блоков для получения с органическим лигандом пиразином (pyz) комплексов различной размерности – он может выступать в качестве линкера ($[\text{Co}_2(\mu_2\text{-pyz})(\text{tfa})_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})][\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\mu_2\text{-pyz})(\text{DMF})_2]$ (1) (см. рис. 1, А) и $\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\mu_2\text{-pyz})(\text{pyzMe})$ (2)), и в качестве катионного лиганда ($\text{Co}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{py})_2(\text{Hpyz})$ (3) и $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tfa})_6(\text{Htfa})(\text{Hpyz})]_2(\mu_2\text{-pyz})$ (4)). Структура соединений 1-4 изучена РСА. Параметры структур приведены в таблице 1.

Вещество 1 в исследованном температурном интервале – парамагнетик с вычисленными параметрами $\chi_0 = 6.98 \cdot 10^{-2}$ emu/mol, $C = 74.29$ emu·K/mol, $\Theta = -3$ К (см. рис. 1, В). Отсутствие обменных взаимодействий в трехъядерной подсистеме связано со снятием вырождения из-за различного окружения атомов Со и сильного π -d сопряжению с молекулой пиразина.

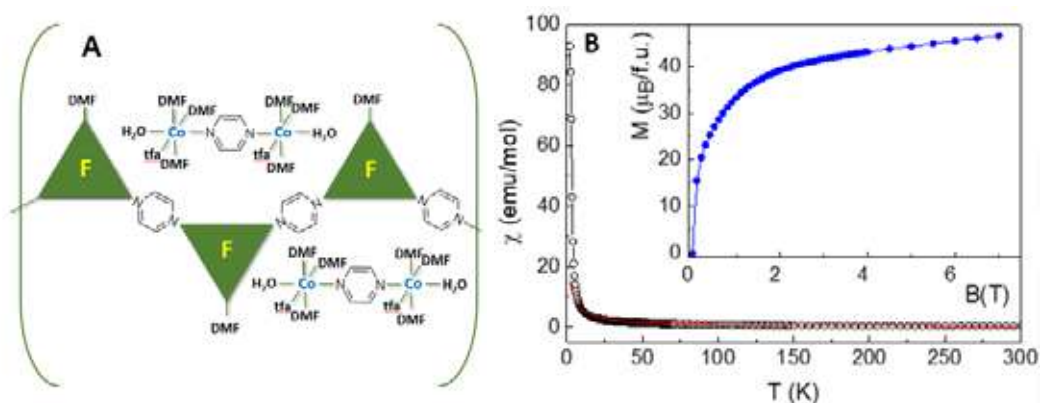


Рис.1. А Схематичное представление строения соединения 1; В Экспериментальные зависимости, полученные в ходе измерения магнитных свойств 1.

Таблица 1. Параметры кристаллических структур 1-3 (Структура 4 решена как модель).

Вещество	1	2	3
Сингония, пр. группа	Triclinic, <i>P</i>	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>	Trigonal, <i>R32</i>
a, Å	12.6506(6)	12.4225(5)	18.4119(6)
b, Å	14.3259(7)	18.9891(8)	18.4119(6)
c, Å	16.6268(8)	17.7215(7)	10.7681(6)
α , °	100.887(1)	90	90
β , °	96.835(1)	106.774(2)	90
γ , °	92.776(1)	90	120

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 22-72-10034.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ 3d-4f ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ И Ni С СЕРИНОМ

Быкова С.К.¹, Саварец А.Р.^{2,3}, Семешкина Д.Д.², Долженко В.Д.².

¹ВХК РАН, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

s.k.bykova@gmail.com

Комплексы редкоземельных элементов используют для создания люминесцентных материалов, магнетиков, лазеров, катализаторов, сенсоров. Благодаря широкому спектру применения соединений РЗЭ их разделение является важной исследовательской и технологической задачей. Из-за близких ионных радиусов РЗЭ, монотонно убывающих от La к Lu, а также схожих химических свойств и степеней окисления разделение является сложной задачей. Используемые в настоящее время экстракционные методы относительно малоэффективны.

Образование комплексных катионов РЗЭ состава $[Ln\{Ni(AA)_2\}_6]^{3+}$ (Ln – РЗЭ, AA – аминокислота) возможно только для элементов начала ряда (La-Sm), поскольку фрагмент $\{M(AA)_2\}_6$ имеет жесткую структуру. Это открывает перспективы использования таких соединений для разделения РЗЭ. Целью данной работы является изучение подобных комплексов с L-серином.

Показано, что устойчивые катионные комплексы $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6]^{3+}$ образуются с Ln = La-Sm и могут быть выделены из раствора добавлением неорганических анионов небольшого размеров, например, PF_6^- . Согласно данным ИСР-МС, эти катионы не образуют осадки с лантаноид-содержащими анионами, характерные для подобных комплексов с аланином.

Синтезирована серия соединений $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6](X)_3 \cdot n(MeOH)$ (Ln = La-Sm, Ser – L-серин, X = NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , Cl^- , PF_6^-) путём осаждения катиона $[Ln\{Ni(Ser)_2\}_6]^{3+}$ из метанольного раствора. Полученные комплексы охарактеризованы методами РФА, РСА, ИК, ЭСП. Продемонстрирована возможность группового разделения РЗЭ на примере осадков с хлорид-ионом. Для этого избыток серината никеля добавляли к метанольному раствору смеси хлоридов РЗЭ, в качестве осадителя использовали хлорид аммония. Из рис. 1 видно, что раствор над осадком не содержит элементов начала ряда (La-Nd).

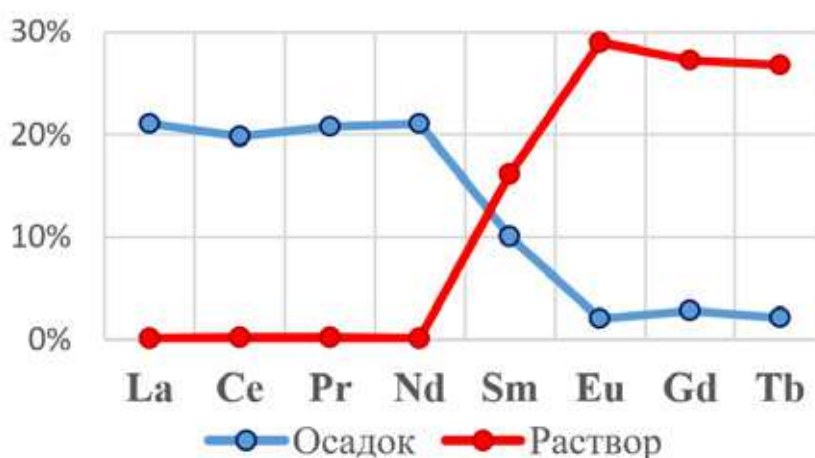


Рис. 1. Доля элементов в осадке и растворе

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Lu(III) И In(III) С ГИБКИМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

Васильева А.А.^{1,2} Демаков П.А.¹

¹Лаборатория металл-органических координационных полимеров ИИХ СО РАН

²НГУ, Новосибирск, Россия

vasileva2@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – тип гибридных кристаллических пористых материалов, образуемый неорганическими и органическими блоками. Данный тип обладает большим потенциалом для рационального дизайна за счет управления архитектурой и функциональностью пор. В частности, МОКП являются перспективными люминесцентными материалами, за счет возможности комбинирования фотоактивных блоков разной природы [1]. Координационные полимеры на основе трехвалентных индия и лютеция достаточно мало изучены, но представляют большой интерес за счет высокой химической и термической стабильности, а также возможных каталитических свойств и люминесценции.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы новые координационные полимеры с формулами $[\text{Lu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{chdc})] \cdot \text{DMF}$ (**1** – **2**; phen = 1,10-фенантролин; H_2chdc = *транс*-1,4-циклогександикарбоновая кислота) и $[\text{In}_2(\text{phen})_2(\text{chdc})_3] \cdot x\text{G}$ (G = 2DMF для **3** или 3DMF · 1.5H₂O для **4**). Полиморфные структуры **1** и **2** содержат слои одинаковой топологии *sql*, но имеют разную упаковку слоёв. Соединения индия(III) содержат изомерные координационные решетки разных размерностей – двумерные слои в **3** или одномерные «лестничные» цепочки в **4**.

Кристаллические структуры **1** – **4** были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного СНН, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии. Соединения являются пористыми с удельным объемом пустот от 20 % до 40 %, а методики синтеза успешно оптимизированы для их получения в чистом виде. Для всех соединений **1** – **4** выявлена люминесценция в твердом состоянии, что делает их перспективными для использования в качестве люминофоров и химических люминесцентных сенсоров.

При допировании МОКП **1** на основе Lu³⁺ катионами Eu³⁺ и Tb³⁺ получены гетерометаллические образцы, цвет люминесценции которых зависит от соотношения ионов и длины волны возбуждающего света. Для соединения **3** на основе индия(III) выявлены сенсорные свойства – тушение люминесценции порошка **3** или его суспензий в DMF рядом ароматических альдегидов и кетонов..

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-20179.

[1] I. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen // Chem. Rev. 2012, 112, 1126–1162.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II) С ДИКАРБОКСИПИРИДИНОМ И 1-БЕНЗИЛ-2-АРИЛ- 5-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Верзун С.А., Лаврова М.А.

*Лаборатория химии координационных соединений, ХФ МГУ, Москва, Россия
stepan.verzun@mail.ru*

Полипиридиновые комплексы рутения (II) могут быть использованы как сенсбилизаторы в ячейках Гретцеля. В состав комплекса входят два типа лигандов: лиганд с «якорными» группами, которые ковалентно связывают комплекс с поверхностью полупроводника, и «донорный» лиганд, отвечающий за поглощение света. Фотосенсбилизаторы на основе рутениевых комплексов благодаря своим достоинствам (хорошее поглощение в видимом и ближнем ИК диапазонах, подходящие окислительно-восстановительные потенциалы для работы ячейки) показывают наилучшие результаты. Однако такие комплексы довольно неустойчивы, поэтому время функционирования ячейки недостаточно для их коммерческого использования. Для повышения устойчивости, можно ввести в комплекс циклометаллированный фрагмент (пятичленный цикл с ковалентной связью металл-углерод).

Однако другие характеристики комплексов при циклометаллировании ухудшаются. Поэтому мы предлагаем изменять электронную структуру «донорного» лиганда путем введения донорных и акцепторных заместителей в лиганд, что будет влиять на фотофизические и электрохимические свойства комплексов.

Ранее при исследовании комплексов рутения (II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1] мы выяснили, что при повышении донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола появляется большой вклад внутрилигандного переноса с арильного фрагмента на акцепторный бензимидазольный фрагмент лиганда. Данный эффект не является полезным, и в качестве способа решения этой проблемы мы предлагаем ввести в бензимидазольный фрагмент донорный заместитель – CH_3 - группу.

Получена серия комплексов рутения (II) с диметилловым эфиром 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (dmdcbp) и 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами с различными донорными и акцепторными заместителями $[\text{Ru}(\text{dmdcbp})_2\text{L}]$, где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-5-метилбензимидазол (R = $-\text{NO}_2$, $-\text{NMe}_2$), 1-фенил-2-(3,4-R'-фенил)-5-метилбензимидазол (R' = $-\text{OMe}$).

Все полученные лиганды и комплексы охарактеризованы ^1H ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Комплексы охарактеризованы с помощью электронной спектроскопии поглощения, люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. По результатам исследований было выявлено, что внедрение донорных заместителей в арильный фрагмент батохромно сдвигает максимумы поглощения, а также практически не влияет на ОВП. Внедрение акцепторного заместителя (NO_2 -группы) значительно увеличило ОВП комплекса. Введение донорной CH_3 - группы в бензимидазольный фрагмент приводит к незначительному батохромному сдвигу максимумов поглощения, а также к немонотонному увеличению ОВП комплексов.

1. Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)

Гавронова А.С.^{1,2}, Макаревич Ю.Е.^{1,2}, Якушев И.А.¹

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

²Российский химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия
E-mail: any.gav@yandex.ru

Новые соединения платиновых металлов с связью М–С являются перспективными соединениями из-за проявления в них люминесценции [1]. Ранее было показано, что использование гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия вида Pd(OOCMe)₄M(OH₂), где М = Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II) являются прекурсорами для получения соединений со связью PdC [2].

Циклометаллированные комплексы содержат полидентантные лиганды, связанные с металлами через углерод и другие донорные атомы. Так, при использовании в качестве лиганда стерически затруднённый 2-фенилпиридин происходит координирование азота, и углерода на металл. В реакции Pd(OOCMe)₄Co с данным лигандом образуется комплекс [(OOCMe)Pd(PhPy)]₂ (рис. 1), расстояние между Pd-Pd составляет 2.873 Å. При использовании в качестве исходного соединения Pd(Piv)₄Co установлено, что реакция проходит с образованием близкого по строению комплекса [(Piv)Pd(PhPy)]₂ (рис. 2), который легко отделяется в условиях проведения реакции от побочного продукта – пивалата кобальта (II).

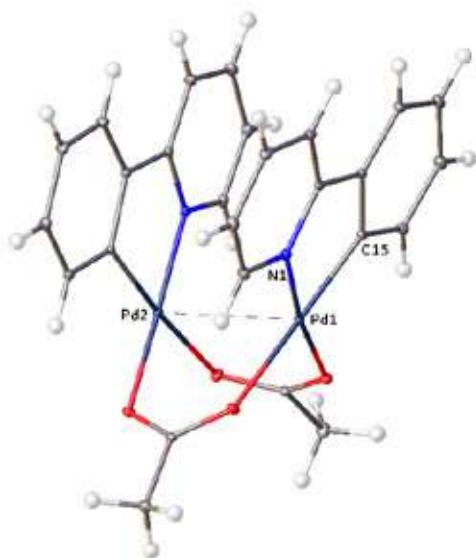


Рис. 1. Структура [(OOCMe)Pd(PhPy)]₂

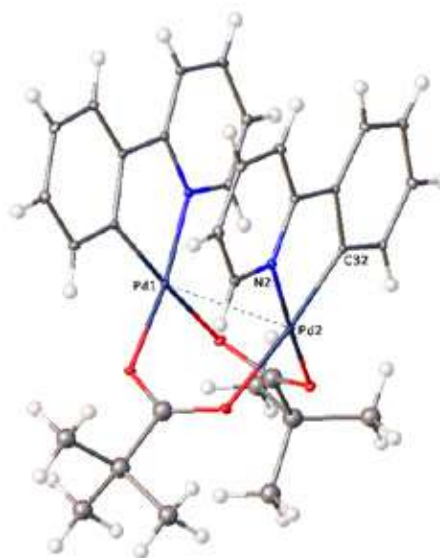


Рис. 2. Структура [(Piv)Pd(PhPy)]₂

[1] Ortiz R.J. *et al.* // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – №. 22. – P. 16881-16894.

[2] Nefedov S.E. *et al.* // *Inorg. Chem. Comm.* – 2009. – V. 12. – №. 6. – P. 454-456.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ 2-МЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

**Дзибло У.Д.¹, Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Святогорова А.Е.²,
Зубенко А.А.², Еременко И.Л.¹**

*¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
Москва, Ленинский проспект 31*

*²Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт-филиал ФГБНУ
ФРАНЦ, 346421, Россия, г. Новочеркасск, Ростовское шоссе, дом 0
U.dzib@yandex.ru*

Одним из направлений медицинской химии является создание, изучение препаратов на основе ацилгидразонов – соединений со структурной формулой $R^1-CO-NH-N=CR^2R^3$. Они обладают доказанной биоактивностью – цитотоксичностью в отношении злокачественных клеток и патогенных микроорганизмов, противовоспалительной и анальгезирующей активностью, антиоксидантным эффектом [1]. Зачастую эффективность соединения увеличивается при образовании комплекса с металлом [2]. Металлы из ряда 3d-элементов, такие как Mn(II,III), Cu(II), Co(II,III), Fe(II,III), Zn(II) являются незаменимыми для организма человека, поэтому комплексы на их основе способны оказывать значительное влияние на биологическую активность.

В результате работы были получены ацилгидразоны N'-(2-метоксибензилиден)изоникотиногидразид (HL¹), N'-(2-метоксибензилиден)-3-метокси-бензогидразид (HL²), N'-(2-метоксибензилиден)-4-метоксибензогидразид (HL³) и координационные соединения на их основе с ионами Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺.

Была изучена зависимость строения комплексов от условий реакции, бактериостатическая активность в отношении Colpoda steinii, St. Aureus, E. Coli в условиях in vitro. Результаты исследования демонстрируют наличие антибактериальной активности у свободного ацилгидразона HL¹, а так же комплексов [Mn^{II}(HL¹)₂(H₂O)₄](NO₃)₂, [Cu^{II}(L²)₂] и [Co^{II}(L²)₂MeOH].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-73-10199.

[1] Laura-Ileana Socea, Stefania-Felicia Barbuceanu, Elena Mihaela Pahontu, Alexandru-Claudiu Dumitru, George Mihai Nitulescu, Roxana Corina Sfetea, Theodora-Venera Apostol Acylhydrazones and Their Biological Activity: A Review – Molecules, 2022.

[2] Imane Hamzi A Review of Biological Applications of Transition Metal Complexes Incorporating N-acylhydrazones – Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2022.

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ- И ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ВODIPY: СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ И ЛИПОФИЛЬНОСТЬ

Дудина В.С.^{1,2}, Нуранеева Е.Н.¹, Гусева Г.Б.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

² ФГБУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия
 dudinav2401@mail.ru

Разработка новых потенциальных фотосенсибилизаторов для антибактериальной фотодинамической терапии является актуальным направлением развития химии красителей на основе BF_2 -дипиррометанов (VODIPY). В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении влияния структурных и сольватационных факторов на спектральные, генерационные характеристики, фотостабильность и липофильность серии алкил- и иодзамещенных дипиррометанатов бора(III) VDP1–VDP7.



VDP1: $R_1=R_2=R_3=H$;
VDP2: $R_1=C_2H_5$, $R_2=R_3=H$;
VDP3: $R_1=R_2=H$, $R_3=(CH_2)_3COOCH_3$;
VDP4: $R_1=I$, $R_2=R_3=H$;
VDP5: $R_1=I$, $R_2=C_2H_5$, $R_3=H$;
VDP6: $R_1=R_2=I$, $R_3=H$;
VDP7: $R_1=R_2=I$, $R_3=(CH_2)_3COOCH_3$

Молекулярная структура соединений VDP1–VDP7 подтверждена с привлечением методов ^1H ЯМР-, масс-спектроскопии, РСА и элементного анализа. Установлено, что синтезированные алкил- и иодзамещенные хелаты VDP1–VDP3 наделены интенсивными хромофорными свойствами ($\lg \epsilon \sim 4.54\text{--}5.03$ л/моль·см) с максимумом основной полосы поглощения при $\lambda_{abs}^1 = 527\text{--}544$ нм. Как и большинство алкилзамещенных VODIPY дипиррометанаты VDP1–VDP3 проявляют интенсивную флуоресценцию с квантовым выходом флуоресценции (ϕ^f) 40–100%, однако практически не наделены способностью генерировать синглетный кислород, значения квантового выхода генерации синглетного кислорода Φ_Δ составляют 0–9%. Введение атомов иода в молекулярную структуру VDP4–VDP7 вызывает смещение в красную область (до 37 нм и 46 нм соответственно) полос поглощения

и флуоресценции, понижение ϕ^f до значений 2–28% и уменьшения (до ~4.5 раз) фотостабильности. Однако, иодзамещенные люминофоры VDP4–VDP7 проявляют эффективную генерацию синглетного кислорода с Φ_Δ равными 73–93% и 76–98% в растворах 1-октанола и этанола соответственно. Введение $-(CH_2)_3COOCH_3$ заместителя в мезо-позицию алкил- и иодзамещенных люминофоров VDP3 и VDP7 позволяет до 3 раз увеличить стабильность красителей к УФ воздействию, вследствие экранирования атома углерода метинового мезо-спейсора, как одного из наиболее фотоактивных центров дипиррометановых красителей. Кроме того, мезо-замещение почти в ~1.5 раза усиливает липофильность VDP3 и VDP7 в сравнении с мезо-незамещенными VDP1 и VDP6. Полученные результаты свидетельствуют, что введение сложноэфирного заместителя в мезо-позицию алкил- и иодзамещенных VODIPY позволяет увеличить потенциал их практического использования при разработке новых эффективных флуоресцентных маркеров, фотосенсибилизаторов для антибактериальной фотодинамической терапии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-63-47026),
<https://rscf.ru/en/project/20-63-47026/>.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛЬВАТОВ - НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ

Дудко Е.М.^{1,2}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья,
ИОНХ РАН им. Н.С Курнакова, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
d.katerina0102@yandex.ru

Гибридные галовисмутаты - активно изучаемый класс соединений, так как они являются перспективными светопоглощающими веществами для солнечных элементов и фотодетекторов. Во многих системах изменение отношения реагентов, температуры реакционной смеси, кислотности раствора или растворителя приводит к изменению состава галовисмутатов выбранного катиона. При этом практически невозможно предсказать состав кристаллизующихся из раствора соединений. В связи с этим, нами был предложен способ получения гибридных галовисмутатов заданного состава, основанный на термическом разложении их сольватов.



Рис. 1. Кристалл сольвата $[Pu_2(XK)]_3[BiI_6]_2 \cdot 2DMF$

В ходе работы были получены и структурно охарактеризованы новые сольваты гибридных галовисмутатов 1,1'-(1,4-фениленбис(метилден)бис(1-пиридиния)) ($[Pu_2(XK)]$). При изменении соотношения реагентов $[Pu_2(XK)]^{2+} : Bi^{3+}$ в ДМСО были получены изоструктурные сольваты ($[Pu_2(XK)]_2[BiBr_6]Br \cdot 3DMSO$ и $[Pu_2(XK)]_2[BiI_6]I \cdot 3DMSO$, $[Pu_2(XK)][Bi_2I_8(DMSO)_2]$ и $[Pu_2(XK)][Bi_2Br_8(DMSO)_2]$, а также метастабильный сольват $[Pu_2(XK)][BiBr_4(DMSO)_2]_2$. При большом избытке катиона из раствора на воздухе был выделен водный сольват $([Pu_2(XK)]_3[BiBr_6]_2 \cdot 0.7H_2O)$. Замена растворителя на ДМФА привела к образованию сольватов $[Pu_2(XK)]_3[Bi_2I_9]_2 \cdot 2DMF$, $[Pu_2(XK)]_3[BiI_6]_2 \cdot 2DMF$ и $[Pu_2(XK)]_2[BiI_6]I \cdot 3DMF$. Используя данные ТГА подобраны условия мягкого разложения полученных сольватов. При термолитзе были получены и охарактеризованы пять новых кристаллических фаз $[Pu_2(XK)]_3[Bi_2I_9]_2$, $[Pu_2(XK)]_3[BiBr_6]_2$, $[Pu_2(XK)]_3[BiI_6]_2$, $[Pu_2(XK)]_2[Bi_4Br_{16}]$ и $[Pu_2(XK)][BiI_4]_2$, четыре из которых не удается синтезировать другими методами. Таким образом, разработан простой и эффективный метод получения гибридных галовисмутатов заданного состава.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ФОСФОРом (V)

Ефимова И.А.^{1,2}, Сафонова Е.А.², Горбунова Ю.Г.², Цивадзе А.Ю.²

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

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

²ИОНХ РАН, Москва, Россия

kot-tlova@mail.ru

Мезо-замещенные порфирилаты фосфора (V) представляют интерес как потенциальные фотосенсибилизаторы и антибактериальные препараты. В данной работе был синтезирован ряд диэтоксипорфирилатов фосфора (V) с мезо-мезитильными (**3a**) и метоксифенильными (**3b**), а также с фенильными и пиридилными группами в различных соотношениях от 0 до 4 (**3c-3h**). Для этого к порфирину **1** был добавлен POBr_3 для образования дибромпорфирилата **2**, при этом наблюдалось уменьшение числа Q-полос с 4 до 2 и смещение полосы Soret в более длинноволновую область в электронном спектре поглощения. Затем к **2** добавляли EtOH для замещения аксиальных групп $-\text{Br}$ на $-\text{OEt}$ при этом фиксировали смещение полосы Soret в сторону меньших длин волн.

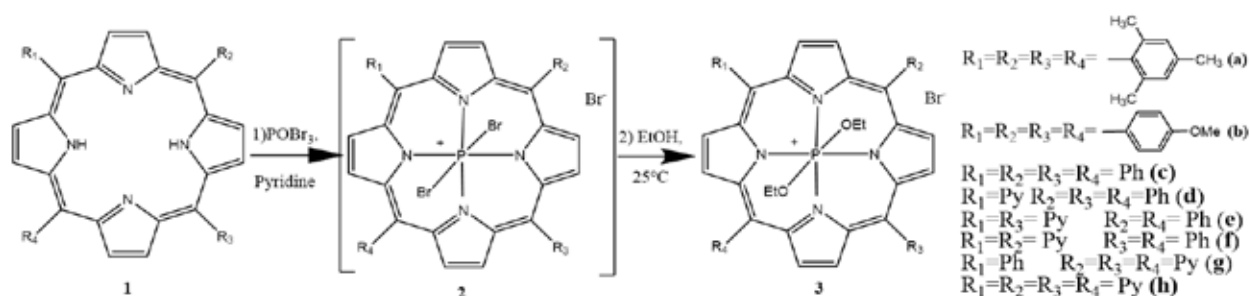


Рис. 1. Общая схема синтеза порфирилатов фосфора (V).

Реакционная способность порфиринов значительно отличается в зависимости от электронной природы мезо-заместителей. Так, для порфиринов **1a-1b** с электронодонорными мезо-заместителями оптимальный избыток POBr_3 составил 20 экв. Образование промежуточного комплекса для **1b** наблюдалось уже через 15 мин., а для более донорного тетра(п-мезитил)порфирина **1a** – 2 ч., что может быть объяснено его стерической затрудненностью. При увеличении числа электроноакцепторных пиридилных групп с 0 (**1c**) до 4 (**1h**) увеличивается необходимый избыток POBr_3 с 40 до 90 экв. и время образования **2c-2h** с 30 мин. до 2.5 ч. Таким образом, донорные заместители способствуют облегчению внедрения атома фосфора (V) в полость порфирина. Также стоит отметить, что в некоторых случаях наблюдаются сложности в получении и выделении целевых продуктов реакции. Так, для тетра(п-мезитил)порфирина **1a** в ходе реакции наблюдалось образование помимо желаемого продукта **3a** его бромированного аналога. А в процессе хроматографической очистки **3a** и **3b** при использовании элюента CHCl_3 -MeOH наблюдался обмен лигандов $-\text{OEt}$ на $-\text{OMe}$.

Таким образом мы показали, что при синтезе порфирилатов фосфора (V) необходимо индивидуально подбирать условия реакции для каждого свободного основания порфирина в зависимости от его электронного строения и стерической затрудненности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-13-00410

π ... π ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОКРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ефромеев Л.М., Ковалев В.В., Воронина Ю.К., Шмелев М.А., Еременко И.Л.

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
lmefromeev@edu.hse.ru, juliavoronina@mail.ru*

Исследование нековалентных взаимодействий является актуальным вследствие их значительного влияния на строение, химические и физические свойства веществ и материалов. Особое место в иерархии нековалентных взаимодействий занимают стекнинг-взаимодействия, зачастую играющие главную роль в образовании не только кристаллической структуры, но и молекулярной, а также в процессах самораспознавания и самоассоциации. Особенно принципиально их влияние при образовании полимерных структур координационных соединений с ароматическими лигандами [1]. Помимо этого, в литературе описано положительное влияние π ... π взаимодействий на фотолуминесценцию [2].

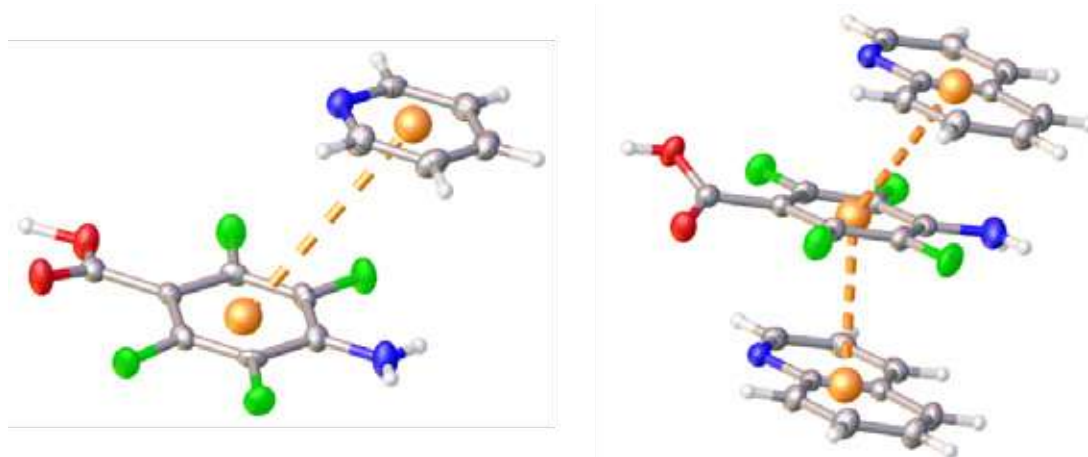


Рис. 1. π ... π между 4-аминотетрафторбензойной кислотой и пиридином (1), и хинолином (2).

В данной работе представлено исследование π ... π взаимодействий в сокристаллах 4-аминотетрафторбензойной кислоты и ее европиевых комплексов с пиридином и хинолином. Для этого нами синтезирован и выделен в виде монокристаллов ряд соответствующих координационных соединений, а также получены сокристаллы органических солей различного состава, проведено рентгеноструктурное исследование всех полученных соединений и проанализированы нековалентные взаимодействия в них. Выявлено, что помимо классических водородных связей, образованных с участием водорода N-H группы, структурообразующим мотивом являются перекрывания π -систем как в координационных соединениях, так и в органических сокристаллах. Проведено сравнение параметров взаимодействий в органических и координационных солях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект номер 22-73-10192)

[1] M.A. Shmelev, et al. Molecular and Polymer L_nM_2 ($L_n = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$; $M = \text{Zn, Cd}$) Complexes with Pentafluorobenzoate Anions: The Role of Temperature and Stacking Effects in the Structure; Magnetic and Luminescent Properties // *Materials*, 2020, 13, 5689

[2] P.O. Oguadinma, et al. Intramolecular π -stacking in copper(I) diketiminate phenanthroline complexes // *Dalton Transactions*, 2010, 39, 8759-8768

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ КАК СОРБЕНТОВ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА

Иванникова А.С.¹, Иони Ю.В.²

¹ Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

² Лаборатория Химии обменных кластеров ИОНХ РАН
alex63117@gmail.com

Деятельность ряда отраслей промышленности имеет дело с использованием хлора и его производных, либо получением его в качестве отходов [1]. Металлургические производства, хлор-щелочные предприятия, сталелитейные заводы, целлюлозно-бумажные фабрики могут загрязнять атмосферу хлором. Дехлорирование воздуха – это важный процесс для таких производств, поэтому исследование сорбционной способности углеродсодержащих материалов является важной и актуальной задачей. Процесс сорбции/десорбции хлора представляет интерес с фундаментальной и практической точек зрения. Его изучение в дальнейшем может привести к созданию новых фильтров и мембран, в том числе на основе углеродсодержащих материалов. Поэтому целью данной работы являлось определение сорбционной способности по отношению к хлору для различных углеродсодержащих материалов: сажи, активированного угля, терморасширенного оксида графена, обладающих большой площадью поверхности, и слоистых материалов (оксида графена, восстановленного оксида графена, многослойных углеродных нанотрубок).

Для проведения сорбции в виалы объемом 15 мл помещали по 50 мг материала, заполняли виалы газообразным хлором, получаемым в процессе реакции KMnO_4 с HCl , закрывали виалы пробками с тефлоновыми прокладками и оставляли на 24 часа. После вскрытия виалы остаточный хлор удаляли. Объем сорбированного хлора определяли методом кислотно-основного титрования раствора, полученного после обработки мощным ультразвуком и центрифугирования водных дисперсий. Полученный раствор для ряда экспериментов имел кислую среду, что свидетельствовало о протекании количественного процесса сорбции газообразного хлора и перевода его в раствор в виде соляной кислоты.

Таким образом, в настоящей работе был исследован ряд углеродсодержащих наноматериалов, способных к количественной сорбции газообразного хлора, среди которых наибольшую ёмкость показали углеродные нанотрубки и терморасширенный оксид графена.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда
(Проект № 22-19-00110).*

Ding X., Li Q., Wu D., et al. Gaseous and Particulate Chlorine Emissions From Typical Iron and Steel Industry in China // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2020. V. 125. № 15. <https://doi.org/10.1029/2020JD032729>

НОВЫЕ КАТИОННЫЕ СЕЛЕНАЗОЛИЕВЫЕ СОЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗА СЧЕТ ЦИКЛИЗАЦИИ МЕЖДУ 2-ПИРИДИЛСЕЛЕНИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ И НИТРИЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНУЮ МЕТИЛЕНОВУЮ ГРУППУ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРЫ И НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Казакова А.А., Цховребов А.Г.

*Российский университет дружбы народов,
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия
kazakova_aa@pfur.ru*

Нитрилы представляют собой привлекательные синтоны для получения азотсодержащих гетероциклических соединений за счет циклизаций с их участием. Вместе с тем, связь $C\equiv N$, как правило, является относительно инертной, и ее активация требует каталитического превращения с участием переходных металлов [1].

Ранее нашей лабораторией было показано, что 1,2,4-селенадиазолевые соли могут быть легко получены за счет присоединения 2-пиридилселенильных реагентов к $C\equiv N$ связи. Данная реакция протекает в мягких условиях, не требует использования кислот или солей металлов, а ее синтетический потенциал был продемонстрирован для большого числа нитрилов [2]. Кроме того, новые соединения оказались неисследованными интересными донорами халькогенной связи.

В данном докладе будет показано, что циклизация 2-пиридилселенильных реагентов с нитрилами, содержащими активную метиленовую группу, отличается от присоединения к простым алифатическим и ароматическим нитрилам (Схема 1).

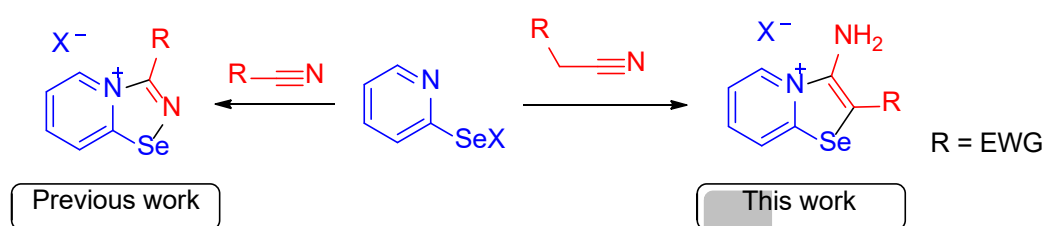


Схема 1. Циклизация 2-пиридилселенильных реагентов с нитрилами

Далее будут обсуждены супрамолекулярные комплексы новых селеназолиевых соединений с различными акцепторами халькогенной связи.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 22-73-10007).

[1] Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. Anhydrous Hydration of Nitriles to Amides using Aldoximes as the Water Source // Chem. Rev. 2002. Vol. 102, P. 1771–1802.

[2] Khrustalev, V. N.; Grishina, M. M.; Matsulevich, Z. V.; Lukyanova, J. M.; Borisova, G. N.; Osmanov, V. K.; Novikov, A. S.; Kirichuk, A. A.; Borisov, A. V.; Solari, E.; Tskhovrebov, A. G. 2-Pyridylselenenyl versus 2-Pyridyltellurenyl Halides: Symmetrical Chalcogen Bonding in the Solid State and Reactivity towards Nitriles // Dalton. Trans. 2021, 50, 10689–10691.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И МАГНИЯ НА ОСНОВЕ 3/4-(2-ФЕНИЛАЗО-4-ФЕНИЛПРОПАН-2-ИЛ)ФЕНОКСИФТАЛОНИТРИЛА

Казарян К.Ю., Бычкова А.Н., Мыкина Е.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия.

kristina@kazaryan.su

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов фталоцианинов цинка и магния, содержащих на периферии азохромофор.

На первом этапе работы диазотированием анилина была получена соль диазония, которая использовалась в реакции азосочетания с 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенолом. Далее полученный краситель применялся в качестве нуклеофила во взаимодействии с 3/4-нитрофталонитрилом.

Синтез металлокомплексов осуществляли методом темплатной конденсации соответствующих замещенных фталонитрилов с ацетатом цинка или магния при температуре 190 °С (схема).

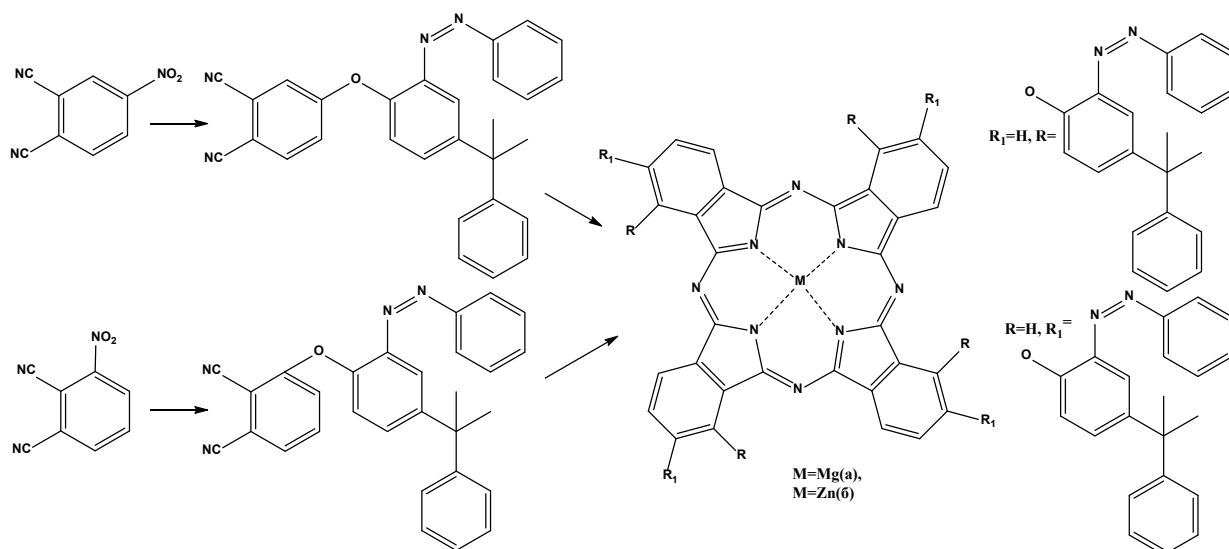


Схема синтеза

Для выделения и очистки получаемых комплексов использовали фильтрацию, колоночную и гель-проникающую хроматографию с контролем по ТСХ. Успешность выделения соединений и их очистки подтверждали при помощи ряда MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопии.

Изучены спектральные и люминесцентные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях. Показано влияние природы металла, местоположение заместителя и растворителя на положение основной полосы и характер спектра.

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

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА

Камышан А.А.¹, Зданович С.А.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

angelinkakamyshan2001@gmail.com

В работе исследованы реакции 5,10,15,20-тетрафенилпорфирилатокобальта ди-*n*-бутоксифосфита и 5,10,15,20-тетракис(2'-метоксифенил)порфирилатокобальта ди-*n*-бутоксифосфита с трет-бутилгидропероксидом в дихлорметане. Рассчитаны константы скоростей процессов. Показано влияние структуры порфиринового лиганда на скорость процесса.

Методом циклической вольтамперометрии изучены окислительно-восстановительные свойства ([2-(ди-*n*-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетрафенилпорфирилато)кобальта ди-*n*-бутоксифосфита, 5,10,15,20-тетрафенилпорфирилатокобальта ди-*n*-бутоксифосфита, 5,10,15,20-тетракис(2'-метоксифенил)порфирилатокобальта(II) ди-*n*-бутоксифосфита и ([2-(ди-*n*-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетракис(2'-метоксифенил)порфирилато)кобальта ди-*n*-бутоксифосфита. Определены значения редокс-потенциалов исходных соединений и их химически окисленных форм.

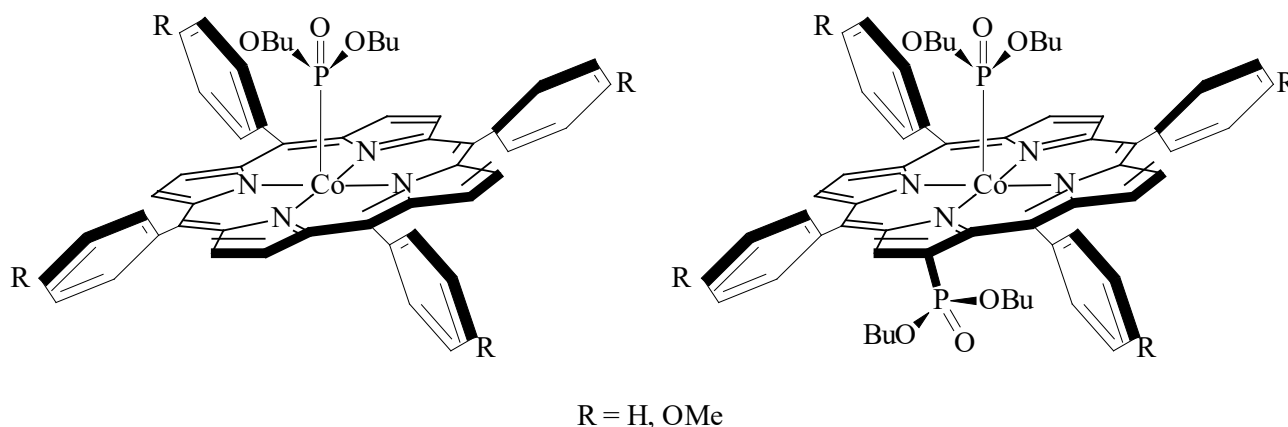


Рис. 1. Структура фосфорилпорфирилатов кобальта

Изучена каталитическая активность ([2-(ди-*n*-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетрафенилпорфирилато)кобальта ди-*n*-бутоксифосфита и ([2-(ди-*n*-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетракис(2'-метоксифенил)порфирилато)кобальта ди-*n*-бутоксифосфита в реакции окисления β-каротина трет-бутилгидропероксидом. Определены параметры деструкции субстрата. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает ([2-(ди-*n*-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетракис(2'-метоксифенил)порфирилато)кобальта ди-*n*-бутоксифосфит.

Работа выполнена при финансовой поддержке темы научно-исследовательских работ ИХР РАН № 122040500043-7

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА И ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТОНА

Клетнов Д.А.^{1,2}, Судьин В.В.³, Садовников А.А.^{1,4}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²НИУ ВШЭ, факультет химии

³ООО «Завод Аэролайф»

⁴Лаборатория № 4 «Химии углеводов» ИНХС РАН
kletnovdmitry@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана является многофункциональным материалом, находящим применение в составе УФ-фильтров, самоочищающихся покрытий, фотокатализаторов для очистки воздуха и сточных вод от различных загрязнений и т.д. Необходимо подчеркнуть, что функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием поверхности. В работе [1] для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила и суспензий аморфного диоксида титана. В тоже время известно, что воздействие ультразвука на жидкость в нормальных условиях сопровождается следующими явлениями: интенсификацией массопереноса, нагревом обрабатываемой среды и кавитацией, то есть разрывом сплошности жидкости с образованием микропузырьков, при коллапсе которых развиваются высокие локальные температуры и давления, а также возникают мощные локальные микропотоки жидкости. Благодаря этому, синтез оксидных фаз в гидротермальных условиях, может сопровождаться следующими специфическими для ультразвукового воздействия явлениями: созданием дополнительных центров зародышеобразования, возникающих на кавитационных пузырьках; увеличением скорости роста частиц новой фазы за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов, разрушением агрегатов частиц под воздействием ударных волн. Тем не менее, до настоящей времени не было известно работ по гидротермально-сонохимическому синтезу нанокристаллического диоксида титана в качестве фотокатализатора, а также исследований по фотокаталитической активности получаемого данным методом диоксида титана.

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

В результате работы разработана методика получения нанокристаллического TiO_2 , определены необходимые параметры проведения гидротермально-сонохимического синтеза (температура и продолжительность синтеза), влияющие на физико-химические свойства получаемого TiO_2 и его фотокаталитическую активность. На рисунке 1 показаны дифрактограммы образцов в зависимости от продолжительности синтеза, также в качестве образца сравнения показана дифрактограмма образца, полученного без ультразвукового воздействия. Дополнительное ультразвуковое воздействие позволяет получить кристаллический анатаз с примесью аморфной фазы. Увеличение продолжительности ультразвукового воздействия с 30 минут до 2 часов уменьшает количество аморфной фазы в получаемых образцах. По данным растровой электронной микроскопии размер частиц диоксида титана составляет ~12 нм, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

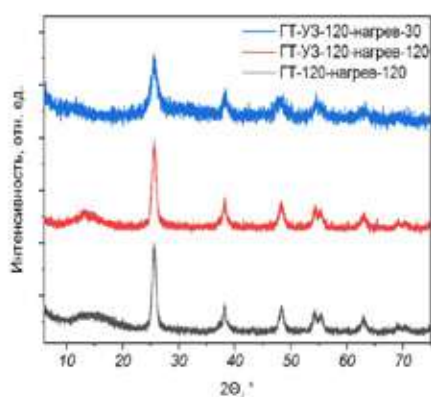


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 , полученных гидротермальным и гидротермально-ультразвуковым методом

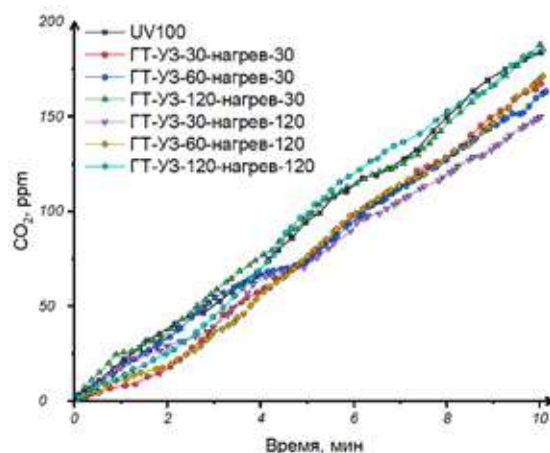


Рис. 2. Фотокаталитическая активность TiO_2 в реакции разложения ацетона

По мере увеличения длительности гидротермально-сонохимического синтеза, повышается их фотокаталитическая активность в реакции разложения ацетона, вплоть до равенства или даже небольшого превосходства с активностью коммерческого фотокатализатора Nombikat UV100. Продолжительность синтеза диоксида титана также непосредственно влияет на фотокаталитическую активность. Так, при повышении длительности от 30 минут до 2 часов ФКА также возрастает (рис.2.).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00662.

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

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА (IV) НА ОСНОВЕ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-О-БЕНЗОХИНОНА И РАЗЛИЧНЫХ ДИИМИНОВ

Климашевская А.В., Арсеньева К.В., Пискунов А.В.

*Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
klimash@iomc.ras.ru*

Одним из востребованных направлений химии, которое охватывает широкий диапазон разнообразных по своей природе соединений и материалов, является направление, связанное с получением и применением различных хромофорных систем, в том числе LL'CT-соединений (LL'CT - ligand-to-ligand charge transfer – процесс межлигандного переноса электрона).

В качестве материалов, способных к изменению своих фотофизических характеристик под воздействием управляющего излучения или электрического поля могут использоваться донорно-акцепторные комплексы металлов. Благодаря сочетанию различных донорных и акцепторных лигандов можно проводить молекулярный дизайн, тем самым точно настраивать их фотофизические/фотоэлектрические свойства. Особый интерес в качестве донирующей органической части представляют лигандные системы о-хинонового и родственного им о-иминобензохинонового типов. Акцепторная часть таких комплексов традиционно представлена нейтральными лигандными системами α -дииминового типа, имеющими, как правило, либо значительные пространственные затруднения, либо жесткий углеродный скелет.

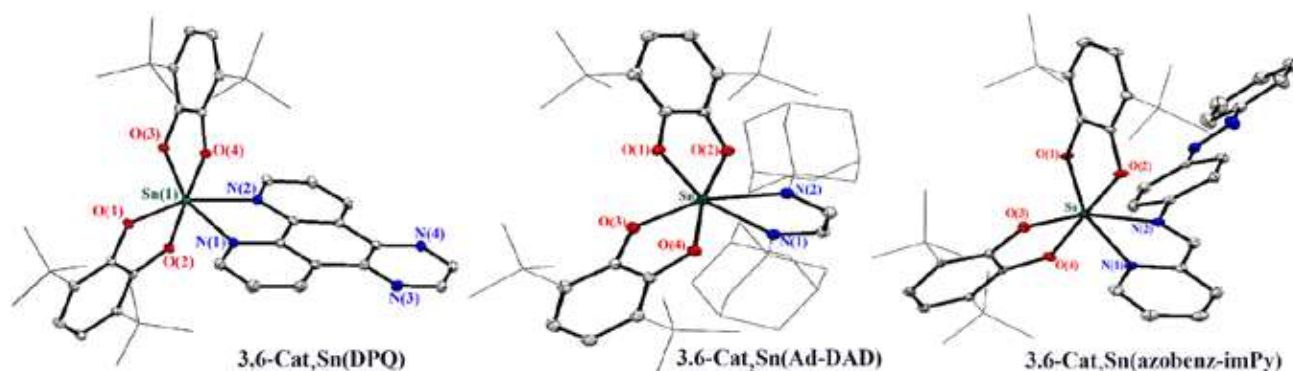


Рис. 1. Молекулярные структуры гетеролептических комплексов олова (IV). Атомы водорода не изображены для ясности.

В рамках настоящего исследования синтезированы новые катехолатные комплексы олова (IV) на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона (донор), а также различных N-донорных лигандов в качестве акцептора (функционализованные фенантролины, иминопиридины, диазабутадienes) и изучены их электронные спектры поглощения. Новые бискатехолаты демонстрируют возможность осуществления внутримолекулярного переноса заряда между донором и акцептором в комплексах с искаженной октаэдрической геометрией. Показано влияние природы дииминового лиганда на энергию переноса заряда.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект РНФ № 22-13-00351).*

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИД- ЗАМЕЩЕННОГО КОМПЛЕКСА BODIPY

Кокурина Т.В., Меркушев Д.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
kokurina-t@mail.ru*

В настоящее время борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) представляют особый интерес. Так, например, BODIPY можно использовать для маркировки белков, определения pH среды, в качестве сенсора на ионы тяжёлых металлов, в частности, ртути Hg^{2+} , а также в качестве молекулярного ротора. Стоит отметить, что BODIPY отличаются простотой модификации, что позволяет создавать разнообразные сенсоры.¹

В данной работе был проведен синтез комплекса BODIPY с заместителем (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид – ванилин) в мезо-положении. Синтез поэтапно проводился в инертной атмосфере азота, вещество очищалось после каждой стадии методами колоночной хроматографии. Структура борфторидного комплекса была подтверждена методами масс-спектрометрии, были получены спектры ЯМР 1H , ^{13}C , инфракрасной спектроскопии.

Для синтезированного BODIPY на основе ванилина были зафиксированы электронные спектры поглощения и флуоресценции в растворителях различной природы для изучения сольватохромного эффекта с применением эмпирических параметров полярности Камлета-Тафта и Каталана.

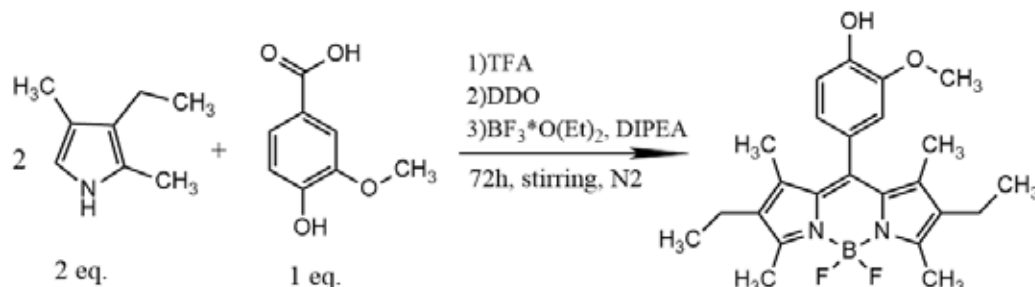


Рис. 1. Схема синтеза рассматриваемого мезо-замещенного комплекса BODIPY

Синтезированный борфторидный комплекс имеет перспективы для дальнейшего изучения его свойств в качестве флуоресцентного pH-сенсора.

Для этого были получены спектральные характеристики при титровании раствора, изучена зависимость интенсивности и положения пиков от pH, демонстрирующие обратимый отклик соединения на изменения pH-среды.

1. Marfin, Y.S. Fluorescent properties of 8-substituted BODIPY dyes: Influence of solvent effects / Y.S. Marfin, D.A. Merkushev, S.D. Usoltsev, M.V. Shipalova, E.V. Rumyantsev // *J. Fluoresc.* 2015. 25, 1517–1526.

АКТИВАЦИЯ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА ДИМЕРНЫМ КОБАЛЬТ ПОРФИРИНОМ: ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВЫСОКООКИСЛЕННЫХ ФОРМ

Кречуняк Н.В.¹, Зайцева С.В.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
qwet-qwet99@mail.ru

Поскольку простетическая группа гемовых ферментов использует каркас порфирина, синтетические металлопорфириновые комплексы и их аналоги оказались эффективными моделями для изучения факторов, контролирующих и регулирующих реакцию способностью активного центра природных редокс систем. Путем точной настройки стерических эффектов и электронных свойств через модификацию первичной и вторичной координационных сфер соединений порфиринового типа можно создавать миметики с высоким потенциалом практического использования.

Новый биоинспирированный подход к разработке катализаторов окисления основан на использовании, в качестве молекулярной платформы, димерных комплексов переходных металлов с тетрапиррольными макроциклическими лигандами. Переход к биядерным комплексам позволяет увеличить число реакционных центров в молекуле, а природа связывающего мостика может способствовать образованию π -катион-радикальных димеров с полностью сопряженной или несопряженной электронной системой, характеризующихся высокой каталитической активностью [1]. В связи с этим, для детализации механизма процесса активации перекисных соединений, в данной работе изучена реакция 2,6-бис[кобальт-15'-(3'',5'')-ди-трет-бутилфенил)-3',7',13',17'-тетраметил-2',8',12',18'-тетраэтилпорфин-5'-ил]-4-трет-бутилфенола с трет-бутилгидропероксидом (ТБГП) в ацетонитриле, дихлорметане и бензоле при 295К.

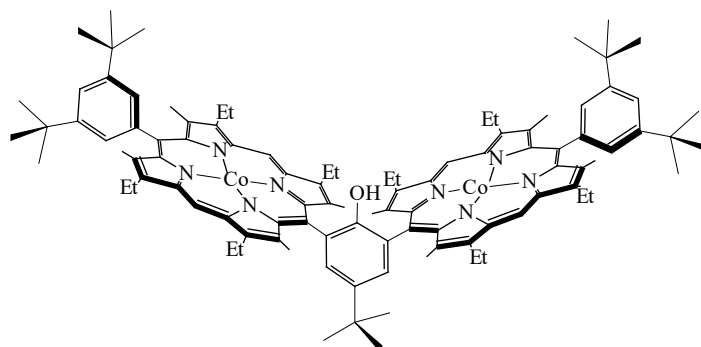


Схема 1. 2,6-бис[кобальт-15'-(3'',5'')-ди-трет-бутилфенил)-3',7',13',17'-тетраметил-2',8',12',18'-тетраэтилпорфин-5'-ил]-4-трет-бутилфенол ((CoP)₂Ph)

Получены кинетические характеристики и предложен возможный механизм генерирования высокоокисленных форм (CoP)₂Ph (катион радикал и изопорфирин). Показана реакционная способность активных интермедиатов при окислении метиленового голубого и β -каротина. Выявлены условия, влияющие на скорость процесса, редокс-состояние и активность интермедиатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке темы научно-исследовательских работ
ИХР РАН № 122040500043-7

[1] Sanfui S., Usman M., Sarkar S., Pramanik S., Garribba E., Rath S.P.// Inorg. Chem., 2022, Vol. 61, P. 8419–8430.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ IVБ ГРУППЫ

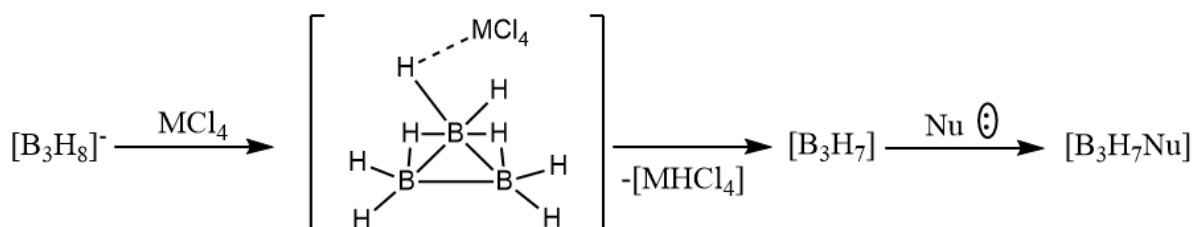
Лукошкова А.А.¹, Шуляк А.Т.², Селиванов Н.А.², Быков А.Ю.², Жижин К.Ю.², Кузнецов Н.Т.²

¹МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
лаборатория химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия
anya.lukoshkova@yandex.ru

Октагидридотриборатный анион $[B_3H_8]^-$ способен вступать в реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [1, 2]. Известно, что в качестве электрофильных индукторов могут выступать галогениды металлов IVБ группы. Однако имеющихся в литературе данных недостаточно для понимания процессов протекания реакции замещения гидридного водорода в октагидридотриборатном (1-) анионе.

В ходе работы нами изучена возможность образования замещенных производных с различными N, O – нуклеофилами в присутствии галогенидов Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV) в различных растворителях. Стоит отметить, что в ненуклеофильном растворителе происходит взаимодействие электрофила с нуклеофилами с образованием комплексов, что существенно снижает выход продукта вплоть до его полного отсутствия. Тем не менее, в присутствии более сильного нуклеофила – триэтиламина наблюдается образование замещенного продукта, выход которого увеличивается в ряду Hf < Zr < Ti. Применение таких нуклеофильных растворителей, как диоксан и тетрагидрофуран, приводит к образованию замещенного производного, а расщепления борного остова не происходит.

В работе нами получены замещенные производные $[B_3H_7THF]$, $[B_3H_7Diox]$, $[B_3H_7NHEt_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$ в присутствии $TiCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$ в качестве электрофила-индуктора. Предполагаемый механизм реакции:



Образование замещенных продуктов подтверждается результатами ИК-спектроскопии и ¹¹B ЯМР-спектроскопии.

[1] Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts // Inorganica Chimica Acta – 1977. – №24 – P. 191–194;

[2] Быков А.Ю., Razgonyaeva G.A., Mal'tseva N.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. A new method of synthesis of the $B_3H_8^-$ anion // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2012. – №57, V.4. – P. 471–473.

$\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ и $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$ – ПЕРВЫЕ БОРАТ-ИОДИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРАМИ СОЛЕВОГО ВКЛЮЧЕНИЯ

Манелис Л.С.^{1,2}, Чаркин Д.О.^{1,2}, Волков С.Н.^{2,3}, Аксенов С.М.²

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

² Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, Россия.

³ Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия.
l.manelis@mail.ru

Исключительные свойства боратов (нелинейно-оптическая активность, прозрачность в широком оптическом диапазоне, включая УФ-область), высокая термическая и химическая стойкость делают бораты одним из самых перспективных материалов для нелинейно-оптических приложений. Введение в состав дополнительных анионов существенно расширяет возможности поиска новых материалов. Наиболее подробно изучены бороксофториды, борат-хлориды и -бромиды металлов 1 и 2 групп. Данные по борат-иодидам практически отсутствуют из-за склонности иодидов к окислению и ожидаемой высокой гигроскопичности.

Поиск иодидных аналогов описанных в литературе хлоридов и бромидов $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ и $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7\text{X}$ [1, 2] привел к получению первых борат-иодидов щелочных металлов: $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ [3] и $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$ ($\text{Na}_{2.833}\text{B}_4\text{O}_{7.0833}$). Из них первый является полным структурным аналогом соответствующего бромиды; структуры $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ и $\text{Na}_{2.833}\text{B}_4\text{O}_{7.0833}$ очень сходны.

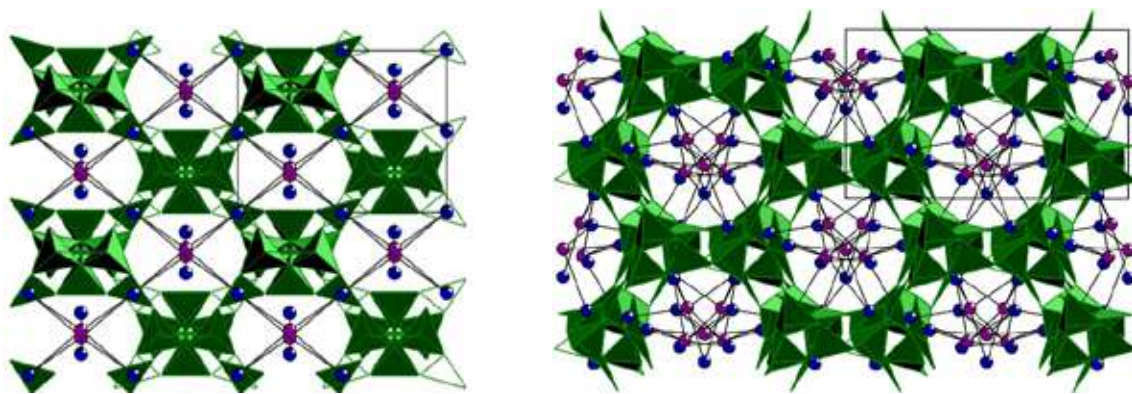


Рис.1. Структуры $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ (слева) и $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$ (справа), атомы натрия и иода показаны – синим и фиолетовы. Бор-кислородный каркас дан в полиэдрическом представлении.

По данным монокристаллической рентгеновской дифракции уточнены структуры новых борат-йодидов. Они могут быть представлены как структуры солевого включения. Отсутствие центра симметрии в структуре $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$ делает его материалом перспективным для нелинейно-оптических приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-00216.

[1] Bai C. et al. Effect of halogen (Cl, Br) on the symmetry of flexible perovskite-related framework. //Inorg. Chem. – 2014. – V. 53. – P. 11213-11220.

[2] Bai C et al. $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7\text{X}$ (X = Cl, Br): two new borate halides with a 1D Na-X (X = Cl, Br) chain formed by the face-sharing XNa_6 octahedra. // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 12416-12422.

[3] Volkov S.N. et al. Where the extraordinary meet: a cascade of isosymmetrical superionic phase transitions and negative thermal expansion in a novel silver salt-inclusion borate halide. // CrystEngComm – 2022. – V. 24. – P. 4174-4179.

ЖЕСТКИЕ ДИБЕНЗОФЕНАЗИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ТИПА ДЛЯ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) – ЭФФЕКТИВНЫХ КРАСНЫХ И ИНФРАКРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Мещерякова Е.А.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2} Безубов С.И.²

¹ *Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН*

² *МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет
elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru*

Технология OLED позволяет создавать энергоэффективные дисплеи, а особый интерес для оптоэлектроники представляют инфракрасные диоды. Циклометаллированные комплексы иридия (III), благодаря своей стабильности, оптическим свойствам и широкому потенциалу их модификации, являются перспективными люминофорами, однако низкие квантовые выходы люминесценции в области низких энергий препятствуют их активному применению [1].

Одной из причин снижения эффективности такой люминесценции является интенсивная безызлучательная внутримолекулярная колебательная релаксация. Для ее уменьшения предлагается использование дибензохинолинового каркаса в качестве жесткого полиароматического лигандного фрагмента, что должно привести к повышению квантового выхода люминесценции. В свою очередь, внедрение донорных морфолиновых фрагментов в данную лигандную систему позволит эффективно модулировать длину волны эмиссии соответствующих комплексов.

В данной работе синтезированы два дибензофеназиновых лиганда и соответствующие гетеролептические комплексы иридия(III) с ацетилацетоном в качестве дополнительного лиганда. Целевые соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (¹H ЯМР, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых получены кристаллические структуры с помощью рентгеноструктурного анализа.

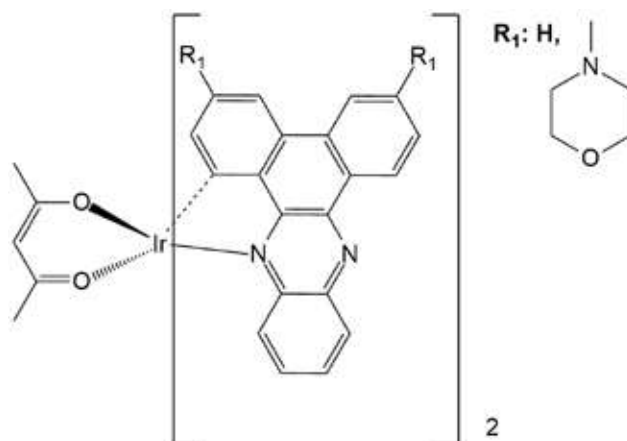


Рис. 1. Комплексы, синтезированные в данной работе

[1] Y.Zhang, J.Qiao. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications. — iScience Vol. №24, 2021.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ 3d-4f ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С КОБАЛЬТОМ И L-ИЗОЛЕЙЦИНОМ

Милых А.С., Семешкина Д.Д., Хашеватская В.И., Долженко В.Д.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
semeshkina.d@gmail.com*

Полиядерные комплексы лантаноидов с d-металлами обладают большим потенциалом в использовании в качестве молекулярных магнетиков. Введение d-металла в лантаноидный комплекс также может влиять на интенсивность люминесценции иона РЗЭ и, соответственно, имеет применение в флуоресцентных устройствах и ионных датчиках [1]. В литературе есть данные об успешно синтезированных соединениях Ni, Cu и Zn с РЗЭ, но про подобные соединения кобальта информации крайне мало [2]. В данной работе получены и охарактеризованы 3d-4f комплексы с кобальтом, различными РЗЭ и L-изолейцином.

Получены $[\text{LnCo}_6(\text{Ile})_{12}](\text{PF}_6)_3$ и $[\text{LnCo}_6(\text{Ile})_{12}](\text{ClO}_4)_3$ (Ln = La, Ce). Синтез проводили в три этапа. Сначала получали $\text{Co}(\text{Ile})_2$. Для этого $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в горячей воде и смешивали с аммиачным раствором L-Ile в мольном соотношении 1:2. Затем аммиак отгоняли с помощью роторного испарителя, при этом выпадал розовый осадок изолейцината кобальта. Следующую стадию проводили в аргонированном метаноле с целью предотвращения окисления Co(II) до Co(III), которое происходит в присутствии воды и кислорода. $\text{Co}(\text{Ile})_2$ растворяли в небольшом объеме метанола, добавляли к нему хлориды La и Ce соответственно, затем нагревали в течение 30-40 минут до изменения окраски раствора с фиолетового на красноватый, что указывает на образование комплексного катиона $[\text{LnCo}_6(\text{Ile})_{12}]^{3+}$ (Ln = La, Ce). На последнем этапе катион осаждали анионами ClO_4^- и PF_6^- .

$\text{Co}(\text{Ile})_2$ исследовали с помощью термогравиметрии, комплексонометрического титрования и ИК-спектроскопии. Полученные 3d-4f соединения охарактеризовали методами РФА, РСА, ИК. По данным РСА, ион РЗЭ находится в октаэдрической полости, образованной атомами кобальта, а изолейцин является мостиковым лигандом. Согласно РФА, все полученные соединения изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе R3.

[1] Xiang S.-C., Hu S.-M., Sheng T.-L., Chen L., Wu X.-T. Controllable Assembly, Structures, and Properties of Lanthanide–Transition Metal–Amino Acid Clusters // *Controlled Assembly and Modification of Inorganic Systems*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. – P. 161-206.

[2] Canaj A. B. et al. α -Amino acids: Natural and artificial building blocks for discrete polymeric clusters // *Polyhedron*. 2018. V. 151. P. 1-32.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ НА СВОЙСТВА SMMs АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ-ХИНОЛИН-2-КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ

Михайлов Н.М.^{1,2}, Гавриков А.В.²

¹Национальный исследовательский институт “Высшая школа экономики”,
Москва, Россия

²ИОНХ РАН, Москва, Россия
nmmikhaylov_1@edu.hse.ru

В настоящее время исследования магнитного поведения комплексов лантанидов сосредоточены на поиске эффективных молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMMs), способных сохранять остаточную намагниченность в течение некоторого времени после отключения внешнего магнитного поля. Это свойство позволяет рассматривать такие соединения в качестве потенциально более эффективной альтернативы традиционным

магнитным материалам для записи, обработки и хранения информации. Подавляющее большинство соответствующих исследований сосредоточено на производных Dy^{3+} , тогда как SMMs на основе более тяжелых Ln^{3+} до сих пор остаются существенно хуже изученными. Кроме того, поиск эффективных SMM предполагает получение комплексов, демонстрирующих не только высокие характеристики SMM (в первую очередь, энергетическими барьерами перемагничивания, $\Delta E_{eff}/k_B$), но и достаточную для потенциального практического применения химическую/термическую стабильность.

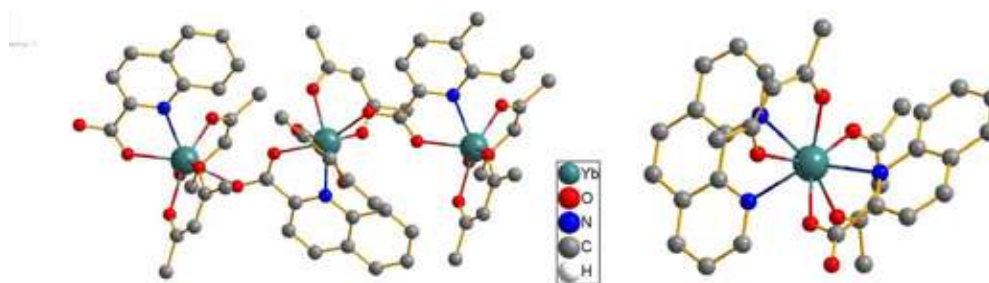


Рис. 1 Молекулярные структуры комплексов 1 и 2

В докладе представлены результаты исследования как SMMs новых комплексов Yb^{3+} с анионами ацетилацетона ($acac^-$) и хинолин-2-карбоновой кислоты (Q^-) – $[Yb(acac)_2(Q)]_n$ (1) и $[Yb(acac)_2(Q)(phen)]$ (2, phen = 1,10-фенантролин). В результате оптимизации методик синтеза были получены практически однофазные (РФА) образцы 1 и 2, содержащие пригодные для структурной характеристики монокристаллы. Это позволило установить молекулярные (рис. 1) и кристаллические структуры 1 и 2, а также изучить их магнитное поведение в постоянном магнитном поле и переменных полях различной напряженности с

целью обнаружения свойств SMMs. Обсуждается влияние на характеристики SMMs 1 и 2 важнейших особенностей строения – ядерности, конфигурации координационного окружения (его геометрии, природы и взаимного расположения неэквивалентных донорных центров), расстояния между соседними металлоцентрами и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РФФ-22-73-10189

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II) С 4,4'-ДИКАРБОКСИ-2,2'-БИПИРИДИНОМ И РАЗЛИЧНЫМИ 1-ФЕНИЛ-2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Мишуринский С.А., Лаврова М.А., Долженко В.Д.

*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
santuramiro@gmail.com*

Циклометаллированные комплексы рутения (II) представляют научный интерес в качестве фотосенсибилизаторов. Засчёт донорного C^N лиганда происходит поглощение света, далее через π-мостик происходит перенос заряда на якорный лиганд, откуда электроны инжектируются в зону проводимости полупроводника. На первом этапе работы была синтезирована серия комплексов состава [Ru(bzm-R)(dmdcbp)₂]⁺PF₆⁻ (R: 4-Cl, 4-NO₂, 4-H, 4-NMe₂, 3,4-(OMe)₂). Исследование оптического поглощения, люминесценции и окислительно-восстановительных потенциалов полученных комплексов продемонстрировало эффект введения различных заместителей в арильный фрагмент бензимидазола. Полученная серия комплексов была протестирована в качестве красителей в солнечной ячейке Гретцеля, наибольшую эффективность продемонстрировал комплекс с двумя группами –OMe, однако, превзойти эффективность стандартного красителя не удалось. По результатам выполненной работы была опубликована статья [1].

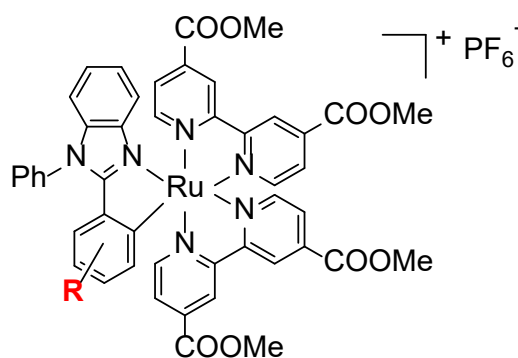


Рис. 1. Структура [Ru(bzm-R)(dmdcbp)₂]⁺PF₆⁻

На втором этапе работы была синтезирована серия комплексов с заместителями иного рода: заместитель с σ-донорными свойствами –CH₃, заместитель с σ-акцепторными свойствами –CF₃, заместитель с сильными σ-акцепторными свойствами и слабыми π-донорными –F, и похожий по акцепторным свойствам на –NO₂, но имеющий линейное строение, –CN. Состав и строение полученных комплексов подтверждены методами спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии и РСА.

По данным электронной спектроскопии поглощения можно сделать вывод, что введение донорного заместителя в арильный фрагмент бензимидазола приводит к сдвигу максимумов поглощения в более длинноволновую область. Исследование методом люминесцентной спектроскопии и измерение времён жизни возбуждённого состояния показало, что испускание комплексов происходит из двух состояний разной мультиплетности. Также методом циклической вольтамперометрии были получены окислительно-восстановительные потенциалы пары Ru⁺³/Ru⁺², при увеличении донорности заместителей ОВП понижается.

[1] Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.

N-ЦИМАНТРЕНИЛМЕТИЛФТАЛИМИД - НОВЫЙ ЗАМЕЩЁННЫЙ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ ФТАЛИМИД: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Москалев К.Д., Телегина Л.Н., Келбышева Е.С.

*Лаборатория механизмов реакций ИНЭОС РАН, Россия, Москва
wonick@yandex.ru*

Фталимиды важный класс соединений, обладающий ярко выраженными оптическими и электрохимическими свойствами. Введение акцепторной электро- и фоточувствительной цимантренильной группы, способной к созданию фотохромных систем на основе фотоиндуцируемого лигандного обмена у атома марганца, во фталимидные производные может привести к созданию нового класса акцепторных материалов с легко настраиваемыми свойствами. В данной работе изучены электрохимические и оптические свойства модельного соединения **1**, состоящей из двух электроноакцепторных групп – фталимидного и цимантренильного фрагментов, σ -связанных между собой метиленовым мостиком для свободного вращения. В работе проведен сравнительный анализ металлорганической молекулы **1** и органического аналога **S** (Схема 1) на основе данных, полученных методами ИК и ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии и подтвержденных DFT расчетами. Протекание фотолиза всесторонне изучено описанными выше методами, что позволило установить структуру, термодинамические, кинетические и спектральные свойства новых соединений и сопоставить со свойствами **1** и **S**.

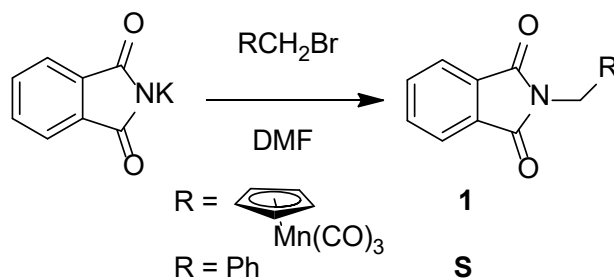


Схема. 1. Получение фталимидных производных

Анализ ИК и ^1H ЯМР спектров показывает, что при облучении трикарбонильного комплекса **1** происходит отщепление CO лиганда и образуется дикарбонильный хелат **2** за счет координации одного атома кислорода имидного цикла с электронодефицитным атомом марганца, что также подтверждается DFT расчетами.

В ходе фотоиндуцируемого лигандного обмена наблюдается появление широкой интенсивной полосы поглощения с максимумом 633 нм, окраска раствора становится темно-синей. Циклическая вольтамперометрия показала, что облучение в ацетонитриле и хлористом метиле приводит к изменению не только потенциалов окисления, протекающего на атоме марганца, но и наблюдается сдвиг потенциала восстановления фталимидной группы на 0.3 В и 0.2 В, соответственно.

Полученные данные позволили сделать принципиальный вывод о потенциальной возможности использования данного типа соединений при создании фото- и электроактивных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 23-23-00192

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОЧЕТАЮЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ГАЛОГЕНЫ И ТРИМЕТИЛФЕНОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Мыкина Е.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

ИГХТУ, Иваново, Россия.

mykina.katerina@yandex.ru

В последнее время внимание исследователей всё чаще привлекает изучение физико-химических свойств и возможности применения соединений, относящихся к группе фталоцианинов. Введение на периферию фталоцианина феноксильных заместителей и атомов галогенов придает этим уникальным соединениям хорошую растворимость в органических растворителях и открывает новые возможные области применения, например, повышает активность фотосенсибилизаторов на основе фталоцианина.

Настоящее сообщение посвящено синтезу триметилфеноксихлорзамещенных фталонитрилов и металлфталоцианинов магния и цинка на их основе, а также изучению спектральных свойств для синтезированных комплексов.

Путем нуклеофильного замещения атомов хлора в 3,4,5,6-тетрахлорфталоцитриле на триметилфеноксильные группы в различном мольном соотношении были получены 4-триметилфенокси-3,5,6-трихлорфталоцитрил и 4,5-триметилфенокси-3,6-дихлорфталоцитрил. Процесс проводили в диметилформамиде, варьируя при этом время, температуру синтеза и щелочные агенты. Определены условия реакции для преимущественного моно- и дизамещения атома хлора в молекуле тетрахлорфталоцитрила. Подобраны методики для разделения полученных смесей и выделения целевого продукта.

На основе синтезированных фталонитрилов (1, 2) темплатной конденсацией получены соответствующие комплексы магния и цинка. Подобраны условия для выделения и очистки синтезированных комплексов.

Идентификацию всех синтезированных соединений осуществляли с привлечением современных физико-химических методов.

Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в органических растворителях. Показано влияние природы металла-комплексобразователя, заместителей и природы растворителя на характер электронных спектров. Определен квантовый выход флюоресценции для синтезированных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 22-73-10158 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» (при поддержке Минобрнауки России, соглашение №075-15-2021-671).

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 1,2-ДИФЕНИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛОМ И N,O- И N,N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ныхрикова Е.В.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОХ РАН

²МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

nihrikova.kate@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия являются интересными объектами исследования благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам и их вариативности в зависимости от используемых лигандов. В последние годы возрос интерес к изучению таких комплексов ввиду их потенциального применения для решения актуальных задач фотовольтаики, сенсорики, катализа и биоимиджинга.

На предыдущем этапе работы было изучено взаимодействие пентакоординированного комплекса $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]\text{Cl}$, где $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ - 1,2-дифенилфенантроимдазол, с 2-пиридинкарбоновой кислотой, 2-пиридинметанолом, 2-пиколиламином и 2-(2-пиридил)этанолом. Комплексы охарактеризованы ¹H ЯМР спектроскопией, РСА, РФА, УФ-спектроскопией, циклической вольтамперометрией. Полученные комплексы являются катионными (не происходит депротонирования ни одного из дополнительных лигандов) и имеют различные размеры металлоцикла, образуемого в ходе реакции, схема которой представлена на рис.1. В свою очередь, за счет конформационной подвижности данных лигандных фрагментов влияние этого эффекта на структуры оказалось не столь значительным.

Продолжая развивать представления о том, как увеличение металлоцикла влияет на свойства комплексов, мы синтезировали новые лиганды – 2-(2-пиридил)пропанол и 2-пиридинпропионовую кислоту, являющиеся гомологами ранее использованных соединений, и испытали их в качестве дополнительных лигандов.

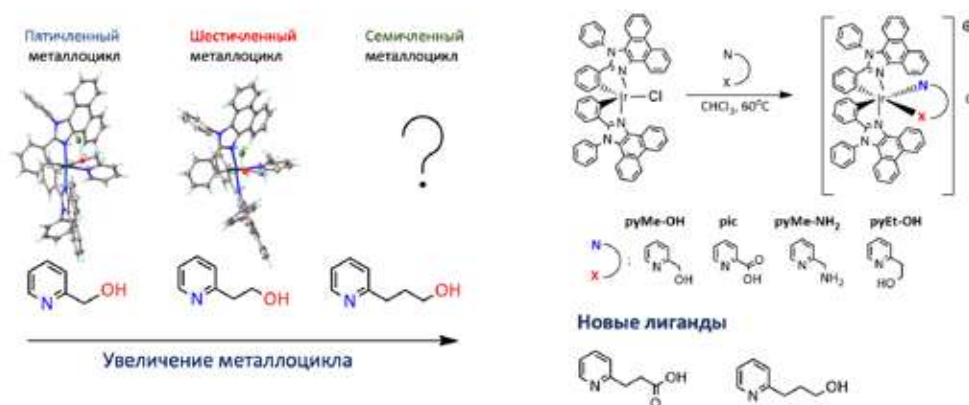


Рис.1. Схема синтеза комплексов иридия(III) и молекулярные структуры комплексов, образованных гомологичными спиртами.

РАЗДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

Овчинникова А.А.^{1,2}, Демаков П.А.¹

¹Институт Неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

²Новосибирский государственный университет
a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

В промышленности циклогексан получают исключительно гидрированием бензола, но последующее их разделение является трудоемкой задачей из-за близких значений плотности и температуры кипения. Один из перспективных методов разделения бензола и циклогексана – селективная сорбция с помощью металл-органических координационных полимеров (МОКП). Пористые МОКП содержат полости варьируемых размера, формы и химического сродства, за счёт чего возможно избирательное выделение нужного компонента из трудноразделимой смеси. Комбинирование различных органических лигандов с ионами металлов разной природы обеспечивает практически неограниченные возможности “дизайна” сорбента.

Ранее в литературе для МОКП $[Zn_4O(cdc)_3]$ (cdc^{2-} = кубан-1,4-дикарбоксилат) было показано, что С–Н связь алициклического остова лиганда является главным адсорбционным центром для молекулы бензола [1]. Этот факт открывает возможности построения эффективных сорбентов на основе легкодоступных насыщенных дикарбоновых кислот для выделения бензола.

В работе поставлена цель проверить предположение об эффективности адсорбции бензола координационными полимерами с алициклическими лигандами на большем круге объектов. Воспроизведен синтез и исследованы сорбционные свойства для пяти описанных в литературе МОКП на основе промышленно доступной *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты H_2chdc : $[Ga(OH)(chdc)]$ (1), $[Al(OH)(chdc)]$ (2), $[Ca(H_2O)_2(chdc)]$ (3), $[Zr_6O_4(OH)_4(chdc)_6]$ (4), $[Cu_2(chdc)_2]$ (5). Установлены высокие адсорбируемые объемы бензола для 4 и 5. Изотермы сорбции бензола и циклогексана при 298 К показывают обратимость этих процессов, а селективность разделения $C_6H_6 : C_6H_{12}$ составляет около 4 : 1, что подтверждает выдвинутое нами предположение о перспективности использования насыщенных лигандов в координационных полимерах для промышленной очистки циклогексана и выделения бензола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-20179.

[1] Macreadie, L. K., Mensforth, E. J., Babarao, R., Konstas, K., Telfer, S. G., Doherty, C. M., Tsanaktisidis, J., Batten, S. R., Hill, M. R CUB-5: A Contoured Aliphatic Pore Environment in a Cubic Framework with Potential for Benzene Separation Applications // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141, No. 9. – P. 3828–3832.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II) С 4,4'-ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ- 2,2'-БИПИРИДИНОМ И РАЗЛИЧНЫМИ 2-АРИЛБЕНЗОКСАЗОЛАМИ

Павлова Е.А., Лаврова М.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
Elizpava@yandex.ru*

В последнее время ежегодно увеличивается использование солнечных элементов. Среди элементов третьего поколения на основе органических веществ отдельно выделяют устройства фотоэлектрохимического типа. Среди комплексов d-металлов для полипиридиновых комплексов рутения (II) достигнута наиболее высокая эффективность в солнечных элементах, сенсibilизированных красителем (DSSC) – ячейках Грэтцеля. Однако данные комплексы неспособны выдерживать длительную работу ячейки, что делает ячейки неконкурентоспособными на рынке. Циклометаллированные комплексы Ru (II) являются удобными соединениями из-за возможности тонкой настройки их фотофизических и электрохимических свойств, а также имеют повышенную кинетическую стабильность относительно полипиридиновых комплексов за счет наличия ковалентной связи Ru-C.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы рутения (II) с 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой и 2-арилбензимидазолами [1]. В этой работе мы решили проверить, как будет замена гетероатома (одного азота на кислород) влиять на свойства комплексов. В качестве донорных C^N лигандов в данной работе были выбраны бензоксазолы. Выбранные лиганды (L-R) имеют в составе сильно различающиеся по донорно-акцепторным свойствам хромофорные группы (R= 4-N(Me)₂; 3,4-OMe; 4-H; 4-NO₂; 4-F). В качестве акцепторного лиганда был выбран диметиловый эфир 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислоты (dmdcbp).

Полученные комплексы состава [Ru(L-R)(dmdcbp)₂]PF₆ охарактеризованы спектрами ¹H ЯМР, исследованы электронной спектроскопией поглощения, люминесцентной спектроскопией и циклической вольтамперометрией.

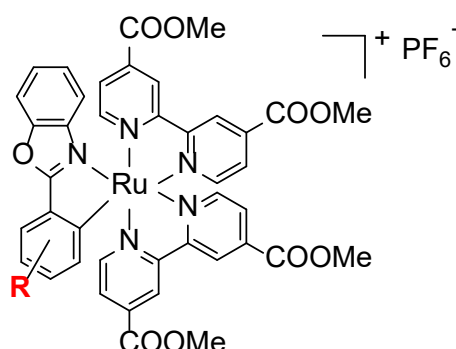


Рис. 1. Исследуемый комплекс состава [Ru(L-R)(dmdcbp)₂]PF₆⁻, где (R= 4-N(Me)₂; 3,4-OMe; 4-H; 4-NO₂; 4-F)

[1] Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru (ii) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 46. – С. 16935-16945.

МОНОЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II): КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Панина М.В.^{1,2}, Медведев А.Г.², Якушев И.А.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

maaria381@gmail.com

Комплексы платины широко используются в практике как координационные соединения, каталитически активные материалы и препараты, обладающие биологической активностью. Известные синтетические подходы позволяют получать комплексы платины(II) с N-донорными лигандами и широким рядом дикарбоновых алифатических кислот [1]; в то время как подходы к синтезу близких по структуре соединений с одноосновными кислотами сопряжены с синтетическими сложностями, и, как правило, низкими выходами. Альтернативным подходом к синтезу плоскоквадратных комплексов платины с различными карбоновыми кислотами и лигандами является использование катионноанионных комплексов платины в качестве исходных соединений для синтеза [2] (рис. 1).

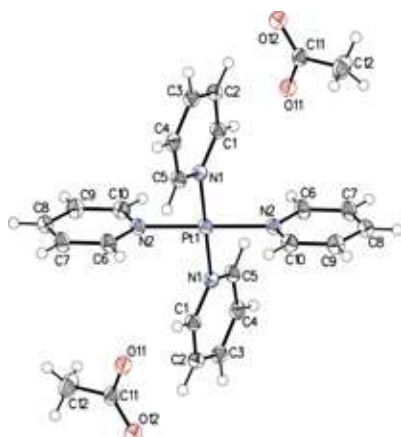


Рис. 1. Молекулярная структура катионноанионных комплексов платины $[Pt(L)_4](OOCR)_2$

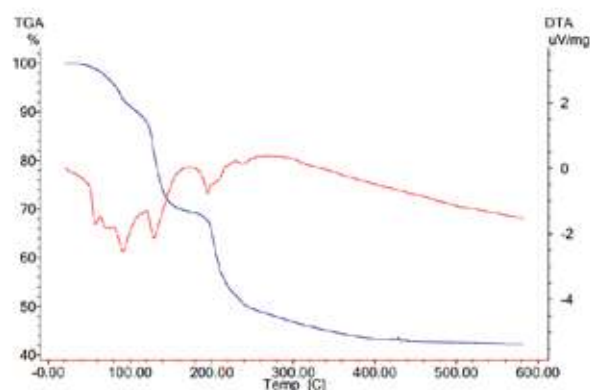


Рис. 2. Данные ДТА (красная линия) и ТГ (синяя линия) для $[Pt(Py)_4](OOCMe)_2$

Предприняты попытки на основе ранее разработанной синтетической методики расширить круг возможных азотсодержащих лигандов на моноалкилзамещенные пиридины (пиколин) и неароматические N-донорные лиганды. На примере комплекса $[Pt(Py)_4](OOCMe)_2$, изученного методом ДТАТГ (рис. 2), показано, что термораспад комплекса протекает в мягких условиях (до 200°C), ступенчато, и на первом этапе происходит отщепление двух молекул пиридина, а дальнейшее повышение температуры ведет к образованию металлической платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 187310206П).

1. Dimitrijević Stojanović M.N., Franich A.A., Jurišević M.M. *et al.* // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 231. P. 111773.
2. Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., Dorovatovskii P.V. *et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 935.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ ЛИГАНДАХ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ IR-ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ [Ir(cod)L]

Подольяко И.А.¹ Ильин И.Ю.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

i.podolyako@g.nsu.ru

Тонкопленочные материалы на основе иридия находят применение в электрохимии, медицине, катализе и оптике [1]. Одним из наиболее перспективных методов получения подобных покрытий является химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ, МОСVD). Для успешной реализации этого метода необходимо, чтобы прекурсоры обладали высокой летучестью, стабильностью в газовой фазе и невысокой температурой разложения. Поэтому анализ связи между строением лигандов и термодинамическими характеристиками соответствующих комплексов-прекурсоров является актуальной задачей. Применение квантово-химических расчетов позволит упростить эту задачу.

В ходе исследования впервые были синтезированы и охарактеризованы набором методов (ИК, ЯМР, СНН) два комплекса [Ir(cod)(R₁C(O)CHC(O)R₂)] (cod — 1,5-циклооктадиен, R₁ = CH₃, R₂ = C₂F₅ (pfac) и R₁ = CF₃, R₂ = C₂F₅ (osfac)). Для обоих комплексов была решена структура в твердой фазе. Сопоставляя полученные результаты с данными ТГ уже описанных в литературе комплексов [Ir(cod)L] L = hfac (1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонат) и tfac (1,1,1-трифтор-2,4-пентадионат) [2] можно наблюдать увеличение летучести с ростом числа атомов фтора в молекуле.

Для комплексов [Ir(cod)L], с использованием программы ADF, рассчитаны энергии связей Ir-cod и Ir-L (L=hfac, tfac, pfac, osfac, asac) (Таб.1). Полученные величины коррелируют с значением химсдвигов >C–H группы дикетонов и =C–H группы cod.

Таблица 1. Энергия связи иридия с лигандами в комплексах [Ir(cod)L] и δ¹H-ЯМР.

L	Энергия связи Ir-cod кДж/моль	Энергия связи Ir-L кДж/моль	δ ¹ H-ЯМР, ppm	
			4H, =CH, cod	1H, C(γ)-H, L
Tfac	-484,33	-730,20	4,13	5,94
Pfac	-483,29	-720,12	4,11	5,98
Hfac	-485,97	-671,49	4,33	6,33
Osfac	-485,61	-664,19	4,30	6,38
Asac	-482,17	-790,20	3,97	5,51

[1] Vasilyev V.Y. Chemical vapour deposition of Ir-based coatings: Chemistry, processes and applications // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 41. P. 32034–32063.

[2] Vikulova E.S. Volatile iridium(I) complexes with β-diketones and cyclooctadiene: syntheses, structures and thermal properties // J. Coord. Chem. 2016. Vol. 69, № 15. P. 2281–2290.

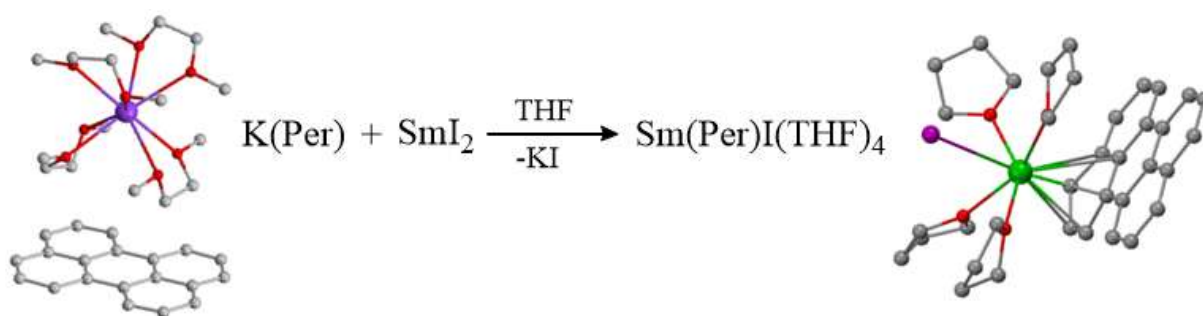
ПЕРВЫЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС САМАРИЯ С ПЕРИЛЕНОМ

Полякова С.К., Балашова Т.В., Баранов Е.В., Бочкарев М.Н.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
spqrz16968@gmail.com*

Перилен – полициклический ароматический углеводород, хорошо известный яркой люминесценцией с высоким квантовым выходом, большими коэффициентами экстинкции, термо- и фотостабильностью. Благодаря сочетанию этих свойств перилен и его производные нашли широкое применение в оптоэлектронике, фотокатализе, биоимиджинге, в создании сенсоров и флуоресцентных меток. К настоящему времени существует лишь два примера периленовых комплексов лантаноидов $\text{Ln}(\text{Per})\text{I}(\text{DME})_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Dy}$), синтезированных восстановлением перилена диiodидами неодима и диспрозия [1].

Нами получен первый металлоорганический комплекс самария с периленом – $\text{Sm}(\text{Per})\text{I}(\text{THF})_4$ – по реакции диiodида самария SmI_2 с периленидом калия $\text{K}(\text{Per})$ в среде ТГФ.



Строение комплекса $\text{Sm}(\text{Per})\text{I}(\text{THF})_4$ установлено методами РСА, ЭПР-спектроскопии и магнитных измерений. В комплексе атом самария координирован молекулой перилена, связанной с металлом через одно ароматическое кольцо η^4 -связью, атомом йода и четырьмя нейтральными молекулами ТГФ. Величина магнитного момента и наличие сигнала ЭПР твердого образца $\text{Sm}(\text{Per})\text{I}(\text{THF})_4$ свидетельствуют о том, что в полученном соединении самарий имеет степень окисления +2, а перилен находится в форме анион-радикала. Исследование люминесцентных свойств комплекса показало наличие метал-лцентрированной эмиссии в видимой области, характерной для ионов Sm^{2+} .

В дальнейшем планируется изучение химических и фотофизических свойств полученного комплекса самария.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-23-00547

[1] Балашова Т.В., Полякова С. К., Фагин А. А., Ильичев В. А., Кожанов К. А., Баранов Е. В., Фукин Г. К., Бочкарев М. Н. Первые периленовые комплексы неодима и диспрозия – Коорд. хим., 2023.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА С ТРИЭТИЛАМИНОМ

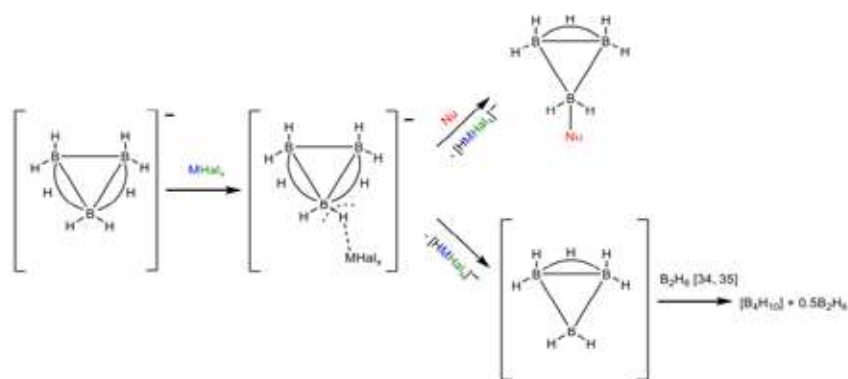
Посыпайко Е.Е.^{1,2}, Лукошкова А.А.^{2,3}, Шуляк А.Т.², Селиванов Н.А.², Быков А.Ю.², Жижин К.Ю.², Кузнецов Н.Т.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, лаборатория химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия

³Российский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия
lizapos2003@gmail.com

Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ способен вступать в реакции электрофильно индуцируемого нуклеофильного замещения. В качестве хороших индукторов выступают галогениды металлов, что подробно отражено в [1]. Так, использование $TiBr_4$, $TiCl_4$, WCl_6 , и $GeCl_4$ [2] в реакции взаимодействия $[B_3H_8]^-$ с THF приводит к образованию замещенного продукта $[B_3H_7THF]$. Анион также вступает в реакции с THF, $P(C_6H_5)_3$, $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$ в присутствии хлоридов и комплексов ртути [2]. Однако в литературе описано очень мало примеров реакций замещения гидридного водорода в октагидротриборатном (1-) анионе. В данной работе нами были получены замещенные производные $[B_3H_7NEt_3]$ в присутствии $TiCl_4$, $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в качестве электрофилов-индукторов.



Scheme 3. Possible scheme of the substitution reaction in the octahydrotriborate anion.

Рис. 1. Предполагаемый механизм замещения октагидротриборатного аниона в присутствии кислоты Льюиса. [3]

Таким образом при низких температурах для хлорида циркония (IV) в присутствии Et_3N позволяет за короткое время (1-3 часа) зафиксировать переходный комплекс вида $[B_3H_7-NHXn]^-$. Наибольшее количество замещенных производных октагидротрибората возможно получить при взаимодействии $TiCl_4$ с NEt_3 , однако при пониженных температурах выход продукта резко уменьшается. С другими индукторами выход $[B_3H_7Et_3N]$ меньше, а выход замещенного моноборана $[BH_3Et_3N]$ стабильно высок. Хлорид титана (IV) выступает как лучший индуктор для получения $[B_3H_7L]$, где L – амин.

[1] A. Drummond, J. H. Morris. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts // Inorganica Chim. Acta. 1977. Vol. 24. P. 191–194.

[2] Inorganic Syntheses / ed. Parshall G.W. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

[3] Alexandra T. Shulyak, Evgeniy O. Bortnikov, Nikita A. Selivanov, Mikhail S. Grigoriev, Alexey S. Kubasov, Andrey P. Zhdanov, Alexander Y. Bykov, Konstantin Y. Zhizhin and Nikolai T. Kuznetsov. Nucleophilic Substitution Reactions in the $[B_3H_8]^-$ Anion in the Presence of Lewis Acids. // Molecules 2022, 27(3), 746

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Родина Л.С.¹, Целых Л.О.², Уточникова В.В.²

¹*Факультет наук о материалах МГУ им.Ломоносова*

²*Химический факультет МГУ им.Ломоносова*

lubarod2012@gmail.com

Для удаленного измерения температуры в диапазоне до 400°C, например, деталей турбореактивных двигателей, самолетов и газопроводов, необходимы высокоточные термометры. Однако большинство известных устройств для измерения температуры обладают низкой чувствительностью или неудобны при измерении температуры быстро движущихся объектов или объектов малого размера, для которых необходимы не контактные способы измерения, а бесконтактные. Наиболее перспективными материалами для бесконтактной люминесцентной высокотемпературной термометрии являются координационные соединения (КС) тербия и европия, поскольку материалы на их основе обладают яркой люминесценцией с узкими полосами и с постоянным положением полос, высокой термической стабильностью и высокой чувствительностью. Откликом на изменение температуры может быть соотношение полос спектра люминесценции или времена жизни возбужденного состояния. Комбинация комплексов тербия и европия позволит создать термометр с высокой чувствительностью. В свою очередь, композитные материалы на основе люминесцирующих КС позволяют наносить сенсор на поверхности объекта малого размера или сложной формы для визуализации градиента температур. В данной работе проводились синтез и исследование КС тербия и европия, а также композитных материалов на их основе для высокотемпературной люминесцентной термометрии.

В качестве объектов исследования выбраны бензол-1,2,4,5-тетра- и -1,3,5-три-, а также нафталин-1,4,5,8-тетракарбоксилаты европия и тербия. Координированные молекулы воды влияют на зависимость интенсивности люминесценции от температуры больше, чем внутренний перенос энергии, что уменьшает диапазон чувствительности сенсора и ограничивает его до температуры дегидратации КС (100°C). Дегидратированные комплексы термически стабильны до 400°C и даже после 4 месяцев хранения на воздухе не гидратируются. В качестве матриц для композитов были выбраны термически стабильные до 160 - 170°C акрилонитрил бутадиен стирол (ABS), полилактид (PLA), полистирол (PS), а также термически стабильные до 300°C фотоотверждаемые полиимидные смолы.

Все бензол-1,2,4,5-тетра- и -1,3,5-трикарбоксилаты обладают интенсивной люминесценцией как европия, так и тербия, и имеют высокие квантовые выходы (от 20 до 70%), а нафталин-1,4,5,8-тетракарбоксилаты практически не люминесцируют. Время жизни люминесценции европия не зависит от матрицы и лиганда для КС европия и равно 0.5 мс, однако матрица ABS увеличивает время жизни Eu^{3+} с тетракарбоновой кислотой почти в 2 раза. Времена жизни люминесценции тербия в матрицах для каждого лиганда равны 1.1 мс, кроме бензол-1,3,5-трикарбоксилата в матрице PLA, которая уменьшает время жизни иона тербия до 0.6 мс. Все полученные композитные материалы проявляют температурно-зависимую люминесценцию и обладают чувствительность в диапазоне от 25 до 160°C, однако при длительном выдерживании при 160°C композитные материалы деградируют и термометры являются необратимыми. Для создания обратимого термометра для более высокотемпературного диапазона мы использовали композитные материалы на основе стабильных полиимидных смол. При этом допированный порошок КС понижает термическую стабильность смол до 270°C.

Таким образом, для высокотемпературного люминесцентного термометра были выбраны три- и тетракарбоксилаты европия и тербия, и композитные материалы на основе полиимидных фотоотверждаемых смол и выбранных КС.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА

Рыбаков И.В.¹, Виноградова Я.В.¹, Зверев С.А.², Селиванова А.А.¹, Андреев С.В.², Сахаров К.А.³

¹ИТХТ имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, Москва, Россия

²Институт дезинфектологии ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора, Москва, Россия

³Школа материаловедения и инженерии,
Наньянский технологический университет, Сингапур, Сингапур
rybublik@rambler.ru

Нанотрубки глинистого минерала галлуазита (ГНТ), состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, представляют собой перспективный объект для исследований в различных областях науки. Основная трубчатая структура способствует его применению в качестве емкости для инкапсулирования различных веществ с возможным последующим высвобождением [1].

Целью данного исследования являлось изучение физико-химических свойств ГНТ для последующей селективной сорбции репеллентных соединений. Для изучения морфологии исследуемого материала мы провели ряд экспериментов для расчета удельной площади поверхности методом адсорбции разнозаряженных красителей конго красного (КК) и метиленового голубого (МГ) по модели Ленгмюра. Протеканию данного процесса может способствовать положительный заряд внутри трубчатой структуры ГНТ и отрицательный снаружи, из-за связей Al-OH и Si-O-Si соответственно [2]. Известно, что в реакции ГНТ с H_2SO_4 происходит травление Al_2O_3 , что приводит к увеличению внутреннего просвета нанотрубок [3]. Увеличение величины сорбции КК и МГ показало успешное травление ГНТ, что подтверждает данные о росте внутреннего просвета. Также был проведен расчет удельной площади поверхности исследуемых ГНТ по модели БЭТ, величина которой составила $25,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Исследование ГНТ с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что средняя длина нанотрубок составляет 700 нм, с внешним диаметром 100 нм (рис. 1).

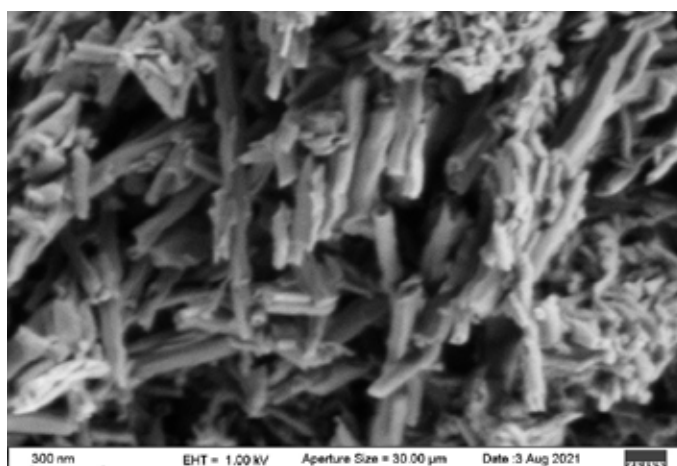


Рис. 1. Фотография СЭМ галлуазитных нанотрубок

[1] Santos A. C. и др. Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold // Advances in Colloid and Interface Science. 2018. Т. 257. С. 58–70.

[2] Lvov Y. и др. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // Advanced Materials. 2016. Т. 28. № 6. С. 1227–1250.

[3] Abdullayev E. и др. Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide // ACS Nano. 2012. Т. 6. № 8. С. 7216–7226.

СИНТЕЗ АММОНИО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТОВ С ПЕНДАНТНЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Рябчикова М.Н.¹, Нелюбин А.В.², Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹НИИ ВШЭ, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия
ryabchikovaarita@gmail.com

Высшие кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) являются одними из главнейших объектов изучения в химии бора. Основой химии производных клозо-додекаборатного аниона со связью В-N является аммоний-клозо-додекаборат. На его основе могут быть получены продукт алкилирования алкил- и ацил-галогенидами, карбодиимидами [1].

В данной работе нами был предложен синтез производных аммоний-клозо-додекаборатного аниона с пendantsкими карбоксильными группами. Для получения данных соединений была разработана и оптимизирована методика алкилирования аммоний-клозо-додекабората [2] этиловым эфиром хлоруксусной кислоты и последующим селективным гидролизом сложноэфирной защитной группы.

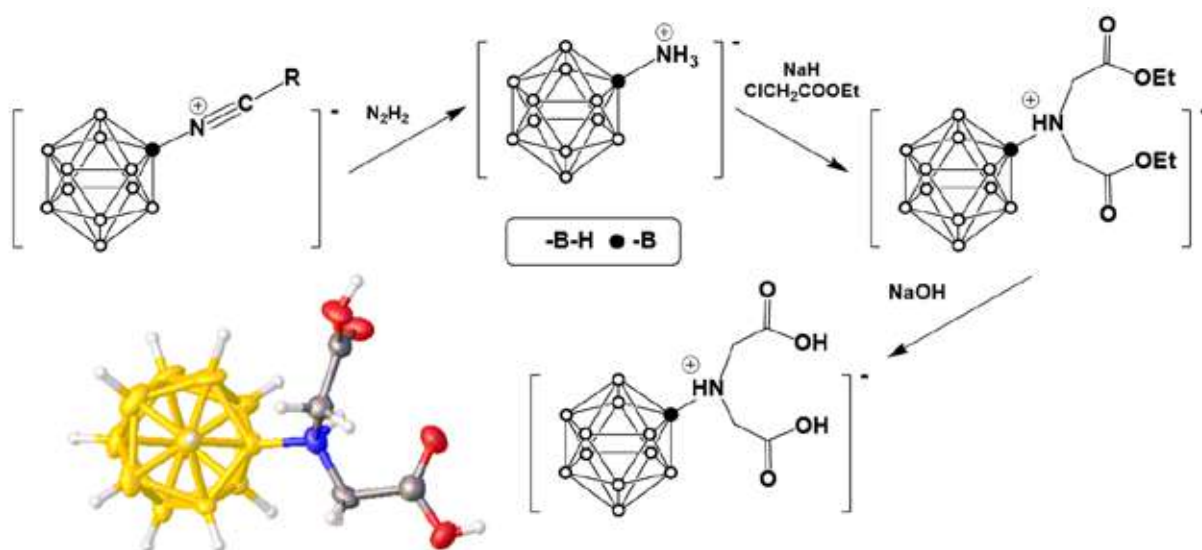


Рис. 1. Схема получения целевого продукта.

Данные реакции характеризуются высокими выходами и не требуют сложной процедуры очистки. Все полученные продукты охарактеризованы методами мультаядерной ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН

[1] Zhang Y. et al. Synthesis and Structural Characterization of Amidine, Amide, Urea and Isocyanate Derivatives of the Amino-closo-dodecaborate Anion $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ // *Molecules*. 2018. Vol. 23, № 12. P. 1–12.

[2] Nelyubin, A. V., et al. “N-Borylated Hydroxylamines $[B_{12}H_{11}NH_2OH]^-$ as a Novel Type of Substituted Derivative of the closo-Dodecaborate Anion.” *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 65 (2020): 795-799.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И СПИНОВОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II, III) С 2,6-БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИДИНОМ МЕТОДОМ DFT

Сайпулаева Г.И.³, Сулейманов С.И.^{1,2,3}, Амиров А.М.², Абакаров Г.М.³, Гаджимурадов С.Г.¹

¹Кафедра физической и органической химии ДГУ, Махачкала, Россия

²Аналитический центр коллективного пользования ИФ ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Кафедра химии ДГТУ, Махачкала, Россия

splvva@mail.ru

2,6-Бис(пиразол-1-ил)пиридин представляет собой перспективный лиганд для получения комплексов с температурно-индуцированным спиновым переходом. Подобные комплексные соединения наиболее изучены для Fe(II), соединения с Mn(II,III) практически не изучены, и поэтому представляют большой интерес для теоретического исследования [1,2].

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программы Orca 4.2.0 методом DFT на уровне теории PBE/SVP, с дисперсионной поправкой D4, без ограничения по симметрии и учета влияния растворителя.

Оптимизированные структуры исследуемых низкоспиновых комплексов представлены на рис. 1.

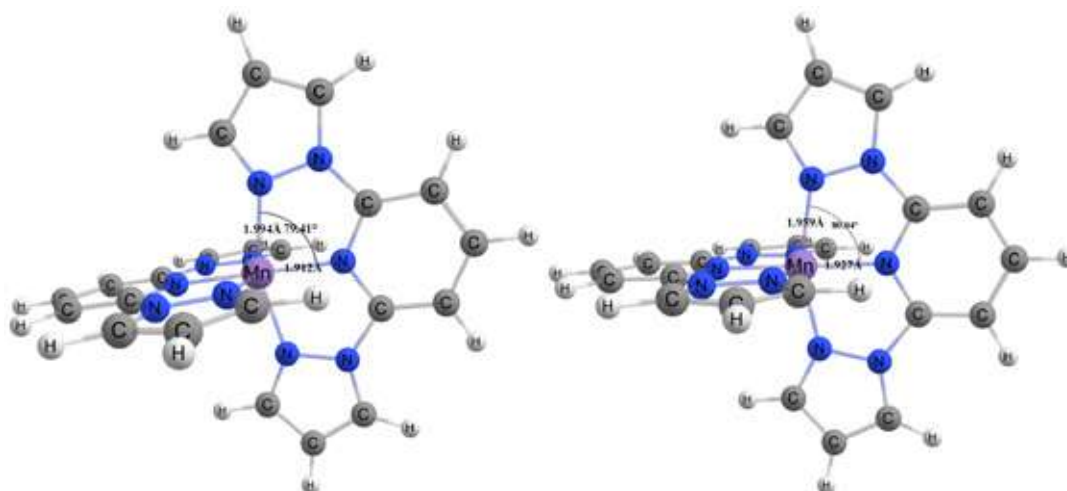


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов марганца (II и III) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином

Рассчитанные методом DFT энергетические параметры образования и спинового преобразования комплексов марганца (II и III) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры комплексов марганца (II, III) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином (ΔE_f – энергия образования, ΔE_s – энергия спинового преобразования, l – низкоспиновое состояние, h – высокоспиновое)

Mn ^{2+/3+}	ΔE_f , кДж/моль		ΔE_s , кДж/моль
	h	l	
[MnL ₂] ²⁺	-1362,577	-1721,613	359,036
[MnL ₂] ³⁺	-3675,125	-3901,115	225,990

Из анализа полученных данных видно, что переход $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ приводит к значительным изменениям в свойствах спинового кроссовера исследуемых комплексов. Энергии образования и спинового преобразования уменьшаются. Термоиндуцирование данных комплексов вероятно будет происходить при относительно высоких температурах, при комнатной температуре комплексы будут находиться преимущественно в низкоспиновом состоянии (по данным метода DFT/PBE/SVP).

[1] *Hassan H.C. et al.* Ultra-high Seebeck coefficient of a thermal sensor through entropic optimisation of ligand length of Fe(II) spin-crossover (SCO) materials // RSC Advances. Royal Society of Chemistry. – 2021. – V. 11, No. 34. – P. 20970-20982.

[2] *Holland J.M. et al.* Control of the spin state of Fe(II) 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine complexes by distal ligand substitution // Inorganic Chemistry Communications. – 2002. – V. 5, No. 5. – P. 328-332.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ МАГНИЯ И ЦИНКА, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОГРУППЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

Сарвин И.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

*Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Россия
sarvin2002@mail.ru*

Фталоцианины представляют собой класс макроциклических синтетических соединений, родственных порфиринов, обладая обширной 18-π электронной структурой, они проявляют особые физические и химические свойства. Интенсивное поглощение в видимой области, дает им широкое применение в качестве красителей и пигментов. Агрегация является важным фактором при изучении свойств фталоцианинов, так как они склонны ассоциировать в растворе, образуя различного вида агрегированные молекулы.

В данной работе описывается методика синтеза (Схема 1), исследование электронных спектров поглощения, а также были получены величины квантовых выходов флуоресценции, стоксовых сдвигов и времен жизни флуоресценции для металлокомплексов нитро и нитрофеноксизамещенных фталоцианинов.

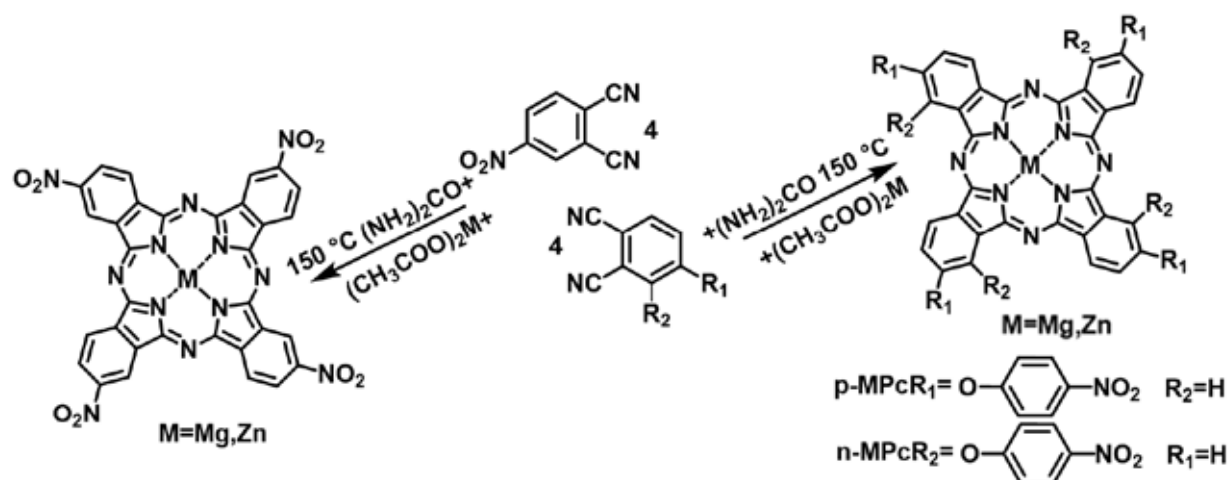


Схема 1. Синтез тетра-4-(4-нитрофенокси)фталоцианинатов цинка, магния и алюминия

Синтез проводился методом темплатного сплавления фталонитрила с ацетатами металлов в мольном соотношении 4 : 1, в присутствии мочевины. Сплавление происходило при 150 °С и длилось 20 минут. После реакция смесь была очищена экстракцией на аппарате Сокслетта с хлороформом, а так же с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с хлороформом в качестве элюента. Структура соединений подтверждалась с помощью ¹H ЯМР и ИК спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и электронной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 22-73-10158.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНАТОВ СКАНДИЯ(III) ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ МОСVD

Сартакова А.В.^{1,2}, Макаренко А.М¹, Викулова Е.С.¹

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

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.sartakova@g.nsu.ru

β -Дикетонаты скандия ($\text{Sc}(\text{R}_1\text{COCHCOR}_2)_3$) могут быть использованы в качестве летучих прекурсоров для получения функциональных плёнок Sc_2O_3 методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). Контроль концентрации паров прекурсора в реакционной зоне требует прецизионных данных о термических свойствах соединения в конденсированной фазе и процессах парообразования. Создание библиотеки детально охарактеризованных летучих комплексов и определение влияния лигандов на термические свойства позволит направленно синтезировать прекурсоры с заданными характеристиками. При этом фторированные β -дикетонаты особо интересны за счет меньших температур плавления и большей летучести.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения термохимических свойств при варьировании фторсодержащих лигандов с различными заместителями. В качестве модельного объекта выбран $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ ($\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$) [1]. Изучено введение ароматической группы (**1**, $\text{Sc}(\text{btfac})_3$, $\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$), уменьшение количества атомов фтора (**2**, $\text{Sc}(\text{dfac})_3$, $\text{R}_1 = \text{CF}_2\text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$), удлинение фторированного заместителя (**3**, $\text{Sc}(\text{pfhd})_3$, $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{F}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; **4**, $(\text{Sc}(\text{hpfhpd})_3$, $\text{R}_1 = \text{C}_3\text{F}_7$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$). Соединения **2-4** получены впервые.

Комплексы получали по реакции между ScCl_3 , NaOH и β -дикетоном, варьируя последовательность добавления реагентов и растворитель (EtOH для **2**, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ для остальных). Очистку проводили перегонкой/сублимацией (для **1**, **2**), экстракцией из Et_2O (**3**) или CHCl_3 (**4**). Выходы составили 40-70%. Соединения характеризовали методами элементного анализа и ПМР-спектроскопии. Соединение **4** жидкое при комнатной температуре. Структуры остальных соединений установлены методом РСА: пр.гр. **1** $\text{P}2_1/\text{c}$, **2** P_{bca} и **3** $\text{P}-1$. Комплексы являются мооядерными, скандий имеет искажённое октаэдрическое окружение.

Температуры плавления измерены на столике Кофлера, методами ТГА и ДСК: **3** (43°C) \ll **2** (99°C) $<$ $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ (106°C) [**1**] $<$ **1** (126°C). Таким образом, увеличение фторированной группы в лиганде последовательно понижает температуру плавления комплекса. По данным ТГА, соединения **2** и **4** характеризуются меньшей термической стабильностью, комплекс **1** - значительно меньшей летучестью.

Методом потока (переноса) для всех соединений определены температурные зависимости давления насыщенного пара, из которых рассчитаны ΔH и ΔS процессов сублимации (для **2**) и испарения (для **1**, **3-4**). Ряд летучести можно представить как: **1** \ll **2** \ll **4** $<$ $\text{Sc}(\text{tfac})_3$ $<$ **3**, притом для последних трёх соединений давления насыщенного пара имеют один порядок. Таким образом, введение ароматического заместителя и уменьшение количества атомов фтора в лиганде значительно (на $\sim 3,5$ и 2 порядков) понижает летучесть.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-20182.

[1] L. N. Zelenina, K. V. Zherikova, T. P. Chusova, Sergey V. Trubin, R. A. Bredikhin, N. V. Gelfond, N. B. Morozova, *Thermochimica Acta*, 689, 2020

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПРИРОДЫ РЗЭ НА СОСТАВ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ [CeNi₆(Ala)₁₂][(Ln_xCe_{1-x})(NO₃)₃(OH)₃(H₂O)]

Семешкина Д.Д.¹, Быкова С.К.², Долженко В.Д.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

semeshkina.d@gmail.com

Редкоземельные элементы (РЗЭ) от La до Nd образуют полиядерные комплексные катионы с никелем и L-аланином вида [LnNi₆(Ala)₁₂]³⁺, которые осаждаются из этанольного раствора при добавлении нитратов любых РЗЭ с образованием кристаллического осадка состава [LnNi₆(Ala)₁₂][(Ln'_xLn_{1-x})(NO₃)₃(OH)₃(H₂O)]. Из-за частичного разрушения комплексного катиона наблюдается замещение элемента-осадителя Ln' в анионе элементом Ln. В данной работе показано, что для Ln = Ce степень замещения зависит как от разбавления исходного раствора, так и от природы замещаемого РЗЭ.

Синтезирована и охарактеризована методами РФА и ИК серия изоструктурных кристаллических осадков состава [CeNi₆(Ala)₁₂][(Ln_xCe_{1-x})(NO₃)₃(OH)₃(H₂O)] (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). С помощью ICP-MS определено соотношение Ln/Ce в образцах и изучена зависимость Ln/Ce от $-\lg(C_{Ce} \cdot C_{Ln})$, где C_x – общие концентрации соответствующих элементов в начальный момент времени (рис. 1). Показано, что степень замещения элемента в анионе церием увеличивается при понижении концентраций РЗЭ в исходном растворе, а также при уменьшении радиуса замещаемого РЗЭ. Предложена модель равновесий в растворе, согласующаяся с наблюдаемыми закономерностями.

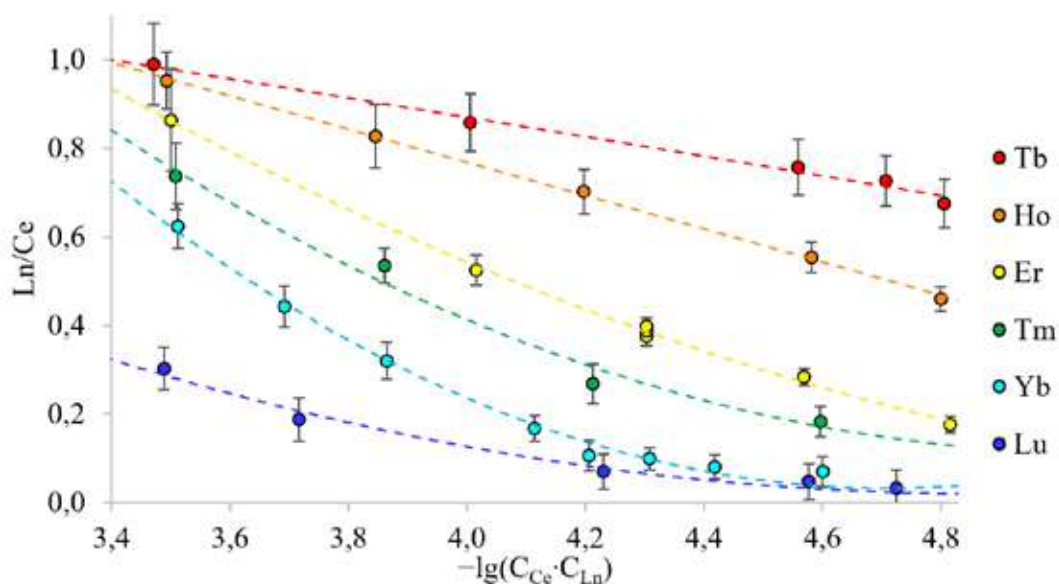


Рис. 1. Зависимость степени замещения от условий осаждения и природы Ln-осадителя

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Сулимова О.В.^{1,2}, Макаревич Ю.Е.^{1,2}, Сосунов Е.А.^{1,2}, Якушев И.А.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

olesya.sulimova.2004@mail.ru

Биметаллические карбоксилатно-мостиковые комплексы палладия(II) $[PdM(OOCMe)_4]$ с различными дополнительными металлами проявляют себя как каталитически активные соединения [1] и более реакционноспособные, чем ацетат палладия $[Pd_3(OOCMe)_6]$, реагенты, что делает их удобным предшественником в синтезе различных моно [2] и биметаллических комплексов палладия [3]. Установлено, что ацетатные группы в таких соединениях являются достаточно лабильными и легко замещаются на другие карбоксильные группы, например пивалатные (рис. 1), существенно меняя свойства исходного соединения, а воздействие тридентатного лиганда 2,2';6',2»-терпиридина приводит к формированию катионно-анионных гетерометаллических структур (рис. 2).

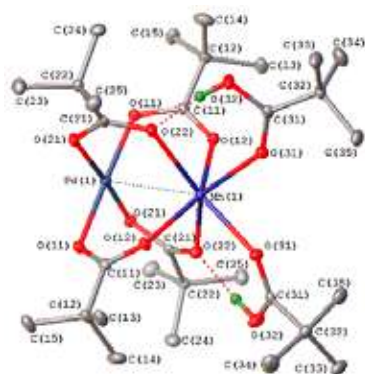


Рис. 1. Молекулярная структура $[PdM(OOCMe)_4]$

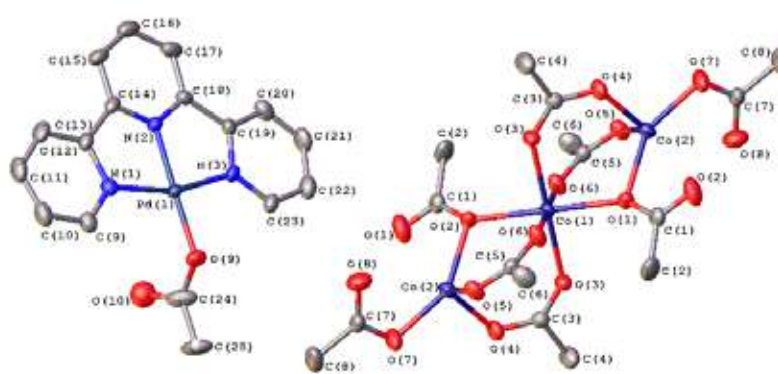


Рис. 2. Структура катионно-анионного гетерометаллического комплекса $[(terpy)Pd(OOCMe)_2]_2[(OOCMe)M(\mu-OOCMe)_3M(\mu-OOCMe)_3M(OOCMe)]^{2-}$ ($M = Co, Mn$)

Изучены возможности химической модификации комплексов различными моно- и дикарбоновыми кислотами, а также установлены закономерности превращений биметаллических комплексов под действие полидентатных азотсодержащих лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 187310206П).

[1] Huang G.-H., Li J.-M., Huang J.-J., Lin J.-D., Chuang G.J. // *Chem. – Eur. J.* 2014. V. 20. pp. 52405243.

[2] Nefedov S.E., Perova E.V., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // *Inorg. Chem. Commun.* 2009. V. 12. pp. 454456.

[3] Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // *Polyhedron.* 2009. V. 28. pp. 172180.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ 3d-4f ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С КОБАЛЬТОМ И L-ЛЕЙЦИНОМ

Хашеватская В.И., Семешкина Д.Д., Милых А.С., Долженко В.Д.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
semeshkina.d@gmail.com*

Гетерометаллические комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с переходными металлами могут проявлять ряд свойств, позволяющих применять их в современной технологии для создания люминесцентных сенсоров, молекулярных магнетиков, контрастирующих агентов для МРТ. В частности, комплексы с кобальтом и различными аминокислотами в качестве лигандов проявляют упомянутые выше свойства [1].

Существует два подхода к синтезу 3d-4f полиядерных соединений. Первый – one-pot синтез из ионов d-металла, ионов РЗЭ и органического лиганда, в ходе которого происходит спонтанная самосборка металл-органического каркаса. Параллельно с этим протекают реакции, приводящие к образованию полимеров и непредсказуемых побочных соединений. Второй подход заключается в синтезе структурной единицы каркаса – соединения d-металла с лигандом – с последующим комплексообразованием при добавлении ионов РЗЭ.

Синтез $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{PF}_6)_3$ проводили в две стадии. На первом этапе получали $\text{Co}(\text{Leu})_2$ путем осаждения из аммиачного раствора. Вторая стадия синтеза проводилась в аргонированном метаноле, так как $\text{Co}(\text{II})$ склонен к окислению. $\text{Co}(\text{Leu})_2$ нерастворим в метаноле, однако при добавлении хлоридов РЗЭ (La, Ce) растворяется с появлением розово-оранжевой окраски. Полосы поглощения в ЭСП соответствуют d-d переходам кобальта(II). Комплексный катион $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}]^{3+}$ осаждали с помощью NH_4PF_6 и LiClO_4 .

CoLeu_2 охарактеризовали с помощью комплексонометрического титрования, термогравиметрии и ИК. Полученные гетерометаллические соединения исследованы методами РФА, РСА, ИК. Согласно РФА, все полученные комплексы изоструктурны друг другу и аналогичным соединениям никеля. По данным РСА, в $[\text{LaCo}_6(\text{Leu})_{12}](\text{ClO}_4)_3$ ион лантана находится в центре октаэдра из атомов кобальта, лейцин выполняет роль мостикового лиганда.

[1] Wang Q. et al. Syntheses, structures and properties of a series of hetero-nuclear clusters between transition metals and rare-earth metals based on amino acid // Inorganica Chimica Acta. 2015. V. 437. P. 74-80.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОНОГИДРОКСИЛАМИНОСОЛЬВАТА ХЛОРИДА ГИДРОКСИЛАМИНИЯ

Чернявский Д.Р.^{1,2}, Гавронова А.С.^{1,3}, Навасардян М.А.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
danila.cherniavskii@chemistry.msu.ru

На сегодняшний день химия пероксосолеватов широко изучена: они хорошо себя показали в качестве дезинфицирующих и деконтаминирующих средств. На основе подобных соединений, содержащих фторид калия, созданы и запатентованы препараты серии ПФК [1].

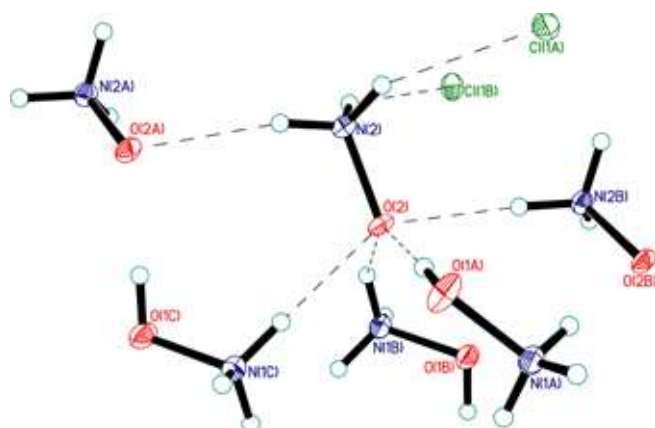


Рис. 1. Система водородных связей, образованных катионом гидроксиламиния в структуре $[N^+H_3OH]Cl \cdot NH_3O$. Водородные связи отмечены штриховыми линиями, обозначения атомов водорода в системе опущены.

Пероксид водорода наряду с гидразином и гидроксиламином составляют изоэлектронный ряд – стало быть, следует предполагать образование сольватов посредством водородных связей, как это прослеживается в случае с первыми двумя неводными растворителями. По данным КБСД [2] количество структур сольватов с гидроксиламином крайне мало, и все из них представляют собой органические сольваты. Таким образом, неорганическая составляющая химии гидроксиламиносолеватов не изучена в принципе.

Была получена кристаллическая соль состава $[N^+H_3OH]Cl \cdot NH_3O$ – моногидроксиламиносолеват хлорида гидроксиламиния. Рентгеноструктурный анализ был проведен при температуре 150 К. Сингония моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки: длины – $a = 7.2216(4)$, $b = 8.1312(5)$, $c = 7.0369(4)$ Å, углы – $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 92.249(2)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$.

Сольватированный гидроксиламин в исследуемой структуре находится в таутомерной форме вида NH_3O . Интересно, что количество водородных связей, образованных при участии этой молекулы, довольно большое: три из них являются донорными (молекула - донор водорода), еще четыре – акцепторными, причем, по нашим данным, полученная структура является первым примером, когда атом кислорода принимает четыре Н-связи. Водородная связь $OH \dots O$ (1.74(2) Å) в данной системе практически линейная: угол OHO равен $177(2)^\circ$. Водородные связи $NH \dots Cl$ варьируются в диапазоне 2.280÷2.846 Å, связи $NH \dots O$ – в диапазоне 1.899÷2.071 Å.

[1] Тутова К.В. и др. Координационные соединения пероксида водорода. – Черноголовка, М.: ИПХФ РАН, 2000.

[2] Groom C. et al. The Cambridge Structural Database // Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. – 2016. – №72(2).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НОВЫХ НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ МАРГАНЦА И МЕДИ СОСТАВА $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ и $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$

**Чистяков Г.Д.¹, Воробьёва А.А.¹, Гончаренко В.Е.¹, Лысенко К.А.¹,
Волкова О.С.², Васильев А.Н.², Морозов И.В.¹**

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

² Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
chistyakov.gd2002@gmail.com

Нитратные комплексы марганца и меди благодаря различным способам координации нитратной группы характеризуются весьма разнообразным составом и строением. Каркасные и слоистые нитратные комплексы, в которых атомы переходного металла связаны мостиковыми нитратными группами, представляют большой интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии и физики низких температур [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования в области синтеза, кристаллического строения и физических свойств нового семейства нитратоманганатов с каркасной структурой состава $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ и нитратокупратов со слоистой структурой состава $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

Кристаллизацией из азотнокислых растворов в эксикаторе над фосфорным ангидридом были получены нитратокупрат(II) $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ и ранее неизвестный нитратоманганат(II) нитрозония $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$. В присутствии катионов калия были выделены фазы с частичным замещением катиона нитрозония NO^+ $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ и $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ ($x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.7, 0.8$). Для наиболее замещенного калием нитратоманганата ($x=0.8$) было показано, что по аналогии с незамещенным $\text{NO}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ при понижении температуры до 190 К соединение претерпевает фазовый переход, при котором происходят разупорядочение одной из нитратных групп и скачкообразное изменение параметров и объема элементарной ячейки. Фазовый переход проявляется также в закономерном изменении заселенностей позиций кислорода в разупорядоченной нитратной группе по мере понижения температуры. Также обнаружено, что другие щелочные металлы (Cs, Rb) также могут замещать NO^+ с сохранением структурного мотива нитратоманганата, однако фазовый переход при этом исчезает. Для полученных нитратных комплексов марганца и меди $(\text{NO})_{0.2}\text{K}_{0.8}[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ и $\text{NO}_{0.5}\text{K}_{0.5}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ были изучены магнитные и термодинамические свойства.

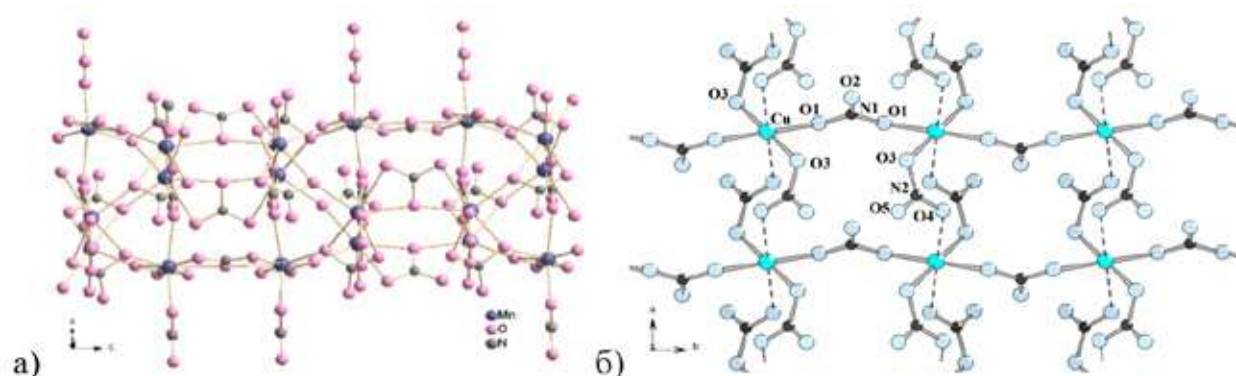


Рис. 1. Кристаллическое строение а) $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Mn}_6(\text{NO}_3)_{13}]$ и б) $(\text{NO})_{1-x}\text{K}_x[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, грант 22-72-10034.

ЭВОЛЮЦИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ/ОКСИД ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ В ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ширина Н.А., Росляков И.В., Цымбаренко Д.М., Напольский К.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
shirin.nikita@mail.ru

Анодирование алюминия в разбавленных кислотах ($\text{pH} \approx 1-3$) приводит к образованию на поверхности металла пористых плёнок анодного оксида алюминия (АОА). Анодирование в 0,1 М растворе H_3PO_4 при напряжениях 170-190 В позволяет получать АОА с диаметром пор ~ 150 нм. Целью данной работы является аттестация эволюции морфологии границы раздела металл/оксид в процессе анодирования для более детального понимания кинетики и механизма формирования АОА в электролитах на основе слабых кислот.

На рисунке 1 представлена зависимость плотности тока от времени, регистрируемая в ходе анодирования в 0,1 М растворе H_3PO_4 при 180 В. Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) отображают морфологию поверхности алюминия на различных этапах анодирования. Начиная с минимума плотности тока, соответствующего зарождению пористой структуры (этап II), заметно формирование плотно расположенных углублений. Данные углубления являются репликой нижней поверхности пористой пленки АОА. На последующих этапах с увеличением плотности прошедшего заряда происходит планомерное уменьшение плотности расположения углублений от 36 мкм^{-2} на этапе II до 5 мкм^{-2} на этапе VI. При выходе плотности тока на стационарное значение при толщине АОА около 5 мкм (этап VI), углубления образуют гексагональную упаковку с периодом ~ 500 нм.

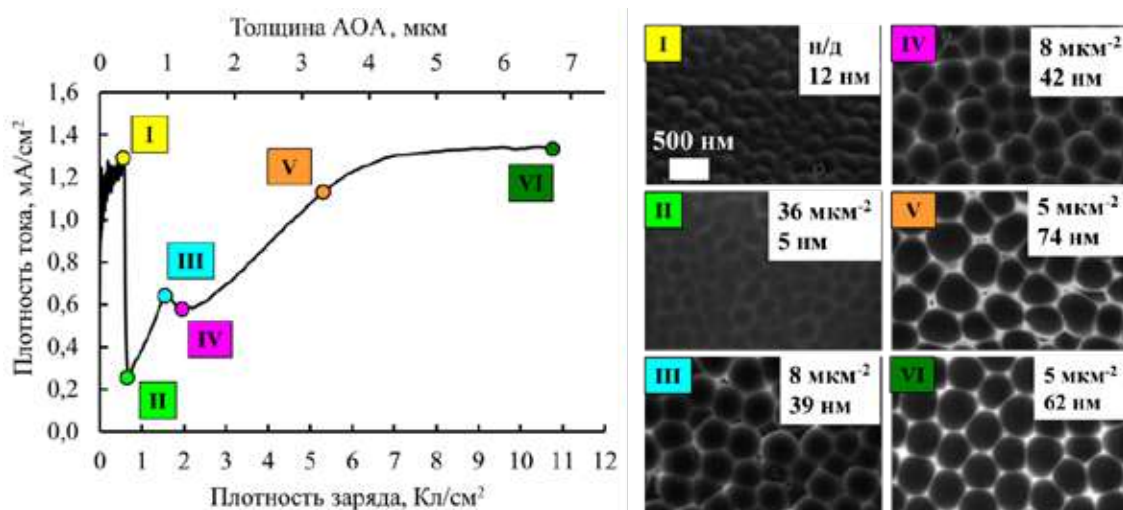


Рис. 1. Зависимость плотности тока от времени при анодировании алюминия в 0,1 М H_3PO_4 (слева) и РЭМ-изображения поверхности Al на различных этапах анодирования (справа). Указаны плотность расположения углублений и шероховатость поверхности.

По данным атомно-силовой микроскопии, шероховатость поверхности алюминия увеличивается с ростом плотности прошедшего заряда от 12 нм на этапе I до 62 нм на этапе VI. Это свидетельствует о формировании развитой поверхности в процессе анодирования алюминия с увеличением электрохимически-активной площади поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-903.2022.1.3.

СИНТЕЗ ТИОЭФИРНЫХ КАРБОРАНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ И КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Эрдели К.Э.^{1,2}, Тимофеев С.В.², Агаджанов Х.Р.^{1,2}, Супоницкий К.Ю.²

¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
erd.cyrill@gmail.com

Металлакарбораны представляют значительный научный интерес из-за их необычного пространственного и электронного строения (трехмерной ароматичности), а также разнообразной реакционной способности. В частности, открытие и исследование таких соединений привело к созданию фундаментальной теории строения кластеров. Следует отметить, что в большинстве описанных в литературе комплексах карборанильные лиганды координированы с атомом металла по π -типу [1]. В то время как σ -металлакарборановые комплексы сравнительно мало описаны. В связи с этим синтез σ -комплексов представляется актуальным [2].

Целью данной работы стал синтез и характеристика новых σ -комплексов тиоэфиров клозо-/нидо-карборанов с карбонилем вольфрама, а также изучение зависимости стабильности полученных комплексов от природы карборанильного лиганда с помощью метода DFT.

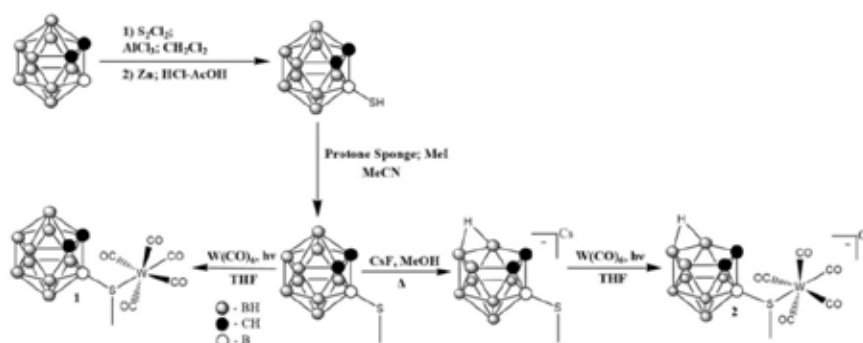
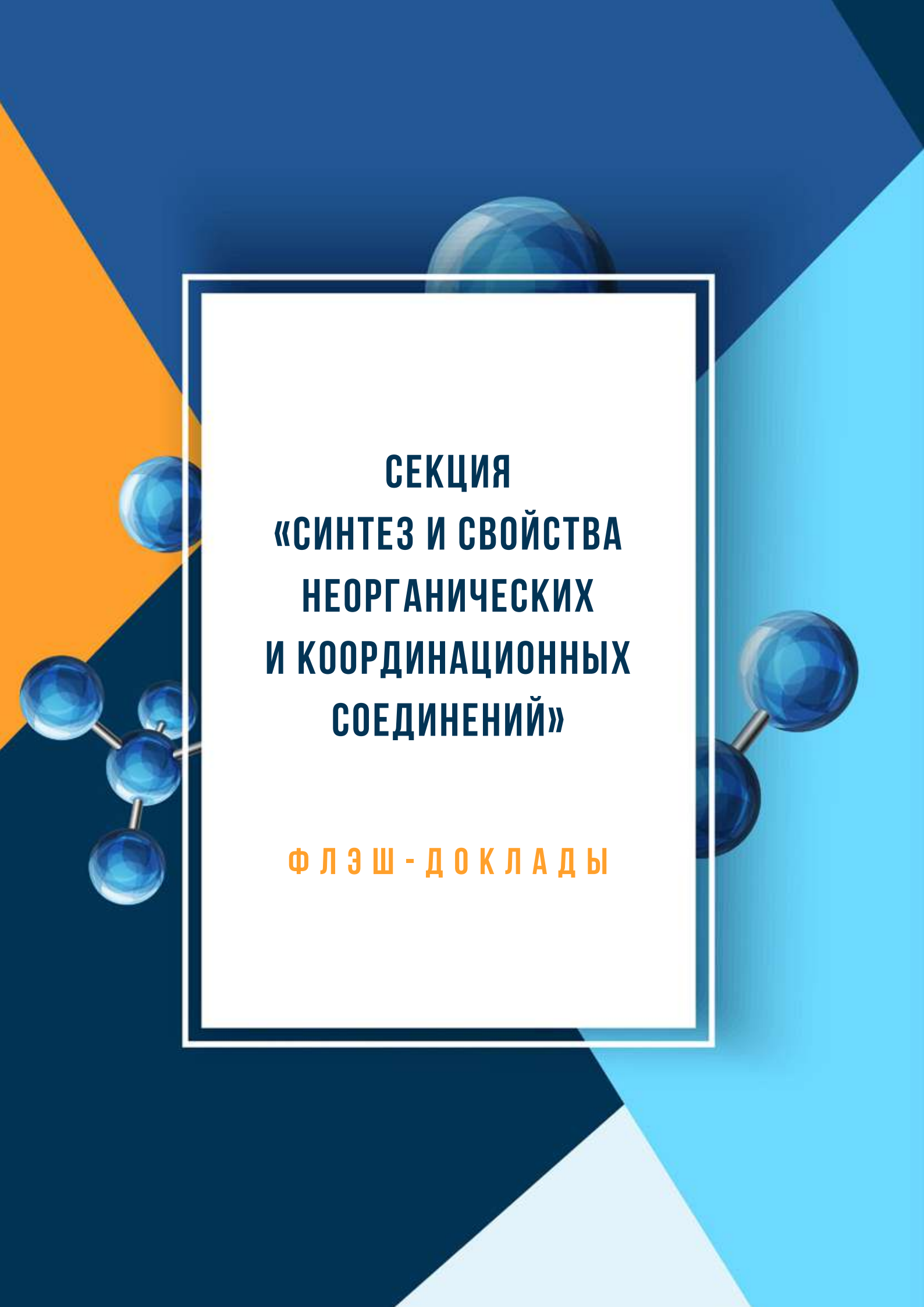


Схема 1. Синтез карбонильных комплексов с тиоэфирными карборанильными лигандами

Были синтезированы новые σ -комплексы тиоэфиров клозо-/нидо-карборанов с карбонилем вольфрама. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹¹B, ЯМР ¹³C –спектроскопии, ИК-спектроскопии. Строение комплекса 1 подтверждено данными РСА. Проведённые квантово-химические расчёты с использованием теории функционала плотности показали, что ранее предполагавшаяся разница в распределении электронной плотности в клозо- и нидо- лигандах незначительна и разница в устойчивости комплексов объясняется, вероятно, не термодинамическими, а кинетическими причинами.

1. Sivaev I.B., Bregadze V.I. Chemistry of cobalt bis(dicarbollides). A review // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1999. Vol. 64, № 5. P. 783–805.

2. Timofeev S. V. et al. Synthesis of rhodacarboranes containing σ - and π -carboranyl ligands in one molecule // J. Organomet. Chem. Elsevier B.V, 2018. Vol. 867. P. 342–346.



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

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Болдырев А.Н.¹, Бовкунова А.А.¹, Шмелев М.А.², Бабешкин К.А.³, Ефимов Н.Н.³,
Бажина Е.С.¹, Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

³Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН
Sboldyrev2002@mail.ru

В настоящее время координационные соединения лантанидов(III) интенсивно исследуются благодаря возможности получения мономолекулярных магнитов (single-molecule magnets, SMM) – веществ, обладающих свойством сохранять приобретенную намагниченность на молекулярном уровне, что может позволить использовать их в будущем для создания устройств сверхплотного хранения информации [1].

Целью данной работы являлся синтез новых координационных соединений лантанидов(III) с азометиновыми лигандами на основе 4-амино-1,2,4-триазола (схема 1), исследование строения и магнитных свойств полученных соединений.

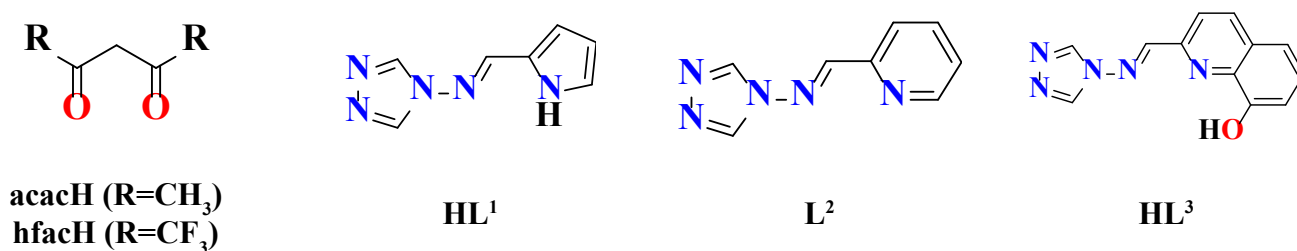


Схема 1.

Взаимодействием комплексов $[\text{Ln}(\text{OAc})(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (hfac^- – гексафторацетилацетонат-анион) [2] с HL^1 или L^2 в соотношении 1:1 в MeCN получены кристаллы биядерных соединений $[\text{Ln}_2(\text{OAc})_2(\text{hfac})_4(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ ($\mathbf{1}_{\text{Ln}}$, Ln = Tb^{III}, Dy^{III}) и $[\text{Ln}_2(\text{OAc})_2(\text{hfac})_4(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeCN}$ ($\mathbf{2}_{\text{Ln}}$, Ln = Tb^{III}, Dy^{III}) соответственно. Реакции моноядерных комплексов $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{MeOH}$ (acac^- – ацетилацетонат-анион) [3] с HL^3 и Et₃N в соотношении 2:1:1 в MeCN привели к формированию тетраядерных соединений $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{acac})_8(\text{L}^3)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ ($\mathbf{3}_{\text{Ln}}$, Ln = Tb^{III}, Dy^{III}). По данным исследований динамической магнитной восприимчивости Dy-содержащие комплексы $\mathbf{1}_{\text{Dy}}$ и $\mathbf{3}_{\text{Dy}}$ продемонстрировали свойства мономолекулярных магнитов.

[1] Liu J.-L., Chen Y.-C., Tong M.-L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets// Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. P. 2431.

[2] Xu H.-B., Zhong Y.-T., Zhang W.-X., Chen Z.-N., Chen X.-M. Syntheses, structures and photophysical properties of heterotrimeric Zn₂Ln clusters (Ln = Nd, Eu, Tb, Er, Yb)// Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 5676.

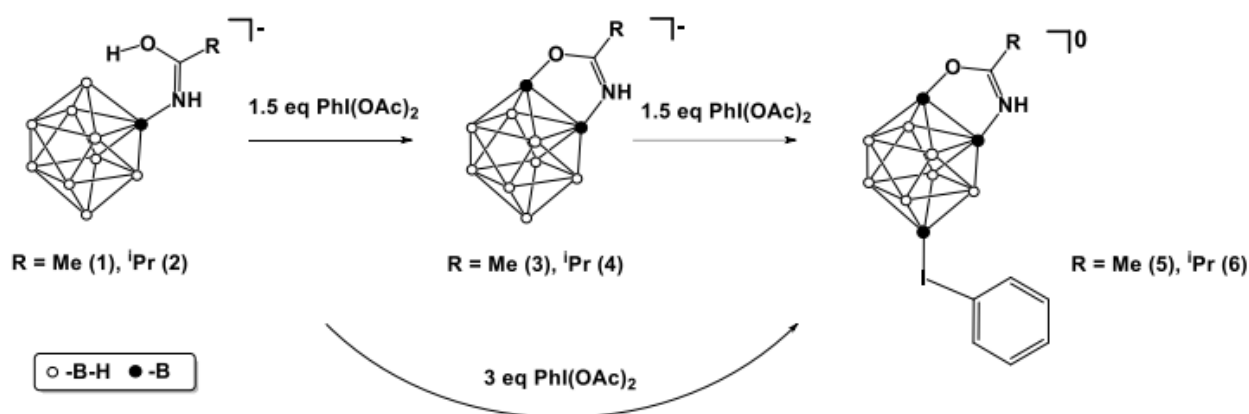
[3] Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. Новые сольватные полиморфы трис-ацетилацетонатов лантанидов. Кристаллическая структура $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Solv}$ (Ln = Eu, Dy; Solv = THF, H₂O + EtOH, MeOH)// Ж. неорг. хим. 2018. Т. 63. С. 1161.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА [B₁₀H₇(1-IPh)(6(7),10-NHOCR)] (R=Me, ⁱPr)

Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия
veravoynova@rx24.ru

Одним из важнейших направлений в химии бора является исследование методов функционализации кластерных анионов бора. Особый интерес представляют замещённые производные *клозо*-декаборатного аниона, имеющие в своём составе два различных заместителя. Варьирование природы этих заместителей позволяет получать соединения, объединяющие в себе различные функции – транспортную, диагностическую и терапевтическую. Одним из таких классов соединений являются аннелированные 1,2-бороксазолы, которым и посвящено настоящее исследование.



В работе изучен процесс получения трёхзамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона по реакции 1,2-бороксазолов с PhI(OAc)₂. Установлены оптимальные условия реакции. Показано, что данный процесс также может быть осуществлен *one pot* исходя из борилированного иминола. Продукты реакций охарактеризованы методами ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектроскопии. Строение соединения [B₁₀H₇(1-IPh-6,10-NHOCMe)] установлено методом РСА.

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

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) С ГИДРАЗОНОМ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА И 2-МЕТИЛ-3-ФУРОИЛГИДРАЗИДА

Гамов Г.А.¹, Пименов О.А.¹, Завалишин М.Н.¹, Граждан К.В.¹

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ggamov@isuct.ru*

В нашей предыдущей работе [1] было установлено, что в электронных спектрах комплексов золота(III) с различными гидразонами пиридоксаль-5-фосфата не появляется полосы переноса заряда, характерной для координационных соединений гидразонов с другими ионами d-металлов. Между электронными спектрами поглощения протонированных форм гидразонов и их комплексов с ионами Au³⁺ наблюдается значительное сходство. В целях более подробного изучения строения комплексов золота, нами была проведена оптимизация геометрических параметров и расчет электронных спектров поглощения координационного соединения, образованного ионом золота(III) и гидразоном пиридоксаль-5-фосфата и 2-метил-3-фуроилкарбогидразида. Расчеты для молекул в разных протонированных состояниях проведены в рамках теории функционала плотности методом B3LYP с использованием базисного набора сspVTZ. Пример одной из оптимизированных структур приведен на рис. 1.

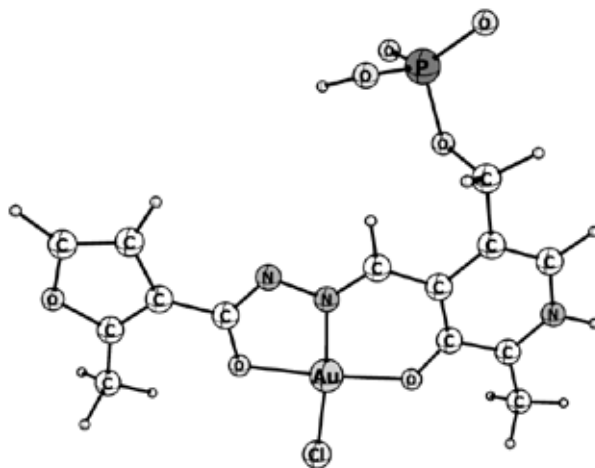


Рис. 1. Оптимизированная геометрия комплекса золота(III) с гидразоном пиридоксаль-5-фосфата и 2-метил-3-фуроилкарбогидразида

В докладе будут обсуждены закономерности в изменении геометрических характеристик комплекса и их электронных спектров в зависимости от протонированного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ-22-73-10009 (<https://rscf.ru/project/22-73-10009/>)

[1] Kuranova N.N., Yarullin D.N., Zavalishin M.N., Gamov G.A. Complexation of Gold(III) with Pyridoxal 5'-Phosphate-Derived Hydrazones in Aqueous Solution – Molecules. – 2022. – V. 27. – article 7346.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЙОДОМ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) С N- И O-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Гупта К.Н.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
karina_gupta@mail.ru

Координационные соединения кобальта весьма разнообразны и применяются во многих областях химии и технологии. Например, комплексы кобальта (III) с полипиридиновыми лигандами могут использоваться в качестве редокс-медиаторов в солнечных элементах, в то время как соединения кобальта (II) известны благодаря своим магнитным характеристикам.

Одна из проблем при создании стабильных и эффективных устройств – отсутствие полной модели взаимодействия основных элементов ячейки: не изучены процессы, происходящие между комплексом переходного металла и медиатором (окислительно-восстановительной парой I_3^-/I^-), которые постоянно обмениваются электронами. Основной путь взаимодействия – восстановление молекулы окисленного комплекса иодидом, но в результате рекомбинации может происходить и обратный процесс: переход электрона с возбужденного комплекса на I_3^- -анион. Процесс в ячейке происходит в растворе, но исследование взаимодействий комплекс-медиатор «in situ» затруднено из-за высокой подвижности частиц в жидкой среде. Предлагается рассматривать в качестве модельной системы сокристаллы положительно заряженного комплекса и противоиона медиатора, при том сохраняется сущность происходящих процессов, а перенос электронов существенно облегчается за счёт плотной упаковки. В работе подобраны условия образования кристаллов с заданной архитектурой полииодидов (от I_3^- до I_∞^-), систематически изучено строение кристаллов. При этом различные концентрации йода в системе могут приводить к образованию различных типов полииодидов.

Практическая часть выполнялась в 3 этапа. Из перхлората кобальта (II) были получены комплексы $[Co(L)_2(H_2O)_2]^{2+}$, где L – бидендатный N^N лиганд, из которых синтезировали $[Co(L)_2acac]^{2+}$. Впоследствии противоион перхлората заменялся на полииодид-анион.

Были получены кристаллы конечных комплексов, в дальнейшем изученные с помощью РСА и РФА.

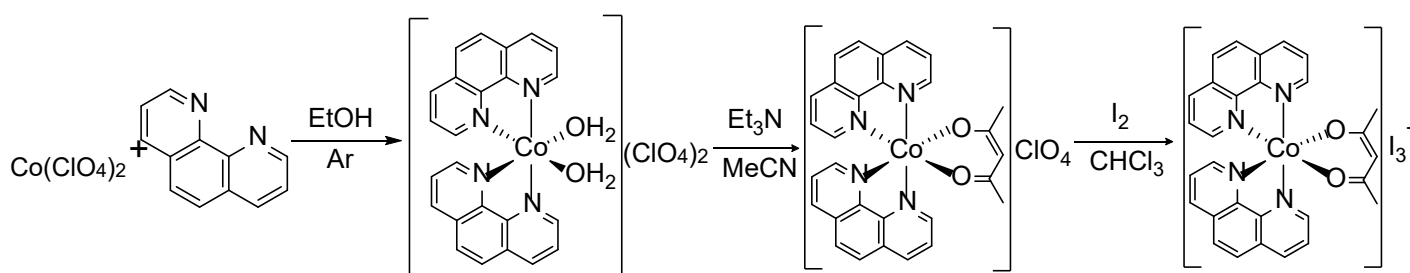


Рис. 1. Схема синтеза комплекса кобальта (II) с бидендатным N^N лигандом – фенантролином

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РВ(II) ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПРОИЗВОДНЫМИ КЛОЗО- ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА, СОДЕРЖАЩИМИ ПЕНДАНТНУЮ АЗИДО-ГРУППУ

Донцова О.С.¹, Кубасов А.С.², Авдеева В.В.², Матвеев Е.Ю.^{1,2}

¹МИРЭА – Российский технологический университет

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова
olgadoncovasp@gmail.com

Кластерные анионы бора и производные на их основе представляют собой отдельный класс неорганических соединений, которые находят все большее применение в науке и технологии. Особое внимание исследователей притягивает координационная химия d-элементов с участием производных клозо-боратных анионов с пendantsными функциональными группами, которые могут выступать в качестве полидентатных и политопных лигандов.

В данной работе был изучен процесс комплексообразования производных клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2N_3]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_5N_3]^{2-}$, содержащих пendantsные азидо-группы, с катионом свинца (II) в присутствии фенантролина (phen). Анализ данных ИК-спектроскопии полученных соединений показал, что комплексообразователь в продуктах реакций связан с лигандом за счет 3с2е связей МНВ, в то время как алкоксильный спейсер и пendantsная группа не входят в координационную сферу металла. Методом РСА было установлено строение соединения $[Pb_2(phen)_4(NO_3)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_5N_3]] \cdot 3CH_3CN$. Оно представляет собой биядерный комплекс, в котором в окружение каждого атома металла включены нитрат-группа, две молекулы фенантролина и грань кластерного аниона бора, который является мостиковым лигандом (рис. 1).

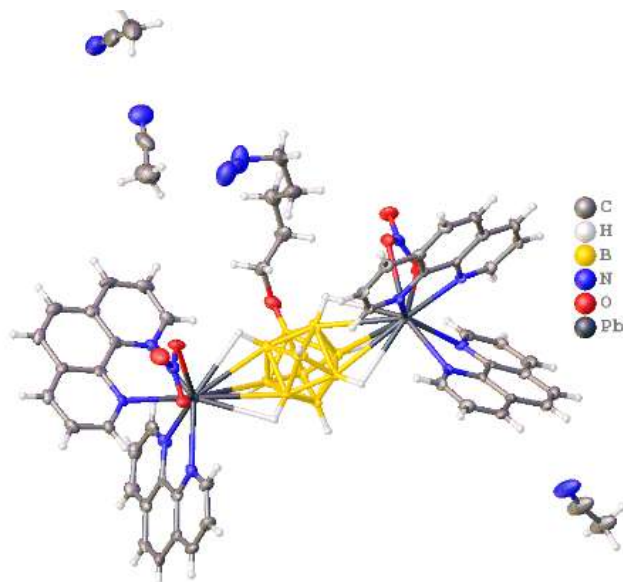


Рисунок 1. Строение $[Pb_2(phen)_4(NO_3)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_5N_3]] \cdot 3CH_3CN$.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИОНХ РАН.

СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Егоров А.Р.¹, Критченков А.С.^{1,2}

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Институт технической акустики, Витебск, Беларусь
sab.icex@mail.ru

Известно, что ряд селенсодержащих гетероциклов характеризуется выраженным антибактериальным эффектом и смежными типами фармакологической активности [1]. В связи с этим, селенсодержащие производные природных полимеров представляют несомненный интерес как потенциальные антибактериальные агенты, однако до настоящего исследования они не были описаны в литературе.

Хитозан представляет собой линейный природный полимер, состоящий из звеньев глюкозамина, чередующихся со звеньями *N*-ацетилглюкозамина. Производные хитозана зачастую характеризуются выраженной антибактериальной активностью [2].

В сложном механизме антибактериального действия хитозана ключевым моментом является взаимодействие хитозанового поликатиона с отрицательно заряженными поверхностями бактериальной клетки. Хитозановый поликатион формируется благодаря основности первичных аминогрупп макромолекулы хитозана [3].

Взаимодействие хитозана с 3-(хлорметил)-[1,2,4]селендиазоло[4,5-а]пиридин-4-ия бромидом приводит к образованию водорастворимых селенсодержащих катионных производных хитина. Получены производные хитозана со степенью замещения 0.15, 0.45 и 0.65. Данные производные характеризуются выраженной антибактериальной активностью *in vitro* в отношении *S. aureus* и *E. coli*, причём антибактериальная активность производных возрастает с увеличением степени замещения. Антибактериальная активность высокозамещённого производного сопоставима с антибактериальной активностью традиционных антибиотиков ампициллина и гентамицина.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00044)

[1] Semenov K. N., Charykov N. A., Keskinov V. A., Kritchenkov A. S., Murin I. V. Fullerenol-d Solubility in Fullerenol-d-Inorganic Salt-Water Ternary Systems at 25 degrees C // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52, № 46. – P. 16095-16100.

[2] Seidi F., Yazdi M. K., Jouyandeh M., Dominic M., Naeim H., Nezhad M. N., Bagheri B., Habibzadeh S., Zarrintaj P., Saeb M. R., Mozafari M. Chitosan-based blends for biomedical applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – V. 183. – P. 1818-1850.

[3] Tien N. D., Lyngstadaas S. P., Mano J. F., Blaker J. J., Haugen H. J. Recent Developments in Chitosan-Based Micro/Nanofibers for Sustainable Food Packaging, Smart Textiles, Cosmeceuticals, and Biomedical Applications // *Molecules*. – 2021. – V. 26, № 9. – P. 2683.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С НАФТОИМИДАЗОЛАМИ И 5-(4-МЕТОКСИКАРБОНИЛФЕНИЛ)ДИПИРРИНОМ

Жарова А.О.^{1,2}, Смирнов Д.Е.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

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

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

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

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексные соединения, содержащие в качестве циклометаллированных (C[^]N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. Было показано, что данные соединения могут быть применены как фотосенсибилизаторы в солнечных элементах. С целью расширить возможности вариации заместителей в циклометаллированном лиганде было решено использовать 1-бензил-2-арилбензимидазолы. Было изучено влияние заместителей в бензимидазольной части лиганда на свойства комплексов Ir(III), наилучшие оптические свойства наблюдались при расширении сопряженной системы лиганда до нафтоимидазола. В данной работе ранее использованный дополнительный (N[^]N) лиганд 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин был заменен на 5-(4-метоксикарбонилфенил)дипиридин, а в арильную часть лиганда на основе 2-арил-1-бензилнафтоимидазола вводились различные заместители.

Практическая часть включала в себя два этапа: был проведен трехстадийный синтез дополнительных (N[^]N) лигандов, которые были охарактеризованы методом ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, затем из соответствующих димерных прекурсоров [Ir(C[^]N)₂Cl]₂ были получены комплексы [Ir(C[^]N)₂(N[^]N)], состав которых был подтвержден данными спектроскопии ¹H, ¹³C ЯМР и рентгеноструктурным анализом.

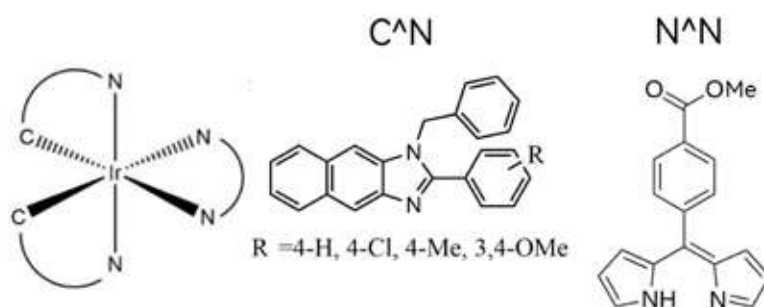


Рис. 1. Комплексы, изученные в данной работе

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

СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ZIF8 ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Калягин А.А.¹, Догадаева С.А.^{1,2}, Антина Л.А.¹, Березин М.Б.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
gasel.93@mail.ru

Разработка систем транспорта в водных, физиологических средах тераностиков на основе липофильных BODIPY люминофоров позволит решить ряд важных задач современной медицины, связанных с ранней диагностикой и лечением раковых заболеваний. Для этих целей нами впервые синтезированы несимметрично замещенные α -, β - и β' -Br-BODIPY люминофоры и по характеристикам спектров фосфоресценции определены квантовые выходы генерации ими синглетного кислорода в серии растворителей различной природы (рис. 1).

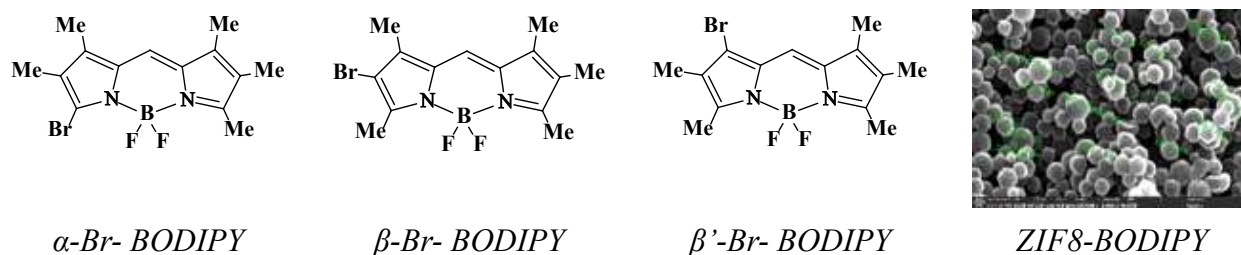


Рис. 1- Структурные формулы α -, β - и β' -Br-BODIPY и ZIF8- BODIPY

Моно-бромированные люминофоры Br-BODIPY сочетают высокую эффективность флуоресценции с квантовым выходом 0.48 до 0.63 с достаточно интенсивной генерацией синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ с ФД от 0.32 до 0.51. что позволяет рекомендовать их в качестве тераностиков для флуоресцентной диагностики и терапии. С целью ограничения нежелательной агрегации и сохранения практически привлекательных свойств люминофоров, проведена их импрегнация в металло-органический координационный полимер (МОКП) ZIF8 в процессе его синтеза растворным способом. Проведен анализ влияния времени синтеза, природы растворителя, структуры люминофора и количества его загрузки на структурные и спектральные свойства систем ZIF8-BODIPY. Максимальное высвобождение красителей из систем ZIF8-BODIPY, диспергированных в фосфатном буфере с pH 5.0-6.0, в модельные липидные структуры происходит через сутки; и в среднем через трое суток из водных дисперсий с нейтральным значением pH. Полученные характеристики наноструктурированных систем ZIF8-BODIPY позволяют рекомендовать их к дальнейшим исследованиям *in-vitro* как средств доставки и контролируемого высвобождения тераностиков на основе Br-BODIPY.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НИТРАТОВ ИНДИЯ, ГАДОЛИНИЯ И ЭРБИЯ С КАРБАМИДОМ

Караваяев И.А.¹, Беттельс Е.К.¹, Савинкина Е.В.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.²

¹*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
mister.karavaev@inbox.ru*

Комплексы нитратов различных элементов с мочевиной привлекают внимание в связи с развитием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), который с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов [1] в наноразмерном состоянии. Показано, что при использовании комплексов с высоким содержанием мочевины в условиях SCS может не происходить полного окисления всей мочевины за счет восстановления нитрат-ионов [2]. В связи с этим возник вопрос о возможности образования комплексов, содержащих меньшее количество мочевины.

В настоящей работе были синтезированы и структурно охарактеризованы ранее неизвестные координационные соединения $\text{cis-[In(Ur)}_4(\text{NO}_3)_2\text{]NO}_3$, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$. Синтез данных соединений осуществляли путем взаимодействия соответствующих нитратов с карбамидом в мольном соотношении 1 : 1 в ацетонитрильном растворе при 30–40°C. Через 6–10 дней наблюдали кристаллизацию целевых продуктов, выход которых составил 65–70%. Состав, фазовая чистота и строение выделенных соединений были охарактеризованы совокупностью методов анализа (элементный анализ, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ). Показано, что комплекс $\text{cis-[In(Ur)}_4(\text{NO}_3)_2\text{]NO}_3$ имеет ионное, а комплексы $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ – молекулярное строение. Координационное число индия равно 6; комплексный катион имеет октаэдрическое строение с *cis*-расположением двух монодентатных нитратных групп. Вершины октаэдра заняты атомами кислорода четырех монодентатных молекул карбамида. Координационное число гадолиния равно 10, координационный полиэдр можно представить, как искаженную пентагональную пирамиду, в вершинах которой расположены две молекулы воды, а в плоскости – две монодентатные молекулы мочевины и три бидентатно-хелатирующие нитратные группы, ориентированные перпендикулярно плоскости бипирамиды. Координационное число эрбия равно 8, координационный полиэдр – искаженная трехшапочная тригональная призма. В настоящее время полученные соединения предполагается использовать в качестве прекурсоров при получении наночастиц соответствующих оксидов металлов.

[1] Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. Chem. Rev. 2016,116(23):14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.

[2] Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. Inorg. Chim. Acta. 2022,532:120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОХЛОРИДОВ РЗЭ

Козлова А.А.¹, Теплоногова М.А.^{1,2}

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

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

fisa310767@mail.ru

Высокоэнтропийными называются соединения, содержащие 5 и более элементов (как правило, металлов) в эквимольных соотношениях в эквивалентных кристаллографических позициях. К настоящему времени получен ряд высокоэнтропийных сплавов, оксидов, гидроксидов, боридов и других соединений. Благодаря своим физико-химическим свойствам редкоземельные элементы (РЗЭ) могут являться основой для создания новых высокоэнтропийных материалов, проявляющих необычные люминесцентные и магнитные характеристики. Среди соединений РЗЭ особое место занимают слоистые гидроксиды, характеризующиеся вариативностью не только катионного, но и анионного составов. На данный момент методы получения высокоэнтропийных слоистых гидроксидов РЗЭ практически не описаны.

Целью данной работы стала разработка методов синтеза высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на основе четырех постоянных катионов (Y, Eu, Er, Gd) и одного варьлируемого (Dy / Nd / Sm / Tb / Yb).

В качестве исходных соединений использовали растворы хлоридов РЗЭ и гексаметилентетрамина (ГМТА) в мольном соотношении $\text{LnCl}_3 : \text{ГМТА} = 1 : 1.4$. Синтез осуществляли в условиях нагрева реакционных смесей при 93 °С в течение 1.5 ч или их гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки при 140 °С в течение 30 мин. Полученные слоистые гидроксохлориды исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального анализа (РСМА).

Согласно результатам РФА, использование обоих методов позволило получить однофазные слоистые гидроксохлориды РЗЭ. По данным РЭМ, частицы полученных соединений имели характерную для слоистых гидроксидов РЗЭ морфологию пластинок с латеральным размером около 1–5 мкм и толщиной около 10–30 нм. По данным элементного картирования, распределение элементов для образцов, содержащих в качестве варьлируемых катионов Dy / Sm / Tb / Yb, являлось равномерным. В гидроксохлоридах РЗЭ, полученных ГТМВ-методом, содержание катионов варьировало в пределах 18–23 ат.%. Исключение составлял образец $(\text{Y, Eu, Er, Gd, Yb})_2\text{OH}_5\text{Cl}$, в котором содержание иттербия составило лишь 14 ат.%. В гидроксохлоридах, синтезированных при 93 °С, содержание катионов РЗЭ, по данным РСМА, варьировало в более широких пределах – от 15 до 26 ат.%. Уточнение параметров элементарных ячеек соединений, полученных ГТМВ-методом, показало, что с увеличением среднего радиуса катиона РЗЭ наблюдается увеличение значений параметров a и b , за исключением образца, содержащего Nd. Для слоистых гидроксохлоридов, синтезированных при 93 °С, наибольшие отклонения параметров ячейки от линейной зависимости наблюдались для $(\text{Y, Eu, Er, Gd, Yb})_2\text{OH}_5\text{Cl}$ и $(\text{Y, Eu, Er, Gd, Nd})_2\text{OH}_5\text{Cl}$.

Таким образом, предпочтительным для синтеза высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ является использование ГТМВ-обработки.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) НА РАЗЛИЧНЫХ КЛЕТОЧНЫХ ЛИНИЯХ

Козлова Т.О.¹, Попов А.Л.², Романов М.В.², Васильева Д.Н.^{1,3}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
taisia.shekunova@yandex.ru

Известно, что нанокристаллический $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ обладает антиоксидантными свойствами, имеет ферментоподобную активность, биосовместим и при этом проявляет избирательную цитотоксичность по отношению к раковым клеткам. Эти характеристики обеспечивают перспективы использования нанодисперсного диоксида церия в инновационных биомедицинских и фармацевтических приложениях. Учитывая биосовместимость фосфатной матрицы и редокс-активные свойства $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$, можно предположить наличие подобной биологической активности у относительно нового семейства соединений ортофосфатов церия(IV).

В данной работе проведен анализ биосовместимости кристаллических ортофосфатов церия(IV) состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, а также аморфного церийфосфатного геля и нанокристаллического диоксида церия в качестве образцов сравнения. Синтез образцов осуществляли в соответствии с методиками, представленными в работе Шекуновой и др. [1]. Тестирование осуществляли на клеточной культуре фибробластов мыши линии NCTC L929, мезенхимальных стволовых клетках (МСК) человека и клетках линии В16/F10 (меланома).

Выявлено, что исследуемые кристаллические ортофосфаты церия(IV) в широком диапазоне концентраций не токсичны по отношению к клеточным культурам фибробластов мыши линии NCTC L929 и мезенхимальных стволовых клеток человека, и даже усиливают пролиферативную активность последних. При этом исследуемый в качестве образца сравнения церийфосфатный гель в концентрации 1 мг/мл достоверно снижал жизнеспособность клеток. Было продемонстрировано, что кристаллические ортофосфаты церия(IV) могут не только стимулировать пролиферативную активность клеток, но также и оказывать защитный эффект от УФ-индуцированного повреждения. Так, $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ продемонстрировал выраженный фотопротекторный эффект, обеспечив сохранение высокого уровня метаболической активности клеточной культуры МСК человека.

Было установлено, что исследуемые образцы в концентрациях 1000 и 500 мкг/мл угнетают активность NADPH-зависимых оксидоредуктаз клеток линии В16/F10 спустя 72 ч соинкубации.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00294,
<https://rscf.ru/project/21-73-00294/>*

[1] Shekunova T., et al. Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – № 27. – P. 3242-3248.

ПРОДУКТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕРИЙФОСФАТНЫХ ГЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА ЕВРОПИЯ

Козлова Т.О.¹, Васильева Д.Н.^{1,2}, Теплоногова М.А.^{1,3}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

taisia.shekunova@yandex.ru

Известные на сегодняшний день двойные кристаллические ортофосфаты церия(IV) характеризуются трехмерным структурным каркасом, в каналах которого могут находиться молекулы воды или положительно заряженные ионы. В качестве потенциальных областей применения кристаллических ортофосфатов церия(IV) рассматривают иммобилизацию радиоактивных элементов, очистку загрязненных вод. Одним из способов продуктивного селективного синтеза двойных ортофосфатов церия(IV) полагают гидротермальный метод с использованием аморфных церийфосфатных гелей в качестве стартового материала.

В рамках данной работы были проанализированы продукты гидротермальной обработки церийфосфатных гелей в водных растворах нитрата европия.

В ходе экспериментов нанокристаллический диоксид церия растворяли в ортофосфорной кислоте при 80°C с получением церийфосфатного раствора. Полученный раствор при реализации первого способа заливали 0.5 М водным раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, а при реализации второго способа – дистиллированной водой. В последнем случае образовавшийся гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты, после чего добавляли 0.5 М водный раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Полученные реакционные смеси подвергали гидротермальной обработке при 120°C и 200°C в течение суток, затем промывали и высушивали при 60°C.

Основным продуктом гидротермальной обработки при 120°C реакционной смеси, полученной по первому способу, являлся $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа, согласно которым содержание церия по сравнению с европием крайне мало. Соотношение $\text{Eu}:\text{P} = 5$, согласно чему европий присутствует в образце не только в виде фосфата. Данные растровой электронной микроскопии подтверждают неоднородность продукта. Увеличение температуры гидротермальной обработки до 200°C привело к формированию безводной фазы EuPO_4 . Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение $\text{Eu}:\text{P}$ также составило 1:5.

В случае гидротермальной обработки очищенных церийфосфатных гелей в среде с водным раствором нитрата европия при 120 и 200°C в качестве основного продукта был получен $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение $\text{Eu}:\text{Ce}:\text{P}$ в обоих случаях составило 2:3:3, что указывает на примесь церийсодержащей фазы. Микроструктура продуктов представляет смесь микронных стержней и агрегатов округлой формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2)

Li⁺, Mg²⁺, Ln³⁺ ЗАМЕЩЕННЫЕ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ β-Ca₃(PO₄)₂

Кондаков И.В.¹, Латипов Е.В.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

²ИНМЭ РАН

kondakoviv@my.msu.ru

Витлокитоподобные соединения на основе β-Ca₃(PO₄)₂ являются перспективными функциональными материалами для люминесцентных приложений. f-элементы, введенные в структуру, способны люминесцировать в различных диапазонах: Er³⁺, Yb³⁺ в ИК-диапазоне [1], Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺ - в видимом. Введение Li⁺ приводит к интенсификации люминесценции, например, в структуре Ca₉Na_{1-x}Li_xSc_{0,667}(PO₄)₇ наличие Li⁺ позволило не только усилить люминесценцию, но и получить люминофоры в заданном цветном сегменте [2].

В нашей работе исследованы составы Ca₈MgLi_{1/2}Ln_{5/6}(PO₄)₇, Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu. Согласно данным рентгеновской дифракции полученные соединения являются однофазными и не содержат примесей (рис.1а). Параметры кристаллической решетки для всей серии рассчитаны методом Ле Бейля и убывают с уменьшением радиуса катиона замещения (рис.1б). Элементный состав подтвержден по совокупности методов ЭДС, и МС-ИСП. Карта ЭДС показывает однородное распределение элементов по объему кристаллитов.

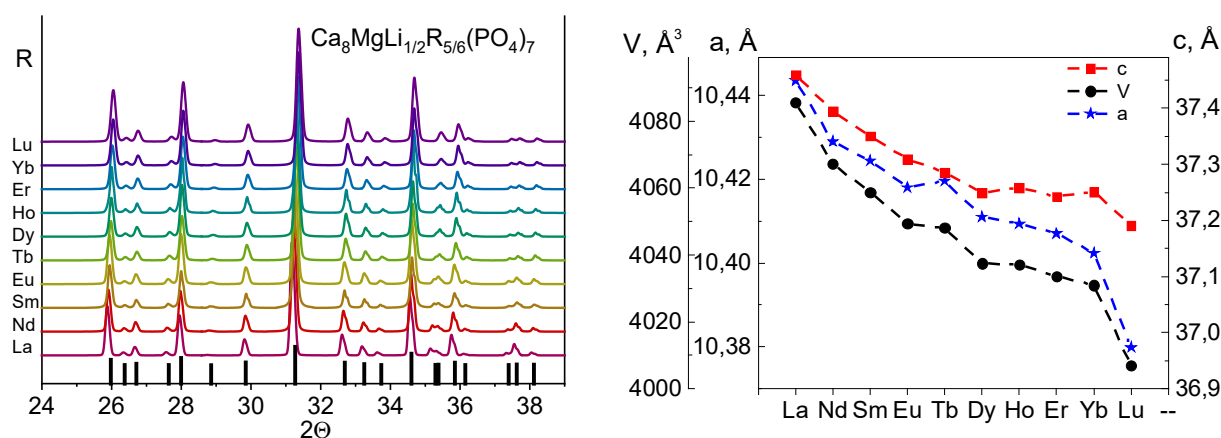


Рис. 1. а) Порошковые дифрактограммы серии Ca₈MgLi_{1/2}R_{5/6}(PO₄)₇
 б) изменение параметров кристаллической решетки от R

Соединения Ca₈MgLi_{1/2}Ln_{5/6}(PO₄)₇ обладают характерной ионной люминесценцией соответствующего лантанида (Ln ≠ La, Lu). Для Ln = Sm, Eu, Tb, измерены наблюдаемые времена жизни люминесценции τ_{obs} = 0.20, 1.65, 2.19 мс. Сигнал ГВГ для всей серии лежит в диапазоне I_{2ω}/I_{2ω(SiO2)} = 0.3–0.6, что указывает на нецентросимметричные фазы полученных соединений. Введение Li⁺ повышает температуру фазовых переходов в фосфате кальция, и усиливает интенсивность люминесценции Ca₈MgLi_{1/2}Ln_{5/6}(PO₄)₇ для Ln = Eu, Sm, Tb.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00270)

[1] Zheng T., Zhou L., Qiu X. et al. // J. Lumin. 2020. V. 227. № July. P. 117517. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117517>

[2] Zhang D., Zhang X., Zheng B. et al. // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. № 19. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adom.202100337>

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ГЛИКОЛЯТОВ ТЬ И УЬ

Коченкова Ю.А.¹, Голикова М.В.², Япрынцеv А.Д.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
109028, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия
yuakochenkova@edu.hse.ru

Карбоксилаты редкоземельных элементов обладают потенциалом для применения в областях катализа, оптики и биомедицины. В свою очередь, α -гидроксикарбоксилаты характеризуются большей вариативностью координации к РЗЭ, что создает широкие возможности их молекулярного дизайна для создания материалов с заданными свойствами. В 2021 году была впервые решена структура кристаллического лактата иттрия состава $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$, совпавшая с предсказанной ранее структурой молекулярного комплекса. Для получения кристаллических лактатов была использована гидротермальная обработка хлоридов РЗЭ в присутствии молочной кислоты и ГМТА [1]. Гликолевая кислота является гомологом молочной кислоты, что позволяет ожидать от нее образования сходных с кристаллическими лактатами РЗЭ – кристаллических гликолятов РЗЭ.

Целью работы стало установление условий (рН и соотношение реагентов) образования твердофазных продуктов посредством реакций нитратов РЗЭ с гликолевой кислотой в присутствии ГМТА в качестве подщелачивающего агента. Нитраты тербия и иттербия были выбраны как близкие к крайним членам иттриевой подгруппы РЗЭ. Гидротермальной обработке (70–120 °С, 24 ч) подвергали смесь растворов, содержащих $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Tb$ и Yb , $n = 6$ (Tb) и $4,4$ (Yb); $1,7 \cdot 10^{-2} M$), гликолевую кислоту ($2 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-1} M$) и ГМТА ($1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2} M$). Соединения были исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии, также измерялись рН реакционной смеси до и после гидротермальной обработки.

Определены условия образования кристаллических гликолятов Yb и Tb в реакциях нитратов РЗЭ с гликолевой кислотой в присутствии ГМТА. Показано, что в реакции с Yb^{3+} могут быть получены кристаллы, рентгеноаморфные осадки и гели, а в реакции с Tb^{3+} – золи и кристаллические продукты. Изучено влияние температурного режима (70–120 °С) на структуру и состав получаемых соединений. Для реакции с Yb^{3+} и Tb^{3+} увеличение температуры гидротермальной обработки приводит к образованию новых фаз неизвестного состава. Наблюдаемое изменение в ИК-спектрах для реакции с Tb^{3+} при 120 °С указывают на депротонирование гидроксильной группы гликолевой кислоты.

1. Yapryntsev, A. D. et al. *RSC Adv.* 2021, 11 (48)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗЭ, ДЛЯ ФОТОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Кошелев А.В., Артемов В.В., Теплякова Т.О., Каримов Д.Н.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
 avkoshelev03@gmail.com

Соединения двойных фторидов LiYF_4 ($R = \text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$), легированные ионами РЗЭ, являются востребованными лазерными материалами для различных спектральных диапазонов [1]. В наноразмерном состоянии, вследствие высокой эффективности ап-конверсионного преобразования ИК-излучения и сравнительно простому протоколу синтеза, эти частицы находят широкое применение в качестве фотолуминесцентных (ФЛ) меток и наносенсоров в качестве альтернативы применяемым на практике частицам $\beta\text{-NaRF}_4$ [2]. Однако, детальных исследований по оптимизации катионного состава матрицы LiRF_4 для увеличения интенсивности ФЛ как по ап-, так и по даун-конверсионным схемам возбуждения и комплексному сравнению их характеристик с частицами $\beta\text{-NaRF}_4$ ранее не проводилось и являются актуальными.

В данной работе тетрагональные наночастицы $\text{LiRF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, со структурой «ядро-оболочка» были синтезированы методом высокотемпературного соосаждения в среде органических растворителей и были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ и флуоресцентной спектроскопии (рис. 1). В докладе приводятся результаты изучения влияния катионного состава матриц LiRF_4 и соотношения реагентов при синтезе на размерные и ФЛ свойства нанообъектов и их сравнение с данными для нанофосфоров $\beta\text{-NaYF}_4$.

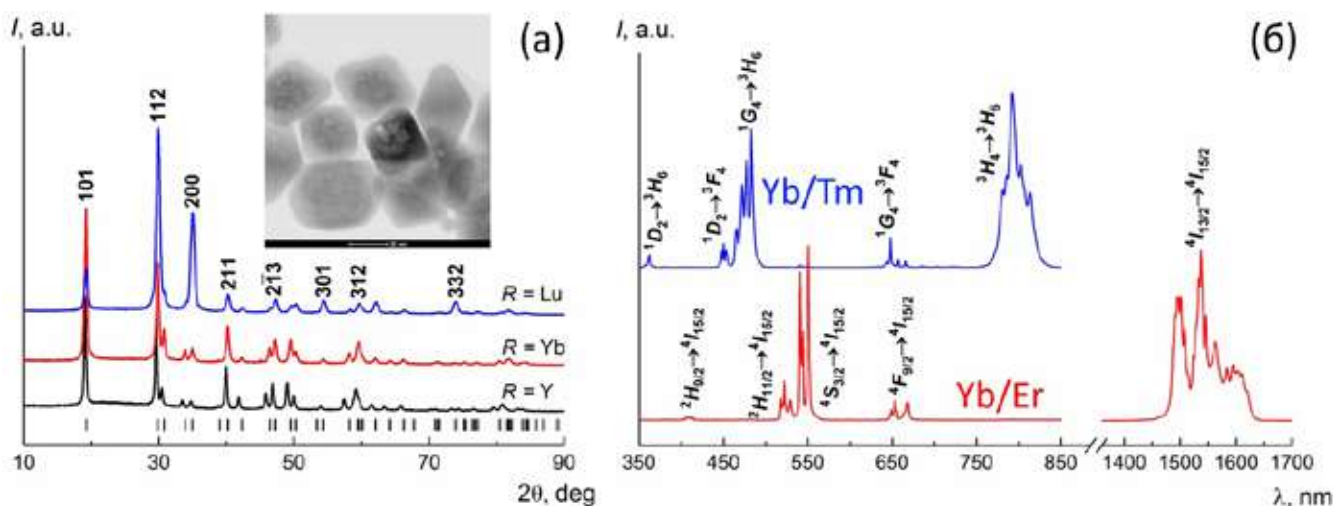


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и спектры ФЛ наночастиц LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), легированных парами ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (б) при ИК-возбуждении ($\lambda = 975$ нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-52-56017) и Национального научного фонда Ирана (проект No. 99004620).

[1] Sarukura N., Liu Z., Segawa Y. et al. Opt. Lett. 1995, 20, 294–297

[2] Huang P., Zheng W., Zhou S. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1252–1257.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ДИМЕТИЛПИРИДИНАМИ

Максимова А.Д., Нестеренко М.Ю., Макаревич Ю.Е., Якушев И.А.

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

Поиск новых синтетических подходов к синтезу комплексов Pt (II) с различными лигандами является актуальной задачей современной химии и обусловлен явно выраженной биологической активностью многих ее соединений [1]. В отличие от легко получаемых хлоридных комплексов, число карбоксилатных комплексов с известной структурой невелико, ввиду синтетических сложностей для получения этого класса соединений. При этом легко доступны катионно-анионные комплексы платины [2] $[Pt(Py)_4](OOCR)_2$ с анионами различных карбоновых кислот. Комплексный катион $PtPy_4$ термически неустойчив и легко отщепляет две молекулы пиридина с перекординацией внешнесферных анионов на атом платины.

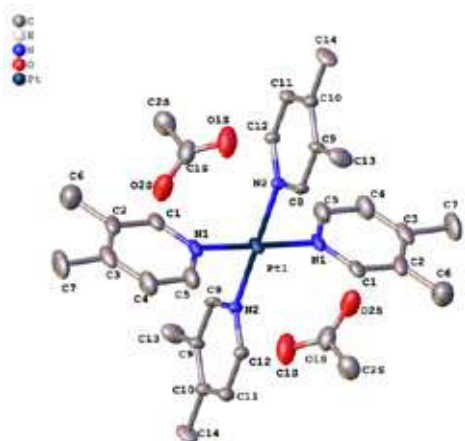


Рис. 1. Структура катионноанионного комплекса платины $[Pt(L)_4](OOCR)_2$

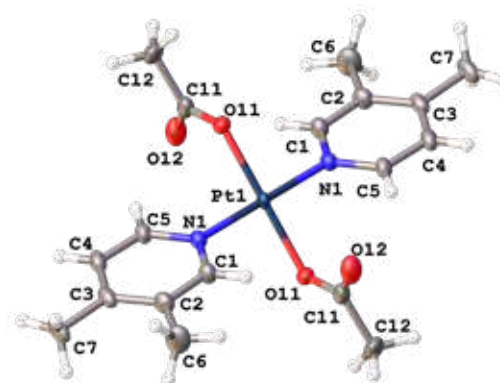


Рис. 2. Структура диацетата дилутидинплатины $[Pt(3,4lut)_2](OAc)_2 \times 6H_2O$

Однако пиридины являются летучим соединением, что способствует протеканию этого процесса, и в настоящей работе сделана попытка расширить метод синтеза карбоксилатных комплексов $trans-[Pt(L)_2(OOCR)_2]$ на комплексы с существенно менее летучими, чем пиридин лигандами – 3,4-лутидином (рис. 2) и 3,5-лутидином ($t_{кип} = 170^\circ C$). Показано, что реакция проходит с тяжелокипящими N-донорами, приводя к хорошо растворимым в воде и органическим растворителям комплексам Pt(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 187310206П).

[1] Rosenberg B., Vancamp L., Trosko J.E., Mansour V.H. Platinum Compounds: New Class of Potent Antitumour Agents // *Nature*. – 1969. – V. 222. – P. 385-386.

[2] Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., Dorovatovskii P.V. *et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 12. P. 935

ПОЛУЧЕНИЕ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ N-БЕНЗОИЛ-DL-ФЕНИЛАЛАНИНА

Мосалёв П.О., Абдуллина Д.Р., Гизатов Р.Р., Берестова Т.В.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
pavelmosalev@gmail.com

Моно- и биядерные комплексы переходных металлов применяются в области фармакологии и медицины, а также являются перспективными в качестве хиральных сенсоров и сорбентов для разделения смеси изомеров. При этом, в качестве основного метода синтеза карбоксилатных комплексов Cu(II) используется обменная реакция с натриевой солью карбоксилатного лиганда [1].

В данной работе для синтеза моно- и биядерных карбоксилатных комплексов на основе N-бензоил-DL-фенилаланина в качестве реагента применяли свежеприготовленный основной карбонат меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит). Представленный метод позволяет исключить стадию депротонирования исходного лиганда.

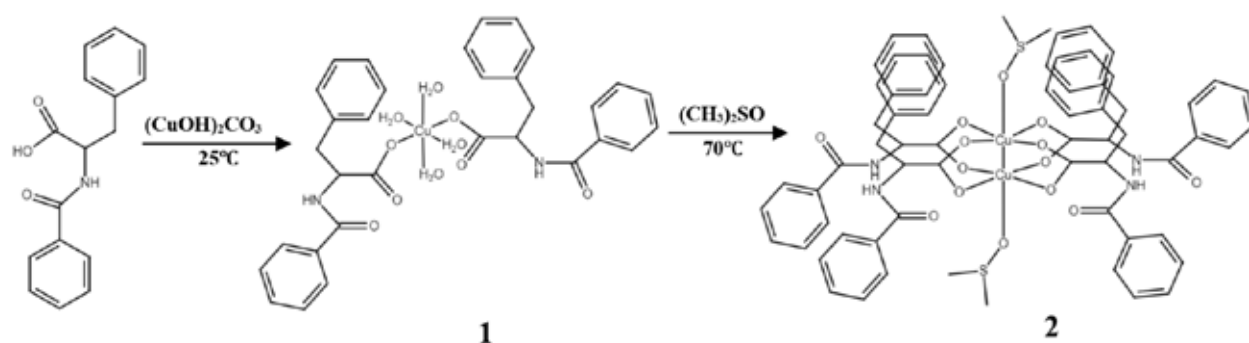


Рис. 1. Схема получения моно- и биядерных комплексов Cu(II) 1-2

Взаимодействие $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ с карбоксилатным лигандом приводит к образованию моно- и биядерных комплексов в зависимости от условий протекания реакции и вовлекаемых в нее реагентов. Так, в стандартных условиях ($t^\circ=25^\circ\text{C}$) в водно-этанольном растворе (1:1) в течение 30 минут наблюдали формирование светло-голубого осадка комплекса **1** с монодентантной координацией лигандов. Повышение температуры реакции до 70°C в течение 1 часа и добавление в реакционную среду $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (ДМСО) приводило к растворению комплекса **1** (рис.1). При этом раствор приобрел интенсивную зеленую окраску. Последующее упаривание полученного раствора приводит к образованию зеленых кристаллов биядерного карбоксилатного комплекса **2** с выходом 56%.

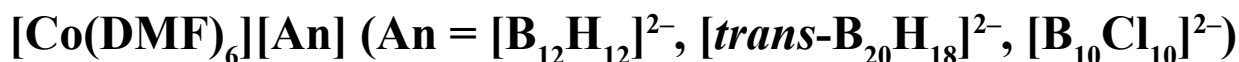
Полученные соединения **1-2** охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, РФА, РСА, а также квантовохимическим моделированием [2-3].

[1] Г. И. Джардималиева, А. Д. Помогайло // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3, с. 270-315.

[2] R.A. Zilberg, T.V. Berestova, R.R. Gizatov, Y.B. Teres, M.N. Galimov, E.O. Bulysheva // Inorganics. – 2022. -10(8). – p. 117

[3] T.V. Berestova, S.L. Khursan, A.G. Mustafin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. - 2020. - V.229. -117950.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БОРИДА КОБАЛЬТА. ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА



**Мышлецов И.И.¹, Бузанов Г.А.², Кубасов А.С.², Козерожец И.В.³, Гоева Л.В.²,
Малинина Е.А.², Ефимов Н.Н.¹**

¹Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

³Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН
ivan1234567890@gmail.com

В ходе исследования разработан новый энергосберегающий метод получения нанокристаллического моноборида кобальта(II) тетрагональной модификации, основанный на термическом восстановлении координационных соединений кобальта(II) с кластерными анионами бора $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{An}]$, где (An = $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (**1**), $[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ (**2**), $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ (**3**)).

Установлено, что нанокристаллический моноборид кобальта(II) формируется на бориднитридной матрице, образующейся *in situ* в ходе термического восстановления комплексов-прекурсоров **1** и **2** (рис. 1а). Оптимальный режим отжига комплексов-прекурсоров – 900°C определяли на основании данных термогравиметрического анализа комплексов $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{An}]$ в аргоне. Значительное снижение температурного интервала получения боридов кобальта (700–900°C) достигается за счет наличия энергоемких кластерных анионов бора [An] в составе комплексов-прекурсоров.

Установлено, что природа кластерного аниона бора влияет на фазовый состав продуктов термолитиза, а также на структурные особенности образующегося моноборида кобальта (пространственные группы *P6mm* или *Pnma*). При термолитизе прекурсоров, содержащих анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (**1**) и $[\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ (**2**), получены частицы CoB размером до 35 нм с узкой кривой распределения по размерам, что является важным для решения задач катализа. При термолитизе комплекса $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (**3**) характерно формирование ограненных кристаллов, что указывает на совершенство структуры синтезированных частиц (рис. 1б).

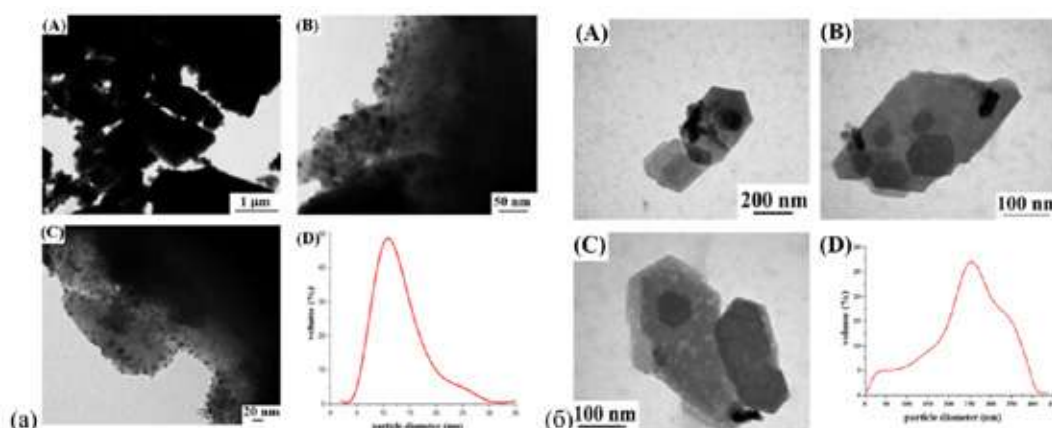


Рис. 1. ПЭМ изображения (А–С) и кривая распределения (D) наночастиц CoB отожженного образца **1** (а) и **3** (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-15-2020-779)

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) КАК АЛЬТЕРНАТИВА ПЛАТИНОВЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

Новиков Д.В.^{1,2}, Кошенкова К.А.², Небыков Д.Н.³, Еременко И.Л.², Луценко И.А.²

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

²*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, Россия*

³*ВолгГТУ, Волгоград, Россия*

dima.novikov.2004@mail.ru

Современное развитие химической промышленности невозможно представить без применения катализаторов, которые позволяют упростить технологические процессы, значительно повысить их эффективность и производительность. Для процессов гидрирования в основном используются катализаторы на основе металлов платиновой группы, которые обладают высокой активностью, но в то же время являются довольно дорогостоящими, что побуждает ученых искать более доступные аналоги, например, на основе d-металлов, таких как Ni, Co, Cu, Fe [1].

Важным продуктом для парфюмерной промышленности и производства различных полимеров (например, полиэтилена низкой плотности) является 5,6-дигидроциклопентадиен (DHDCPD), и нахождение селективного катализатора для его получения представляется актуальной задачей. Цель данного исследования заключалась в разработке подходов синтеза координационных соединений меди(II) с анионами фуранкарбоновых кислот – 2-, 3- (Hfur) и 5-нитро-2-фуранкарбоновая (Hnfur) в сочетании с N-донорными лигандами – 4-фенилпиридин (phpy), 2-, 4-аминопиридин (2-NH₂py, 4-NH₂py), определение их структуры и изучение каталитической активности в процессах гидрирования связи –C=C– на примере дициклопентадиена (DCPD) (схема 1).



Схема 1. Процесс гидрирования DCPD.

Был получен ряд моноядерных фуранкарбоксилатных комплексов меди(II): [Cu(2fur)₂(2-NH₂py)₂] (**1**), [Cu(2fur)₂(4-NH₂py)₂]·0.5MeCN (**2**), [Cu(nfur)₂(phpy)₂(H₂O)] (**3**), [Cu(3fur)₂(phpy)₂(H₂O)]·phpy (**4**). Все соединения выделены в виде монокристаллов, и их структура определена методом РСА, чистота подтверждена элементным анализом и методом РФА.

Каталитическая активность **1** - **4** была исследована при восстановлении двойной связи DCPD. Анализ полученных данных показал, что **3** и **4** проявляют высокую селективность (до 100%) в условиях непрерывного проведения гидрирования даже при высоких значениях конверсии (до 96%) и избытке водорода. Следует отметить, что для образца сравнения CuCl₂ конверсия DCPD не превышала 7%. Напротив, каталитическая активность **1** и **2** оказалась значительно ниже образца сравнения CuCl₂.

Таким образом, проведенные исследования показали корреляцию между каталитической активностью и составом комплекса, детерминирующие в конечном итоге свойства поверхности будущего катализатора.

[1] Koshenskova K.A., Lutsenko I. A., Nebykov D. N. et al. Polyhedron. 2023. V. 230, P. 116208.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНА $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Новиков С.С.¹, Матвеев Е.Ю.^{1,2}, Жижин К.Ю.^{1,2}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

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

Производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) находят свое применение в различных отраслях науки, медицины и техники [1]. Особое внимание исследователей привлекают производные клозо-боратных анионов с пendantsными функциональными группами, которые могут обладать специфическими свойствами за счет дистанцирования концевой фрагмента от борного кластера. Недавно нами было исследовано взаимодействие циклических оксониевых производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с аминами и показано, что такой метод позволяет получать клозо-декабораты с пendantsными аммониевыми группами [2]. В тоже время большой интерес представляет использование в качестве нуклеофилов азотсодержащих соединений со значительной хелатирующей способностью.

В настоящей работе было показано, что при взаимодействии 1,4-диоксанового производного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с макроциклическими соединениями, в частности, с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом (цикламом) в среде этанола происходит раскрытие циклического заместителя с образованием производного, содержащего макроцикл в качестве пendantsной группы (рис. 1).

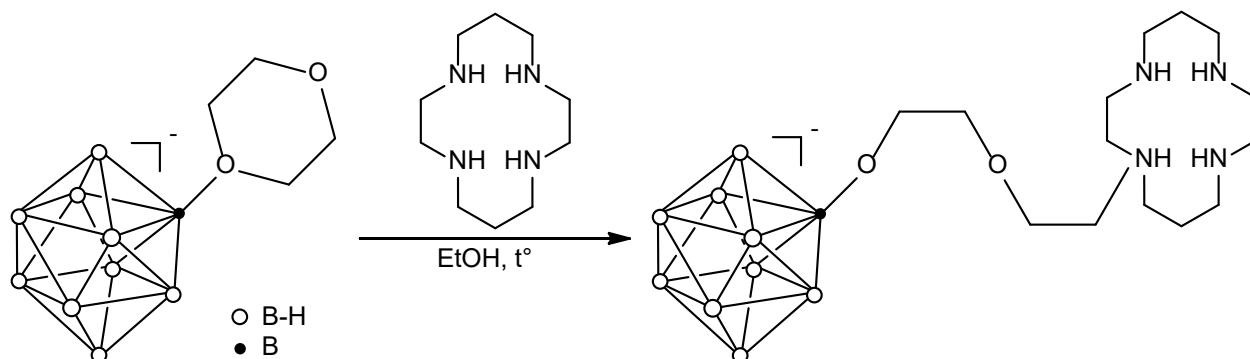


Рис. 1. Схема взаимодействия аниона $[B_{10}H_9OC_4H_8O]^-$ с цикламом

Полученное соединение было исследовано с помощью различных физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-, мультядерная ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия). Производные клозо-декаборатного аниона подобного строения могут быть использованы для дальнейшего синтеза биологически активных борсодержащих соединений с перспективой применения в медицине, а также в качестве селективных экстрагирующих агентов для разделения катионов металлов.

[1] Hu, K., Yang, Z., Zhang, L., Xie, L., Wang, L., Xu, H., Zhang, M. R., Radiat. Oncol., 2020, 405, 213139

[2] E. Yu. Matveev, V. Ya. Levitskaya, S. S. Novikov, A. I. Nichugovskii, I. E. Sokolov, S. V. Lukashevich, A. S. Kubasov, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov, 2022, Russ. J. Inorg. Chem., 67, 1717–1727.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ(III) И ЭРБИЯ(III) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ МЕТОКСИБЕНЗГИДРАЗИДОВ

Овчаренко И.В.^{1,2}, Тюкачева Е.А.¹, Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Научно-исследовательский университет “Высшая школа экономики”, г. Москва

С каждым годом все больше и больше внимание ученых привлекают мономолекулярные молекулы-магниты в связи с возможностью использования их во многих инновационных сферах, таких как квантовые вычисления и элементы памяти высокой плотности. Одним из многообещающих направлений синтеза магнитных молекул является образование комплексов с лантаноидами из-за их больших магнитных моментов и магнитной анизотропии.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры четырех новых координационных соединений диспрозия(III) и эрбия(III): $[\text{Dy}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**), $[\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**), $[\text{Er}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) и $[\text{Er}(\text{L})_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) (HL, L – протонированная и депротонированная форма лиганда 4-метокси-N’-(пиридин-2-илметил)бензгидразида).

При взаимодействии HL с нитратом диспрозия(III) и нитратом эрбия(III) в соотношении 1:1 в метаноле были получены мооядерные комплексы **1** и **3**, в которых к атому металла координируются две молекулы лиганда в протонированной форме и 2 нитрат-аниона. В присутствии триэтиламина в качестве основания в реакции лиганда HL с нитратом диспрозия(III) и нитратом эрбия(III) в соотношении 1:1:1 были получены мооядерные комплексы в которых лиганд координировался к атому металла в депротонированной форме. В координационном окружении атомов металла находились атомы азота пиридинового фрагмента и иминогруппы и атом кислорода кето-группы, а также два атома кислорода от каждого нитрат аниона для соединения **2** и два атома кислорода от нитрат аниона и молекулы метанола для соединения **4**. Строение всех соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $trans-[PtPy_2(FcCOO)_2]$

Огаркова Н.К., Попова А.С., Медведев А.Г., Якушев И.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
ogarkova-nadya00@mail.ru*

Исследование гетерометаллических координационных соединений платиновых металлов, их методов получения, структурных особенностей и взаимосвязи структурасвойства представляет интерес в связи с возможностью использования этих соединений в качестве прекурсоров гетерогенных катализаторов [1]. Зачастую для таких целей применяют карбоксилатные комплексы ввиду отсутствия трудноудаляемых лигандов [2].

Изучены процессы изменения типа координации ферроценкарбоксилат-анионов и синтезированы гетерометаллические комплексы на основе Pt(II) и ферроценкарбоксилатных анионов: $[PtPy_4](FcCOO)_2 \cdot 2MeCOOH$ (I) и $trans-[PtPy_2(FcCOO)_2]$ (II) [3]. Анализ данных ДСК-ТГА для II показал, что при нагревании в инертной среде не наблюдается существенных термических эффектов, а происходит только потеря массы при 160-360 °С. Методом XAFS спектроскопии в режиме *in situ* установлено, что термораспад комплекса II в восстановительной среде до 400 °С приводит к образованию биметаллических PtFe частиц.

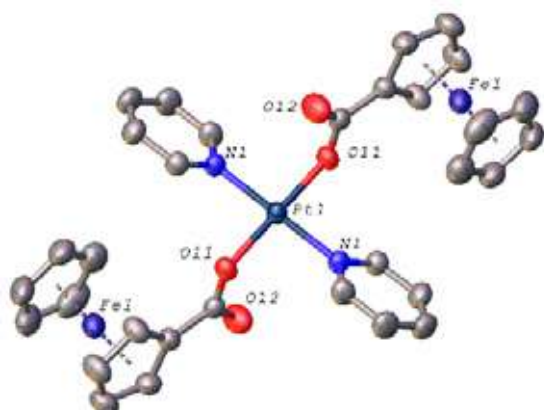


Рис 1. Структура $trans-[PtPy_2(FcCOO)_2]$

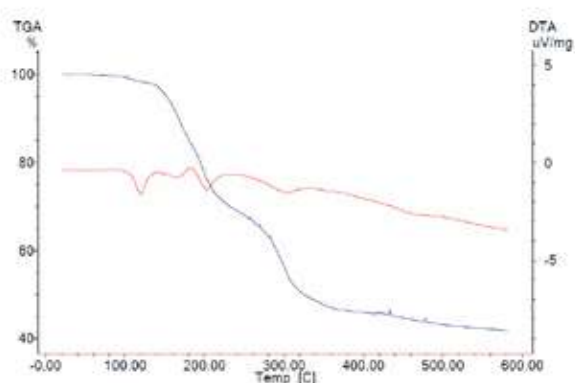


Рис 2. Термолиз $trans-[PtPy_2(FcCOO)_2]$

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

[1] S. Wang, D. Zhang, Y. Ma, H. Zhang, J. Gao, Y. Nie and X. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 12429.

[2] J. Váňa, J. Bartáček, J. Hanusek, J. Roithová and M. Sedlák, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 12746.

[3] I. A. Yakushev, N. K. Ogarkova, E. V. Khramov, N. S. Smirnova, M. Y. Nesterenko, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, A. S. Popova, *Mendeleev Commun.*, **2023**, in press.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) В РЕАКЦИОННЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ H_2SO_4

Проценко М.Р.¹, Козлова Т.О.², Васильева Д.Н.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
mrprotsenko@hse.edu.ru

Среди кристаллических ортофосфатов церия(IV) выделяют двойные и смешанные соли [1]. В отличие от двойных солей, достоверных примеров смешанных ортофосфатов церия(IV) известно всего три – $Ce(OH)PO_4$, $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$, $CeF_2(SO_4)$ [2].

Целью данной работы стал анализ возможности получения новых смешанных ортофосфатов-сульфатов церия(IV) в гидротермальных условиях. В ходе эксперимента нанокристаллический диоксид церия растворяли в ортофосфорной кислоте при 80°C. В первом способе к полученному церийфосфатному раствору приливали воду, сформировавшийся гель промывали методом центрифугирования, после чего очищенный от избытка ортофосфорной кислоты гель подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч в среде H_2SO_4 (0.5–2М). Во втором способе к церийфосфатному раствору приливали водные растворы H_2SO_4 тех же концентраций, после чего реакцию смесь подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч. Полученные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 60°C.

Гидротермальная обработка очищенного церийфосфатного геля в среде 0.5 М H_2SO_4 привела к формированию неоднородного продукта, одним из компонентов которого являлась известная фаза $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. По данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение P:S:Ce в данном образце равнялось 6.5:1:6. При повышении концентрации H_2SO_4 формирования кристаллического продукта в результате гидротермального синтеза не наблюдали. По результатам рентгенофазового анализа гидротермальная обработка реакционных смесей, полученных по второму способу, приводила к формированию $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, причем размер кристаллитов согласно данным растровой электронной микроскопии уменьшался с уменьшением концентрации раствора H_2SO_4 . При этом все кристаллические образцы обладали пластинчатой микроструктурой, что характерно для фазы $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$.

[1] Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Ортофосфаты церия(IV) (обзор). Журнал неорганической химии, – 2021. – Т. 66. – № 12. – С. 1647-1665.

[2] Wu C., et al. Large second-harmonic response and giant birefringence of $CeF_2(SO_4)$ induced by highly polarizable polyhedral. Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Т. 143. – №. 11. – С. 4138-4142.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА КОБАЛЬТА НА ПОДЛОЖКЕ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Разворотнева Л.С.^{1,2}, Голодухина С.В.², Либерман Е.Ю.³, Егорышева А.В.²

¹НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

²ИОНХ РАН, Москва, Россия

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ladanichegoneznau@mail.ru

Традиционными катализаторами в реакции окисления СО являются композитные материалы, состоящие из оксидной матрицы с нанесенными на поверхность частицами дорогостоящих благородных металлов. Дешевой альтернативой им могут стать оксиды переходных элементов. Одним из перспективных вариантов является оксид кобальта, показавший высокие каталитические свойства при нанесении на инертные подложки: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и др. Использование активных подложек, промотирующих активность CoO_x в процессе окисления СО, существенно увеличит эффективность катализатора. Такой подложкой может служить $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой розиаита. Благодаря способности к редокс-превращениям, большой вакансионной емкости и высокой подвижности кислорода $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ уже был успешно использован нами в качестве подложки PdO в реакции окисления метана, что говорит о возможности использовать данного антимоноата как подложки для CoO_x .

Образец $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ros) синтезирован методом соосаждения с последующим отжигом. Для сравнения синтезирован образец $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющий сопоставимую удельную поверхность. Частицы оксида кобальта наносили методом пропитки водным раствором нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), после чего эту смесь упаривали, а затем прокаливали при температурах 350, 650 и 900°C. После отжига частицы оксида кобальта размером ~ 20 нм оказывались равномерно распределены на поверхности матрицы (Рис. 1). Наилучший результат показал образец CoO_x/Ros , полученный при отжиге 350°C: 90% конверсия СО была достигнута при 219°C (Рис. 2). При этом CoO_x/Ros оказался более активным в сравнении с $\text{CoO}_x/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{90\%} = 243^\circ\text{C}$). Увеличение температуры отжига привело к падению активности катализатора, вероятно из-за взаимодействия CoO_x с матрицей.

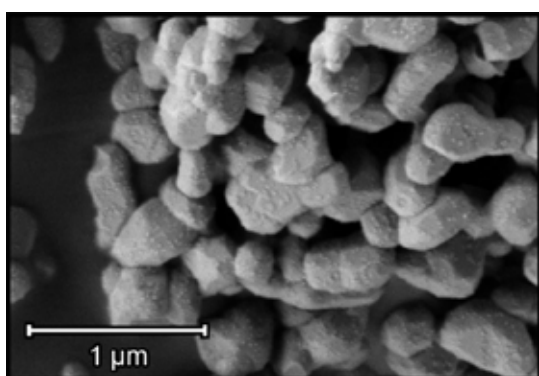


Рисунок 1. Микрофотографии оксида кобальта на поверхности $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ при температуре отжига 350°C

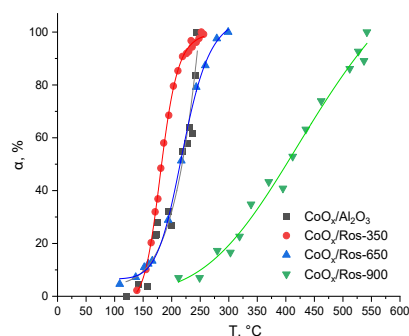


Рисунок 2. Зависимость конверсии СО от температуры

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ №23-23-00113.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КАТИОННЫХ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) НА ОСНОВЕ ИОДОЗАМЕЩЁННЫХ 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИИОДИД-АНИОНАМИ

Сильверстов А.С.^{1,2}, Киселева М.А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
artem.silverstov@chemistry.msu.ru

В современном мире альтернативные способы получения энергии являются одной из ключевых проблем, решением которых занимается в том числе химия. Один из эффективных способов получения солнечной энергии основан на использовании солнечных ячеек, сенсibilизированных красителем (DSSC). К сожалению, множество побочных процессов, протекающих параллельно в ячейке, являются причиной низкой энергоэффективности таких устройств на данный момент. Один из таких процессов - это обратный перенос электрона в паре «краситель-медиатор». Для подробного изучения явления как прямого, так и побочного переноса электронов необходимо создать систему с пространственным разделением зарядов.

В данной работе модельная система представляет из себя катионный циклометаллированный комплекс иридия(III) и редокс-пару (I_n^-/I). Было синтезировано два комплекса с иод-замещёнными в пара/мета положениях N-фенил-2-арилбензимидазолами в качестве циклометаллированных лигандов и дипиридофеназином в качестве вспомогательного лиганда с целью исследования образования возможных сокристаллов с полииодид анионами различных архитектур и изучения их оптоэлектронных свойств. Так как изучение растворов не является удобным, как минимум, в силу подвижности среды, были получены кристаллы комплексов с полииодид-анионами. Состав и строение соединений установлены с помощью РСА и РФА и ЯМР 1H .

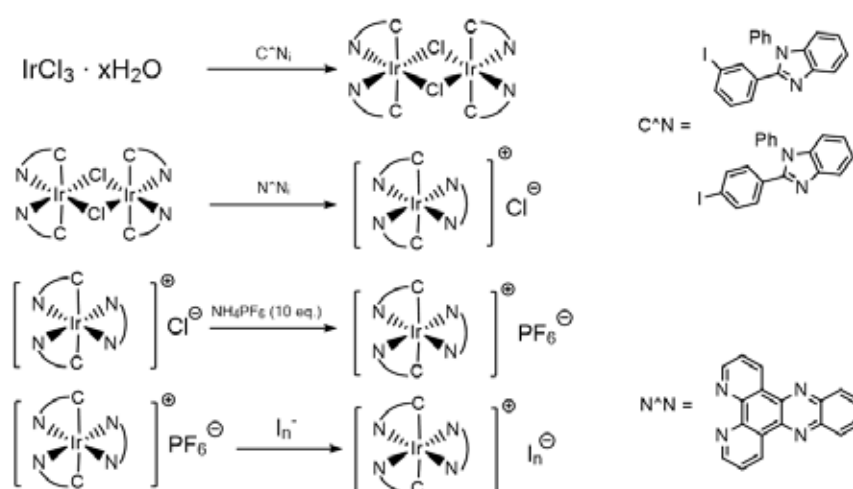
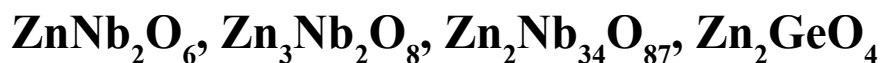


Рис. 1. Схема синтеза комплексов

р-х СЕЧЕНИЯ ПОЛНЫХ р-Т-х ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ ZnO-Nb₂O₅ И ZnO-GeO₂. СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ



Сморчков К.Г., Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
strelok1304@yandex.ru

В последнее время уделяется значительное внимание системам ZnO - Nb₂O₅ (1) и ZnO - GeO₂ (2) обусловленное существованием в них смешанных оксидов ZnNb₂O₆, Zn₃Nb₂O₈, Zn₂GeO₄. Образцы различных составов систем были получены методом твердофазного синтеза и охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализов. Исследование проводилось эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур 1140-1280 К для системы (1) и 1200-1500 К для системы (2). Масс-спектральный анализ газовой фазы показал, что насыщенный пар над 1 во всем диапазоне составов состоит в основном из атомов Ge, Zn и молекул GeO и O₂, а над системой 2 только из атомов цинка и молекул кислорода. В результате проведенных экспериментов были определены состав газовой фазы, парциальные давления компонентов пара, активности. На основании полученных данных построены р-х сечения систем 1 и 2 (рис. 1-3) и определены стандартные энтальпии образования смешанных оксидов (табл. 1).

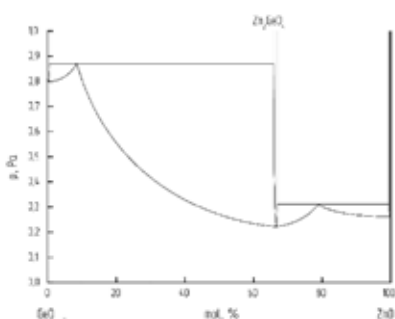


Рисунок 1 р-х сечение фазовой диаграммы системы 1 при T = 1260 К

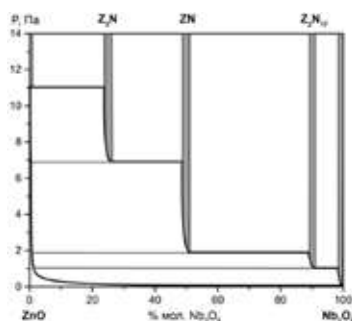


Рисунок 2 р-х сечение фазовой диаграммы системы 2 при T = 1443 К

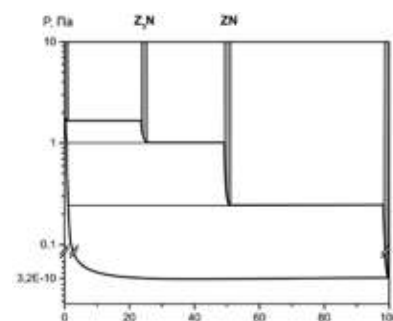


Рисунок 3 р-х сечение фазовой диаграммы системы 2 при T = 1353 К

Таблица 1 Стандартные энтальпии образования ниобатов и германата цинка (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H_{298.15}$ (из оксидов)	$-\Delta_f H_{298.15}$ (из элементов)
Zn ₂ GeO ₄	21,8 ± 43.1	1303.9 ± 43.1
Zn ₃ Nb ₂ O ₈	50.1 ± 32.1	2992.0 ± 30.2
ZnNb ₂ O ₆	48.3 ± 21.3	2292.4 ± 19.9
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	89.7 ± 19.4	33056.1 ± 15

Выводы: Найденные в данной работе термодинамические характеристики систем (1) и (2) позволят улучшить процессы получения тонких пленок и диэлектрической керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда Грант 21-13-00086.

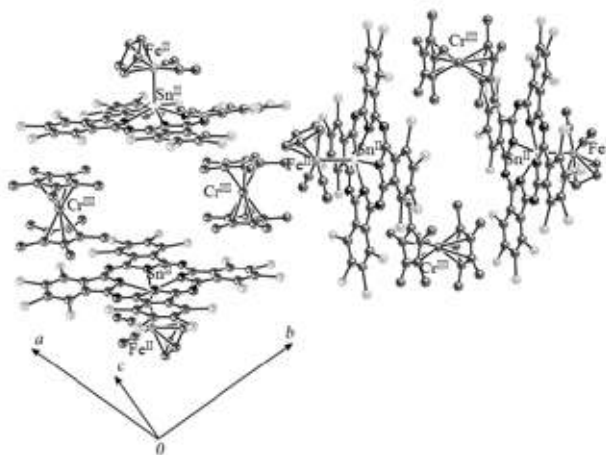
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРИРОВАННОГО ФТАЛОЦИАНИНА ОЛОВА(II)

Собов П.А., Романенко Н.Р., Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка. Пр-т Академика Семёнова, д.1, Россия
pavelsobov479@gmail.com*

Фталоцианины (MPc) – структурные аналоги порфиринов. До сих пор подавляющий объем производимых фталоцианинов используется в качестве красителей и пигментов, однако в настоящее время активно применение этих соединений в большом ряде наукоемких областей. Структура MPc поддается изменению различными способами, например, заменой центрального атома металла макроцикла или координацией различных аксиальных лигандов на этот атом. Это делает возможным создание комплексов на основе фталоцианинов металлов с перспективными оптическими и магнитными свойствами.

В ходе данной работы был получен координационный комплекс $(Cp^*_2Cr^{III})^+ \{CpFe^II(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$ путем восстановления гексадекахлорфталоцианина дихлорида олова ($Sn^{IV}Cl_2PcCl_{16}$) при помощи декаметилхромоцена (Cp^*_2Cr) в присутствии димера циклопентадиенила-дикарбонила железа ($\{CpFe^I(CO)_2\}_2$). Полученное соединение было исследовано методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также SQUID магнитометрии.



*Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $(Cp^*_2Cr^{III})^+ \{CpFe^II(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$.*

Установлено, что комплекс $(Cp^*_2Cr^{III})^+ \{CpFe^II(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$ содержит диамагнитный анион вида $\{CpFe^II(CO)_2(Sn^{II}[PcCl_{16}]^{4-})\}^-$ и катион $(Cp^*_2Cr^{III})^+$, содержащий парамагнитный центр Cr^{III} со спином $S=3/2$. Между парамагнитными центрами наблюдается слабое антиферромагнитное взаимодействие.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № N 21-73-10207).

ХИМИЧЕСКАЯ СБОРКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ Fe^{3+} И M^s ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}$)

Тигай Я.А.^{1,2}, Кискин М.А.¹, Шмелев М.А.¹, Волчкова Е.В.², Еременко И.Л.¹, Луценко И. А.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОХ РАН, Россия

²МИРЭА- Российский технологический университет, Россия

e-mail: tigay99@bk.ru

Гетерометаллические пивалатные (триметилацетатные) комплексы на основе железа представляют интерес с различных точек зрения: они могут выступать в качестве компонент гомо- или гетерогенных каталитических систем, обладать уникальными магнитными (связанными с переходом в магнитно-упорядоченное состояние при низких температурах), электропроводящими, сорбционными и другие свойствами. Кроме того, варьирование в подобных молекулах природой гетероатомов металлов и соотношением $\text{Fe}:\text{M}$ можно рассчитывать на их использование в качестве прекурсоров в технологических процессах получения различных функциональных материалов (например, сложных оксидов). Но для реализации заданных свойств, крайне важно понять их происхождение и иметь возможность «настроить» требуемую структуру соединения. Наиболее продуктивный путь к многоядерным комплексам железа(III) включает систематическое исследование условий реакции, дающими новые молекулярные структуры с новыми физическими свойствами. Цель данного исследования заключалась в разработке методических подходов к синтезу гетерополиядерных соединений с металлоостовом $\{\text{Fe}_x\text{M}_y\text{O}_z\}$, подбор условий для выращивания монокристаллов и определение физико-химических свойств методами ИК- и спектроскопии Мессбауэра, термической стабильности и др.

Результатом взаимодействия пивалатов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{HPiv}$ и LiPiv в пиридине был синтезирован гексаядерный комплекс $[\text{Fe}_4\text{Li}_2(\text{O})_2(\text{Piv})_{10}(\text{py})_2]$ (**1**), в котором металлокаркас $\{\text{Fe}_4\text{Li}_2\}$ укреплен восьмью $\text{O}, \text{O}'\text{-}\mu_2\text{-}$ и двумя $\text{O}, \text{O}, \text{O}'\text{-}\mu_3\text{-}$ мостиковыми карбоксилатными группами (рис. 1а).

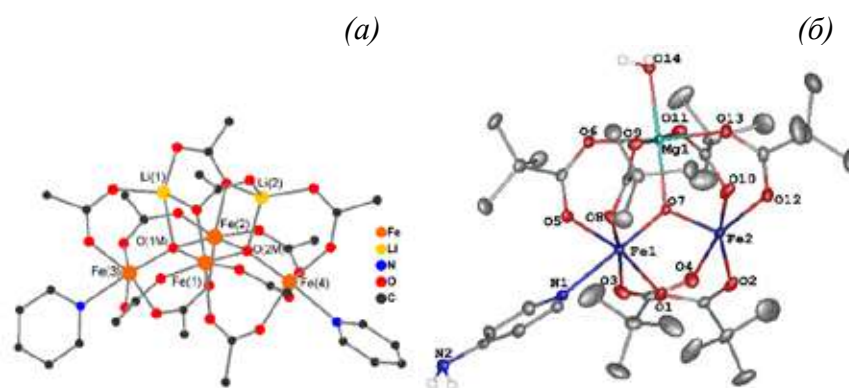


Рис. 1. Молекулярные комплексы 1 (а) и 2 (б)

Взаимодействие пивалатов железа(III) и магния(II) с 4-аминопиридином ($\text{NH}_2\text{-py}$) и 1,10-фенантролином (phen) были получены трехядерные комплексы $[\text{Fe}_2\text{Mg}(\text{O})_2(\text{Piv})_6(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{L} = \text{NH}_2\text{py}$ (**2**, рис. 1б), phen (**3**)), металлооксидный фрагмент которых принципиально отличается по строению от **1**. Для всех полученных соединений были определены спиновое состояние катионов Fe^{3+} методом спектроскопии Мессбауэра, а также термическое поведение и пределы термической стабильности методом синхронного термического анализа (СТА).

[1] Луценко И.А., М.А. Кискин, Я.А. Тигай и др. Нетривиальная химическая сборка молекулярного комплекса с катионами Fe^{3+} и Li^+ - Коорд. химия. 2022. Т. 48. С. 704.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КАТИОННО-АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Харченко К.Л.^{1,2}, Панина М.В.^{1,2}, Сулимова О.В.^{1,2}, Якушев И.А.²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

ksen2012xae@gmail.com

Координационные соединения платины широко используются, как вещества с выраженной биологической активностью [1] и как предшественники нанесенных каталитически активных наноматериалов [2]. В работе получены и исследованы химические свойства ряда монометаллических комплексов Pt(II), полученных из доступных исходных реагентов. Установлено, что $K_2[PtCl_4]$ легко реагирует с бидентантными лигандами, такими как 1,10фенантролин (phen) и 5нитро1,10фенантролин (nphen), образуя малорастворимые комплексы, взаимодействие которых с пиридином при нагревании приводит в случае $[(phen)PtCl_2]$ к устойчивому гетеролептическому комплексу $[(phen)(py)PtCl](Cl)$ (рис. 1), а в случае $[(nphen)PtCl_2]$ реакция проходит по другому маршруту, nphen отщепляется и вступает в реакцию с пиридином с образованием хлорида 5пиридинил1,10фенантролиния (рис. 2) выделенного в кристаллическом виде с высоким выходом.

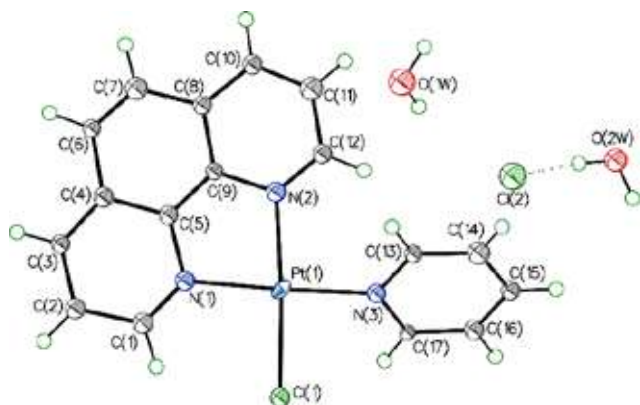


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[(phen)(py)PtCl](Cl)$

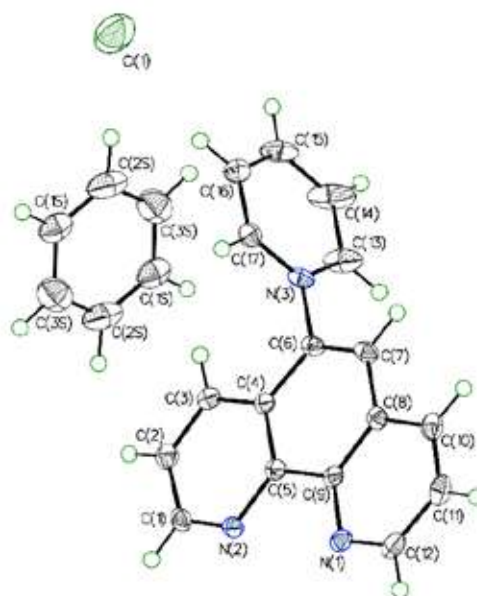


Рис. 2. Молекулярная структура катиона 5пиридинил1,10фенантролиния

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 187310206П).

[1] Rosenberg B.; Vancamp, L.; Krigas T. Inhibition of cell division in Escherichia coli by electrolysis products from a platinum electrode // *Nature : journal.*, **1965**, Vol. 205, 4972. doi:10.1038/205698a0

[2] Liu Q., Zhang Z. Platinum single-atom catalysts: A comparative review towards effective characterizations. // *Catalysis Science & Technology.*, **2019**. doi:10.1039/c9cy01028a

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА САПФИРИНА С НЕСИММЕТРИЧНОЙ СИСТЕМОЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

Хрушкова Ю.В.¹, М.М. Луканов¹, Ю.Б. Иванова², С.Г. Пуховская¹ А.С., Семейкин¹

¹Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
yulya.khrushkova.99@mail.ru

Сапфирины - макрогетероциклические соединения, более известные как “расширенные порфирины”, представляют собой синтетические пентапиррольные макроциклы, родственные порфиринам, но больше по размеру, за счет наличия дополнительного пиррола и большей внутрициклической полости (5.5Å), чем у классических порфиринов (4.0Å). Как класс, они обладают целым рядом уникальных координационных свойств, в том числе способностью связывать, транспортировать и разделять анионы, что интересно с позиции молекулярного распознавания как классических анионов (фторид, хлорид, фосфат в различных системах), так и фрагментов биоактивных молекул (в том числе нуклеотидмонофосфатов) [1-2]. В работе осуществлён синтез несимметрично-замещённого 2,3,7,13,16,17,22,23-октаметил-8,12-ди-н-бутилсапфирина дихлорида. Синтезированное соединение идентифицировано методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. Методом спектрофотометрического титрования исследованы устойчивость анионного комплекса и кислотные свойства 2,3,7,13,16,17,22,23-октаметил-8,12-ди-н-бутилсапфирина дихлорида. Определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования депротонированных форм, а также их константы кислотной диссоциации. Геометрическая структура и электронное строение молекулярной и ионных форм, полученного сапфирина, рассчитаны в рамках теории функционала плотности (B3LYP/Def2TZVPP с эмпирической поправкой на дисперсию GD3). Расчёты показали хорошее соответствие с экспериментальными данными.

[1] Sessler J. L., Camiolo S., Gale P. A. Pyrrolic and polypyrrolic anion binding agents //Coordination Chemistry Reviews. – 2003. – Т. 240. – №. 1-2. – С. 17-55.

[2] Jagessar R. C., Mohamed A., Gomes G. An evaluation of the antibacterial and antifungal activity of leaf extracts of Momordica charantia against Candida albicans, Staphylococcus aureus and Escherichia coli //Nature and Science. – 2008. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-14.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ {Zn₂Li₂}- и {Zn₂Ca}-КОМПЛЕКСЫ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

**Черемисов Ю.К.^{1,2}, Николаевский С.А.¹, Воронина Ю.К.¹, Ямбулатов Д.С.¹,
Кискин М.А.¹, Ерёменко И.Л.¹**

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²НИИ ВШЭ, Москва, Россия

jul.cheremisov@gmail.com

В направленном синтезе полиядерных и/или гетерометаллических координационных соединений активно используются карбоксилатные лиганды. Их уникальные структурообразующие свойства открывают множество путей к вариации числа атомов металлов в целевых комплексных соединениях, а также позволяют управлять тонкими особенностями геометрии координационных полиэдров. Всё это в конечном счёте позволяет осуществлять молекулярный дизайн новых соединений с заранее заданными свойствами.

Значительная часть гомо- и гетерометаллических координационных соединений на основе карбоксилатных лигандов характеризуется полимерной структурой. Использование вспомогательных лигандов с N-, O-, N.O- и другими донорными центрами как правило предотвращает образование координационных полимеров. Би- и полидентатные лиганды 1,4-диазабутадиенового типа (DAD) являются перспективным классом органических соединений, используемым для синтеза комплексов с ярко выраженными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. При этом потенциал DAD-лигандов в синтезе карбоксилатных комплексов практически не изучен. Комплексы металлов, содержащие в одной молекуле карбоксилатные лиганды и DAD представлены в литературе ограниченным кругом работ. При этом информация о гетерометаллических карбоксилатных соединениях с DAD отсутствует в Кембриджском банке структурных данных.

В результате проведённых исследований осуществлён синтез новых гетерометаллических соединений $[Zn_2Li_2(Piv)_6(DAD)]_n$, $[Zn_2Li_2(Piv)_6(DAD)_2]$, $[Zn_2Ca(Piv)_6(DAD)_2]$, $[Zn_2Ca(Piv)_6(DAD)]_n$, имеющих молекулярную и полимерную структуру. Строение всех новых соединений однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что в полученных соединениях диазабутадиеновые лиганды принимают нехарактерную *транс*-конфигурацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00436).

НОВЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ $\text{La}_4\text{M}_3\text{Al}_3$ и $\text{La}_4\text{M}_5\text{Al}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Чернышев И.В., Турзина А.И., Нестеренко С.Н.

Лаборатория физико-химического анализа
 Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва.
 il86.chernyshev@gmail.com

Интерес к соединениям лантана $\text{La}_x\text{M}_y\text{P}_z$ (M = переходный металл, P = р-элемент) обусловлен обнаруженными в последние время физическими и каталитическими свойствами интерметаллидов с лантаном. Сверхпроводники LaPd_2Ge_2 , LaPt_2Ge_2 , $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Ge}_4$, LaCoSi , катализаторы-электриды LaMSi ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) для активации N_2 в производстве NH_3 , безопасные и эффективные материалы для хранения газообразного водорода - сплавы на основе LaNi_5 , а также сплавы систем La-Mg-X ($\text{X} = \text{Sn}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ge}, \text{Si}$) – все это примеры современного использования интерметаллидов с лантаном.

Соединения с лантаном зачастую являются уникальными с точки зрения кристаллохимии, поскольку электронное строение лантана (отсутствие f -электронов) и относительно большой радиус атома приводят к тому, что лантан образует тройные интерметаллиды $\text{La}_x\text{M}_y\text{P}_z$, не встречающиеся у редкоземельных элементов.

Равновесия в системе La-Co-Al были изучены при 500 и 700 °С [1], и на сегодняшний день известны 2 интерметаллида - LaCoAl_4 и LaCo_2Al_8 [2]. В системе с никелем описано 11 тройных соединений [2], но при этом равновесия в системе La-Ni-Al не изучались в полном интервале концентраций. В нашей работе нас, прежде всего, интересовали соединения с высоким содержанием Co(Ni) (более 30 ат.%). По предварительным результатам нашего исследования систем La-M-Al ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) установлено существование ряда новых тройных интерметаллидов, структуры четырех из них представлены в настоящем сообщении.

Алюминиды $\text{La}_4\text{M}_3\text{Al}_3$ и $\text{La}_4\text{M}_5\text{Al}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) были получены методом дуговой плавки. Кристаллические структуры определены из порошковых и монокристалльных дифракционных данных. Все соединения кристаллизуются в новых структурных типах: изоструктурные $\text{La}_4\text{Co}_3\text{Al}_3$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Al}_3$ - в нецентросимметричной пространственной группе $\text{Am}m2$ и $Z = 2$ ($a = 4.148(5)$, $b = 10.111(7)$, $c = 10.601(7)$ Å для $\text{La}_4\text{Co}_3\text{Al}_3$ и $a = 4.1895(7)$, $b = 10.0465(15)$, $c = 10.6538(16)$ Å для $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{Al}_3$). Изо-стехиометрические $\text{La}_4\text{Co}_5\text{Al}_2$ и $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{Al}_2$ не являются изоструктурными: $\text{P}nnt$, $Z = 2$, $a = 8.2997(11)$, $b = 13.5982(15)$, $c = 4.1160(6)$ Å ($\text{La}_4\text{Co}_5\text{Al}_2$) и Cmcm , $Z = 4$, $a = 4.1848(6)$, $b = 10,3177(13)$, $c = 21,033(2)$ Å ($\text{La}_4\text{Ni}_5\text{Al}_2$). Структурной особенностью всех соединений являются бесконечные гофрированные слои M/Al , между которыми расположены атомы La .

[1] Y. Guo, J. Liang, W. Tang, Y. Zhao, G. Rao, Subsolidus phase relations of the ternary La-Co-Al system, *J. Alloys Compd.* 1996, 239, 83-87.

[2] <https://materials.springer.com/periodictable>

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ГЛИКОЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

Шорохова Т.В.¹, Кулик Д.С.¹, Иванова Ю.Б.², Пуховская С.Г.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
shoroxova_01@mail.ru

Гликозилированные порфирины представляют собой структуры, в которых присутствует ковалентно связанные углеводные фрагменты с порфириновым кольцом через различные спейсерные участки. Эти соединения являются перспективными материалами для использования в фотодинамической терапии, так как способны действовать как фотосенсибилизаторы с повышенным эффектом удержания (туморотропностью) вещества в пораженных тканях [1,2]. Исследования их химических свойств от строения, в частности связи структура – реакционная способность в зависимости от вводимых в порфириновое кольцо функциональных групп, позволяет осуществлять их структурную модификацию в направлении получения требуемых свойств. Успешное решение задач фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации методов синтеза порфиринов и возможности химической модификации [3]. Изменение такой рН порфириновой системы зависит от природы биомолекул в качестве заместителей, в том числе гликоконъюгатов, которые наделяют целевые молекулы рядом уникальных фотофизических и биохимических свойств.

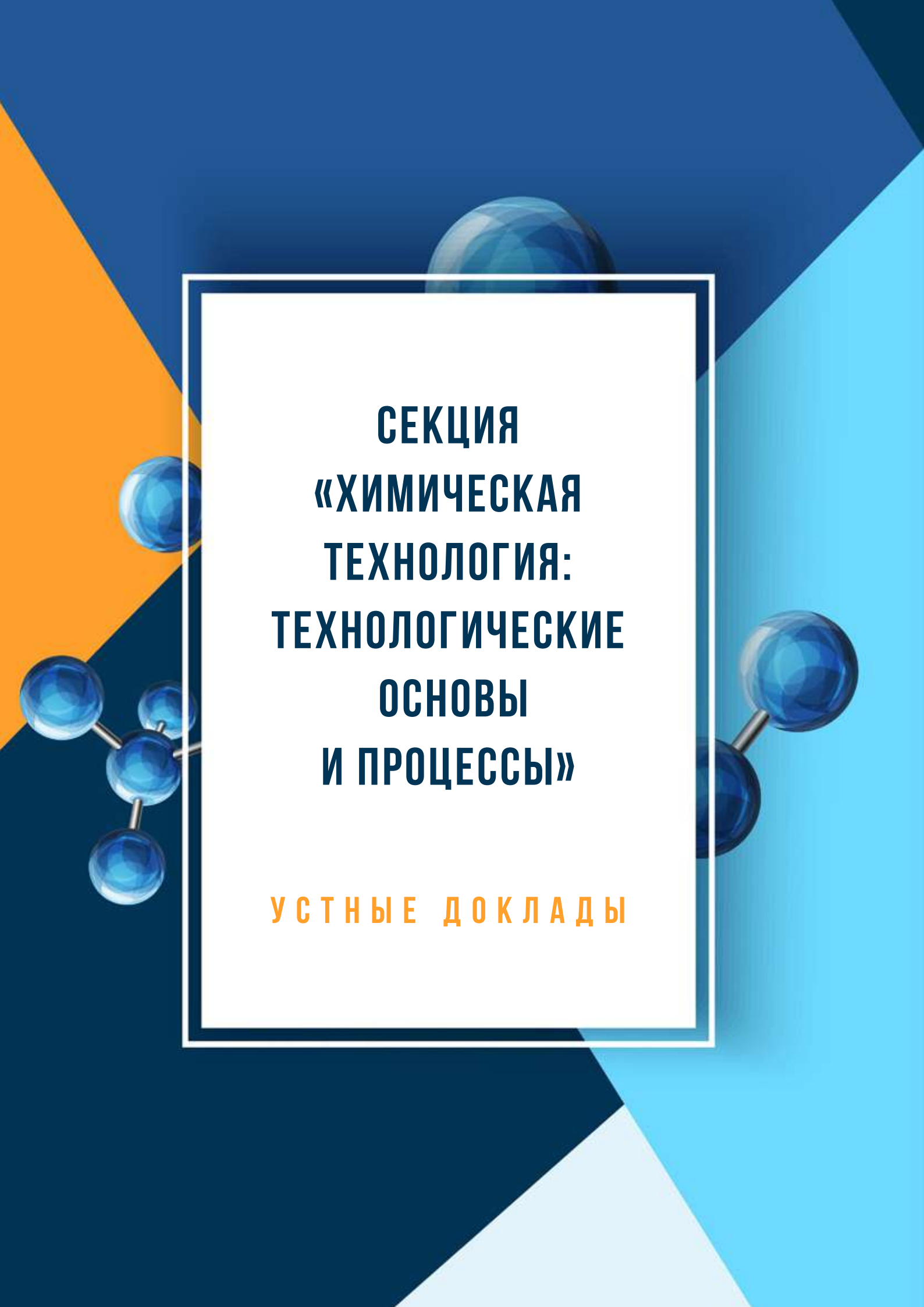
В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического исследования спектральных и кислотно-основных свойств гликолизированных замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина: 5-(4'-О-галактозилфенил), 10,15,20-три(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,15-бис(4'-О-галактозилфенил), 10,20-бис(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,10,15,20-тетра(N-метилпиридин-3-ил)порфина, 5,10,15,20-тетра(4-О-галактозил-фенил)порфина. Анализ значений констант протонирования для этих соединений в ацетонитриле показал, что введение одной галактозильной группы увеличивает основность соединения по сравнению с H₂TRP на 1.28 порядка, а одной N-метилпиридин-3-ильной группы на 1.63 порядка.

Таким образом, изменение «молекулярной архитектуры» молекулы лиганда за счет варьирования вида и количества заместителей позволяет получать порфирины с ярко выраженными кислотными и основными свойствами, что позволяет устанавливать взаимосвязи между составом, строением и свойствами синтезируемых веществ.

[1] Maillard P., Guerquin J.-L., Momenteau M. Glycoconjugated tetrapyrrolic macrocycles // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 9125.

[2] Maillard P., Guerquin J.-L., Huel C., Momenteau M. Glycoconjugated porphyrins. 2. Synthesis of sterically constrained polyglycosylated compounds derived from tetraphenylporphyrins // J. Org. Chem. 1993. Vol. 58. P. 2774.

[3] Maillard P., Guerquin J.-L., Momenteau M. Catalytic properties of iron and manganese glycoconjugated porphyrins // Tetrahedron Lett. 1991. Vol.37. P. 4901.



**СЕКЦИЯ
«ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
И ПРОЦЕССЫ»**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ РОСТА ОКСИДА МОЛИБДЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ АСО

Гаджимурадов С.Г.¹, Максумова А.М.¹, Сулейманов С.И.^{1,3}, Абдулагатов И.М.¹,
Абдулагатов А.И.¹

¹Кафедра физической и органической химии ДГУ, Махачкала, Россия

²Аналитический центр коллективного пользования ИФ ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Кафедра химии ДГТУ, Махачкала, Россия

GadzhimuradovichS@yandex.ru

Квантово-химические расчёты позволяют оценить степень протекания реакций роста оксида молибдена (MoO_3) методом атомно-слоевого осаждения (АСО) на поверхности β -квистобалита (SiO_2). Нами были выполнены квантовые расчёты термодинамических потенциалов реакций АСО методом DFT/PBE/def2-TZVP с использованием кластерных моделей поверхности SiO_2 .

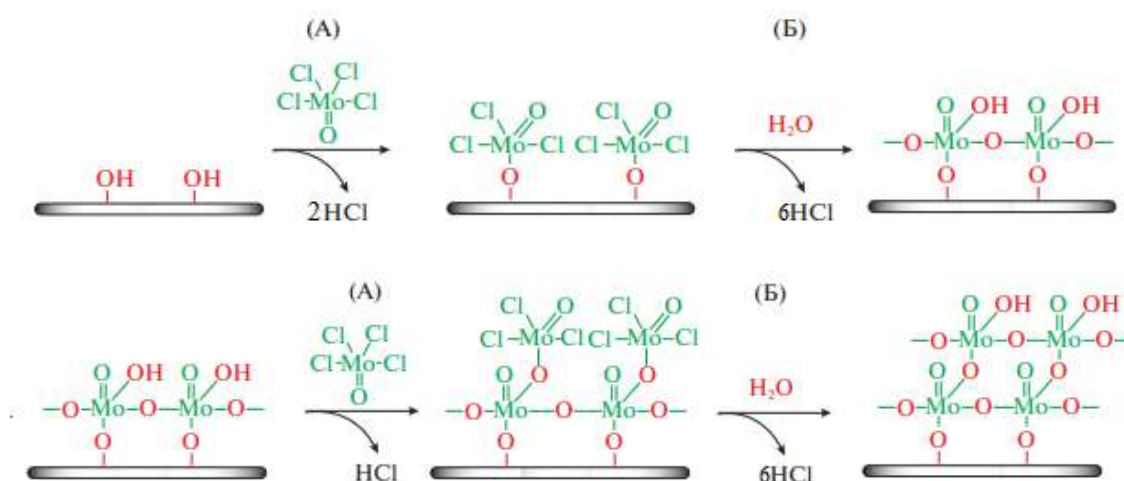


Рис. 1. Предпочтительные реакции АСО по данным DFT расчётов

Согласно квантово-химическим расчётам наиболее выгодно образование монодентатных структур, соединённых между собой кислородными мостиками (рис. 1 и табл. 1), образованными дегидратацией соседних Мо-гидроксильных групп, что согласуется с экспериментальными данными – полным замещением хлора и приростом массы на один монослой [1]. Расчёты также показывают, что степень замещения хлора с ростом температуры уменьшается (табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные методом DFT энергия Гиббса и степень протекания реакций АСО

T,	A ₁		B ₁		A ₂		B ₂	
	ΔG , кДж/моль	x, %	ΔG , кДж/моль	x, %	ΔG , кДж/моль	x, %	ΔG , кДж/моль	x, %
388	-87,9	100	-18,4	99	-56,3	100	-12,2	94
423	-82,1	100	-17,5	98	-49,5	100	-9,4	83
453	-77,2	100	-16,8	97	-43,7	100	-7,0	68

[1] Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. // ЖФХ. 2022. Т. 96, № 10. С. 1490-1498.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛАМИНА НА $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-La}$ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА

Землянский П.В.¹, Кучеров А.В.¹, Давшан Н.А.¹, Кустов А.Л.^{1,2}, Кустов Л.М.¹

¹ ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Ленинский проспект, 47, г. Москва, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, д. 1, г. Москва, Россия
petrzemlianskii@gmail.com

Азотсодержащие летучие органические соединения (АЛОС) – это большой класс веществ, используемых в различных областях нефтехимической промышленности [1]. Помимо своей практической значимости АЛОС способны легко попадать в организм человека через кожу и дыхательные пути, вызывая различные заболевания. Таким образом, проблема утилизации АЛОС является актуальной задачей.

Перспективный способ ликвидации выбросов АЛОС в атмосферу – это полное окисление на катализаторах, содержащих медь и благородные металлы. К недостаткам существующих каталитических систем следует отнести спекание частиц металла при высоких температурах, а также дезактивацию активных центров соединениями азота [2]. Исходя из этого, важно разрабатывать новые подходы как к синтезу катализаторов полного окисления АЛОС, так и к технологии проведения дожигания АЛОС.

В настоящей работе модельным АЛОС для проведения процесса окисления был диэтиламин (0.5% в воздухе). В качестве катализатора окисления диэтиламина использован перовскит LaCoO_3 в концентрации 20% масс. на коммерческом носителе из оксида циркония, легированного лантаном. Материал синтезировали пропиткой ZrO_2 по влагеомкости с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °С в течение 5 ч. Для пропитки использовали водный раствор глицинового комплекса лантана и кобальта. Образцы катализаторов исследовались с помощью методов РФА, СЭМ-РСМА, адсорбции азота и ряда других. Было показано образование перовскитной фазы на поверхности носителя.

Процесс полного окисления диэтиламина впервые проведен в условиях СВЧ-нагрева слоя катализатора. Реакцию проводили в диапазоне рабочих частот 2.56 – 4.0 ГГц при мощности до 50 Вт. Пробы газа на выходе анализировали с помощью газового хроматографа.

Благодаря использованию СВЧ-нагрева слоя катализатора удалось добиться 100%-й конверсии диэтиламина при 200 °С. При проведении процесса окисления с традиционным печным обогревом 100%-я конверсия сырья наблюдалась только при 257 °С. Полученные результаты подтверждают эффективность использования микроволнового излучения для проведения каталитического дожигания диэтиламина на $\text{LaCoO}_3/\text{ZrO}_2\text{-La}$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования
(грант № 075-15-2021-591)*

[1] Shi Z., Huang Q., Yang P., Zhou R. The catalytic performance of Ti-PILC supported $\text{CrO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts for n-butylamine oxidation // J. Porous Mater. – 2015. – Vol. 22. – P. 739–747.

[2] Ma M., Xu S., Liu Q., Xu J., Li Y., Sun Y., Yu Y., Chen C., Chen Z., Li L., Zheng C., He C. Rationally engineering a CuO/Pd/SiO_2 core-shell catalyst with isolated bifunctional Pd and Cu active sites for n-butylamine controllable decomposition // ACS Catal. – 2022. – Vol. 56. – P. 16189–16199.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Кисель А.В., Квашнин С. Я., Кулов Н.Н.,

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

kisel.al@mail.ru

Используемые на данный момент способы получения некоторых фторорганических спиртов основаны на сложных реакциях, приводящих к образованию непредельных спиртов в качестве побочных продуктов. В частности, при синтезе 4,4,5,5,5-пентафторпентанола-1 (ПФПА) образуется значительное количество 4,4,5,5,5-пентафторпентен-2-ола-1 (ПФПЕ)[1]. Близкие летучести предельного и непредельного спиртов затрудняют их разделение методом дистилляции, что приводит к необходимости поиска новых энерго-и ресурсоэффективных технологий разделения этих веществ. Перспективным в данном случае представляется использование совмещенного метода каталитической дистилляции объединяющего дистилляцию и химическую реакцию в одном аппарате. Было предложено использование реакции этерификации ПФПА и ПФПЕ с уксусной кислотой, с последующей реэтерификацией спиртов из полученных эфиров

В ходе проведения эксперимента по каталитической дистилляции смеси ПФПА и ПФПЕ с уксусной кислотой было обнаружено, что при загрузке смеси с концентрацией спиртов близкой к 1:1 степени их конверсии значительно разнятся.

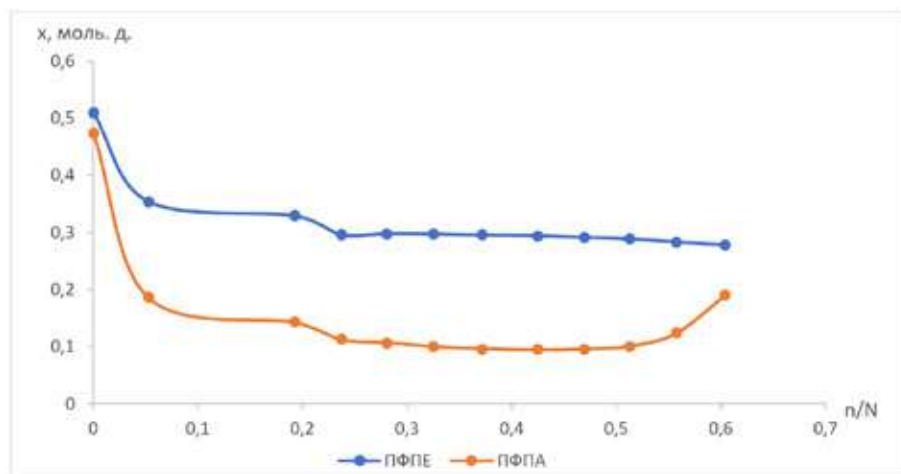


Рис. 1. Зависимость концентрации ПФПА и ПФПЕ в кубе колонны (x) от доли отбора (n/N).

Как показали результаты эксперимента, степень конверсии ПФПА оказалась выше в 1,9 раз. Это позволяет рассматривать возможность с большей степенью извлекать предельный эфир, смещая равновесие реакции этерификации в сторону его образования и, тем самым, тем самым добиваясь полного извлечения 4,4,5,5,5-пентафторпентанола.

[1] Michael-Harold Dr RockAlbrecht Dr Marhold Process for the production of pentafluoropentanol German patent № 19748775A1 Filed 14.10.1997 Publ. 15.04.1999.

ГИДРОФОБНЫЕ ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАТОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ТИПА LCO

Кожевникова А.В., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия
ak@igic.ras.ru*

Технический прогресс, интенсивные маркетинговые стратегии, увеличение потребительского спроса привели к стремительному обороту электронных устройств и оборудования, снабженных литий-ионными аккумуляторами (ЛИА). Переработка отработанных ЛИА, представляющих собой вторичный ресурс ценных металлов (Co, Ni, Mn и Li и др.), имеет очевидные преимущества с экономической и экологической точек зрения [1].

Экстракция является широко известным и часто применяемым методом для извлечения ионов металлов из водных растворов. На сегодняшний день известно большое количество экстракционных систем, используемых для эффективного извлечения и разделения ионов металлов. Сравнительно новым классом экстрагентов стали гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES), преимуществами которых являются нетоксичность, негорючесть, зачастую дешевизна компонентов и простота приготовления. Интерес к HDES в экстракции ионов металлов из водных растворов обусловлен в том числе возможностью их селективного извлечения [2, 3].

В настоящей работе представлены результаты применения HDES для извлечения ионов металлов из реального солянокислого раствора выщелачивания катода ЛИА типа LCO. В исследовании были использованы разработанные нами HDES на основе ментола, Aliquat 336 и Д2ЭГФК. Были выбраны оптимальные условия выщелачивания: температура и время проведения процесса, концентрация кислоты в растворе и соотношение твердое : жидкость. Представлены результаты поэтапного разделения основных элементов (Co, Cu, Al, Li) с применением экстракции HDES. Показано, что предложенный метод потенциально может быть использован в реальном процессе переработки отработанных Li-ионных аккумуляторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

[1] Xie J., Lu Y.-C. A Retrospective on Lithium-Ion Batteries. Nat Commun. 2020. V. 11. P. 2499.

[2] Yu L.-Y., Wu K.-J., He C.-H. Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery from Dilute Aqueous Solutions. Sep Purif Technol. 2022. V. 281. P. 119928.

[3] Ni S., Su J., Zhang H., Zeng Z., Zhi H., Sun X. A Cleaner Strategy for Comprehensive Recovery of Waste SmCo Magnets Based on Deep Eutectic Solvents. Chemical Engineering Journal. 2021. V. 412. P. 128602.

ВЫДЕЛЕНИЕ БЛИЗКОКИПАЮЩЕЙ ПРИМЕСИ, ПЕРФТОРБУТИЛЦИКЛОГЕКСАНА, ИЗ СМЕСИ ЦИС-ТРАНС-ПЕРФТОРДЕКАЛИНОВ

Дупачев Е.В., Полковниченко А.В., Кулов Н.Н.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
egorlu91@gmail.com*

Одной из основных сложностей при получении перфтордекалинов чистотой более 99 масс. % является удаление близкокипящей примеси – перфторбутилциклогексана. Согласно литературным источникам [1] перфторбутилциклогексан является тяжелокипящей примесью по отношению как к транс- и цис-перфтордекалину, однако в процессе ректификации перфтордекалинов с примесью перфторбутилциклогексана часто наблюдается увеличение концентрации цис-перфтордекалина относительно перфторбутилциклогексана в кубе колонны. В рамках настоящей работы было предпринято исследование фазового равновесия и процесса ректификационного разделения смеси транс- и цис- перфтордекалинов и перфторбутилциклогексана с целью определить ряд летучести компонентов, выявить возможные ограничения на процесс ректификационного разделения и предложить эффективную схему выделения перфторбутилциклогексана из смеси транс- и цис- перфтордекалинов.

Исследование фазового равновесия показало наличие в системе цис-перфтордекалин – перфторбутилциклогексан азеотропа с максимумом температуры кипения. Азеотропный состав – 0,43 мол.д перфторбутилциклогексана. Наличие этого азеотропа объясняет наблюдаемое в процессе ректификации концентрирование цис-перфтордекалина в кубе колонны. Таким образом, выделение перфторбутилциклогексана из смеси перфтордекалинов требует специальных методов дистилляции.

В качестве потенциального метода разделения была выбрана гетероазеотропная дистилляция. В рамках работы рассмотрены следующие азеотропообразующие агенты: диметилформамид, гептан, ацетон, вода. Наиболее эффективным из них оказалась вода. В ее присутствии перфторбутилциклогексан становится тяжелокипящим компонентом относительно цис-перфтордекалина во всем диапазоне концентраций, что позволяет выделять целевую смесь цис- и транс- перфтордекалинов в виде дистиллята. Другим существенным преимуществом воды как азеотропообразующего агента является ее крайне низкая взаимная растворимость с компонентами разделяемой смеси (около 10 ppm), что, фактически, позволяет исключить стадию разделения воды и перфтордекалинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00791).

[1] L.L. Gervits Perfluorocarbon-Based Blood Substitutes Russian Experience // Fluorine in Medicine in the 21st Century Conference Paper UMIST (UK) 1994.

НОВЫЙ МЕХАНИЗМ УПРАВЛЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ГИДРОФОБНОГО ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ КАК ЭКСТРАГЕНТА

Милевский Н.А., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
mna@igic.ras.ru*

Гидрофобные глубокие эвтектические растворители широко применяются в качестве экстрагентов для различных металлов. Как правило, при синтезе HDES принимают во внимание только экстракционную способность одного компонента, а второй служит «инертным» разбавителем, влияние которого на экстракцию практически не учитывается. Настоящее исследование демонстрирует возможность управления селективностью экстракции гидрофобными глубокими эвтектическими растворителями (HDES) на основе триоктилфосфин оксида путем варьирования донора водородной связи, не обладающего экстракционной способностью. В ходе работы, впервые показано влияние «инертной» составляющей на энергию связанного комплекса в HDES, и как следствие на физико-химические и экстракционные свойства. В качестве донора водородной связи HDES выбрали ряд фенолов с различными структурными особенностями: фенол (Ph), паратретбутилфенол (РТВР) и тимол (Th). Получены новые физико-химические данные для РТВР:ТОРО HDES: построена фазовая диаграмма твердое–жидкость, установлены температурные зависимости плотности, вязкости и показателя преломления. На примере разделения пары Sm/Co установлено влияние структуры донора водородной связи на экстракционную способность гидрофобных глубоких эвтектических растворителей: степень извлечения Sm(III) возрастает в ряду Th:ТОРО < РТВР:ТОРО < Ph:ТОРО, что коррелирует с аналогичным рядом для расчётных энергий комплекса. Предложен механизм экстракции Sm(III) из нитратных растворов исследуемыми HDES. HDES на основе ТОРО и фенолов могут быть потенциально использованы для разделения Sm и Co из технологических растворов выщелачивания, образующихся при гидрометаллургической переработке отходов SmCo магнитов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
(грантовое соглашение № 075-15-2020-782).*

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЙ ГИДРОКСИАПАТИТ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Комлев В.С., Баринов С.М.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия
nyo.94@yandex.ru*

Керамика на основе гидроксиапатита (ГА) широко используется в качестве имплантат для замещения дефектов костной ткани [1]. Ввиду необходимости получения биоматериала, обладающего широким спектром функциональных свойств, например, антибактериальной, противогрибковой или антиоксидантной активностью, ведутся работы по модификации структуры ГА ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Ионы РЗЭ, наряду с уникальными для медицины свойствами, обладают также магнитными, каталитическими и оптическими свойствами. Благодаря чему нашли свое применение в различных отраслях науки и техники [2]. Настоящая работа направлена на модификацию структуры ГА ионами церия, соединения которого активно используются в медицине в качестве антибактериальных и противоопухолевых агентов. Также, данный ион способен к фотолюминесценции в видимой области спектра, что делает его перспективным для применения в оптической диагностике [2].

Ионы церия имеют переходную валентность: (II), (III) и (IV). Известно, что у стабильного Ce(IV), по сравнению с Ce(III), сильно снижена антибактериальная, противоопухолевая и фотолюминесцентная активность. Таким образом, наиболее перспективным является материал на основе ГА, содержащий Ce(III). Известно, что получение керамики на основе ГА сопровождается высокотемпературными процессами, при которых возможно оказывать влияние на валентность иона Ce, изменяя атмосферу обжига. Традиционно биокерамику на основе фосфатов кальция, в том числе и ГА, получают обжигом при температурах выше 1000 °С в воздушной среде [3]. В данных условиях ожидается стабилизация Ce(IV), для стабилизации Ce(III) необходимо использовать восстановительную среду обжига [4].

В данной работе были получены наноразмерные порошки Ce-ГА, выполнена оценка их структурных и физико-химических свойств; на их основе была получена керамика, изучены закономерности влияния введения церия, а также условий получения на ее микроструктуру и свойства.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00640,
<https://rscf.ru/project/23-23-00640/>»*

[1] Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.

[2] Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // Ceramics International. 2020. Vol. 46. № 8. P. 11443–11465.

[3] Zaichick S., Zaichick V., Karandashev V., Nosenko S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan // Metallomics. 2011. Vol. 3. P. 186–194.

[4] Petrakova N.V., Nikitina Yu.O., Egorov A.A., et al. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1942. No 1. P. 012036.

[5] Nikitina Yu. O., Petrakova N. V., Demina A. Yu., et al. Cerium-containing hydroxyapatites with luminescent properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66. No. 8. P. 1067–1072.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ СПЕКАЮЩИЕ ДОБАВКИ

Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов С.В., Уткин Д.А., Котельников Н.Л.

*ИМЕТ РАН, Москва, Россия
obolkina11@gmail.com*

Композиционные материалы на основе диоксида циркония и оксида алюминия ($ZrO_2-Al_2O_3$, ATZ) имеют большой потенциал для конструктивных применений. Эти керамические материалы обычно состоят из матрицы тетрагонального поликристаллического диоксида циркония (TZP), стабилизированной оксидом иттрия (Y-TZP). В сочетании с Al_2O_3 обладают высокой твердостью и трещиностойкостью. С другой стороны, данные материалы можно получить при высокой температуре спекания 1600-1750 °С с использованием специальных высокотемпературных печей, методов горячего и изостатического прессования. Для снижения температуры спекания используют различные спекающие добавки. В настоящее время ведутся работы, направленные на подбор подобных допирующих добавок [1,2]. Целью данной работы – разработка и изучение свойств керамических материалов 3Y-TZP (стабилизированного 3 мол.% оксида иттрия), содержащего до 5 масс.% Al_2O_3 и добавку на основе ZnO-NaO-SiO₂ в количестве 3 масс.%.

Композиционные керамические порошки получали методом химического осаждения из водных растворов солей. Спекающие добавки системы ZnO-NaO-SiO₂ вводили через растворимые соли $ZnCl_2$ (хч) и $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (чда). Для исследования свойств керамики порошки прессовали в виде балочек размером 30×4×4 мм. Прессование проводили в металлической пресс-форме методом одноосного прессования при давлении 100 МПа. Далее образцы обжигали в печи с силитовыми нагревателями в воздушной атмосфере в интервале 1200-1350 °С со скоростью 6 °С/мин. Согласно данным РФА керамические материалы (полученные *способом 2*) после обжига при 1300 °С с изотермической выдержкой в течение 2 ч характеризовались основной фазой диоксида циркония в тетрагональной модификации и корунда. Для составов, полученных *способом 1*, проявляются незначительные следы моноклинной фазы. Согласно данным РЭМ керамические материалы после обжига при 1350 °С характеризовались равномерной микроструктурой с размером зерен 200-500 нм.

*Работа выполнена в рамках реализации стипендии Президента Российской Федерации
СП-4319.2022.4*

[1] Rahimi S., SharifianJazi F., Esmaeilkhani A., Moradi M., Samghabadi A. H. S. Effect of SiO₂ content on Y-TZP/Al₂O₃ ceramic-nanocomposite properties as potential dental applications //Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 8. – С. 10910-10916.

[2] Abbas M. K. G., Ramesh S., Lee K. S., Wong Y. H., Ganesan P., Alengaram U. J., Teng W.D., Purbolaksono J. Effects of sintering additives on the densification and properties of alumina-toughened zirconia ceramic composites //Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 17. – С. 27539-27549.

ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА: ПЕРФТОР-7-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.3.0] НОНАН И ПЕРФТОРБУТИЛЦИКЛОГЕКСАН

Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
anzakhlevniy@rambler.ru*

Процесс электрохимического фторирования декалина или нафталина проводится в две стадии. Первая стадия – “мягкое” фторирование, которое позволяет защитить углеродную цепь. На второй стадии, чтобы избавиться от остаточных частично фторированных молекул, смесь обрабатывают молекулярным фтором; при этом происходит частичное разрушение углеродной цепи у ряда молекул целевого перфтордекалина (ПФД). Это приводит к появлению перфторированных алициклических примесей, которые были частично идентифицированы авторами [1,2]. Механизм реакции разрыва углеродной цепи ПФД предполагает образование следующих близкокипящих примесных компонентов: перфторбутилциклогексана (ПФБЦГ), перфтор-1,2-диэтилциклогексана, перфтор-7-метилбицикло[4.3.0]нонана (ПФ-7-МБЦН). Отметим, что вопрос механизма побочной реакции (рис. 1) и ее продуктов, имеющих собственную товарную ценность, оставался открытым, так как идентификация компонентов требовала спектрального анализа образцов, которые так и не были получены в чистом виде.

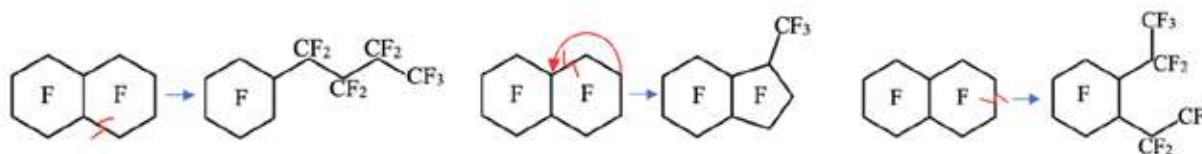


Рис. 1. Механизм возможных побочных реакций деструкции углеродной цепи ПФД

В рамках реализации проекта, посвященного изучению процесса разделения пространственных и структурных изомеров перфторированных циклоалканов, коллективом авторов из промышленной смеси были выделены в чистом виде близкокипящие примесные продукты реакции электрохимического фторирования декалина. Спектральный анализ полученных образцов позволил идентифицировать компоненты и уточнить механизм побочной реакции деструкции углеродной цепи ПФД: деструкция цепи проходит по третичному CF атому с образованием ПФБЦГ и последующей частичной радикальной реакцией замыкания цикла с образованием ПФ-7-МБЦН. Для указанных компонентов также были получены новые физико-химические и термодинамические экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-00791).

[1] Kambur P.S., Pashkevich D.S., Alekseev Y.I., et al. Interaction of Perfluorinated Fluids with Fluorine in Gas-Liquid Reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2019, Vol. 92, No. 5, pp. 661–666.

[2] Gervits L.L. Perfluorocarbon-Based Blood Substitutes Russian Experience // Fluorine in Medicine in the 21st Century. Conference Paper UMIST (UK)1994. Paper 22.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ КАЛЬЦИЙМАГНИЙФОСФАТНЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГИАЛУРОНАТ НАТРИЯ

Сенцова А.М., Фомин А.С., Крохичева П.А., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
anitasentsova11@gmail.com*

Кальцийфосфатные костные цементы находят широкое применение при лечении повреждений костной ткани. Однако, такие материалы характеризуются либо недостаточными механическими характеристиками, либо низкой скоростью биорезорбции. В качестве альтернативы рассматриваются материалы на основе магния, такие как кальций-магний фосфатные костные цементы [1]. Создание инъектируемых костных цементов открывает возможность применения малоинвазивных хирургических техник [2].

Целью настоящей работы является изучение влияния введения в затворяющую жидкость низкомолекулярного гиалуроната натрия различной концентрации на инъекционную способность и реологические свойства кальций-магний фосфатных костных цементов.

Полученные порошки фосфата кальция и магния с соотношением $(Ca + Mg)/P=1,67$ со степенью замещения Ca на Mg 40 и 60 мол. % были использованы в качестве цементных порошков. В качестве затворяющей жидкости использовали насыщенный раствор NaH_2PO_4 (50 масс. %) с $pH = 4,0 \pm 0,1$.

Влияние ГН с молекулярным весом 130–150 кДа (Sigma-Aldrich) на свойства цементной жидкости определяли в диапазоне низких концентраций 0,0025–0,000625 масс. %, что обусловлено предварительными данными о его негативном влиянии на когезию цементов [3].

Было показано, что, по мере увеличения содержания ГН, наблюдается рост вязкости и снижение поверхностного натяжения цементной жидкости.

Было установлено, что увеличение концентрации ГН приводит к уменьшению прочности при сжатии для образцов, содержащих 60% мол. Mg.

Цементные материалы, содержащие 40 мол. % Mg, обладают повышенной устойчивостью к размыванию и способностью к выдавливанию из шприца. После твердения, такие цементные материалы образуют цементирующую фазу — ньюберит, характеризуются прочностью при сжатии до 3,3 МПа и плотной микроструктурой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках
научного проекта № 21-33-70079.*

[1] Pina S. Injectability of brushite-forming Mg-substituted and Sr-substituted α -TCP bone cements // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2010. – Т. 21, № 2. – С. 431–438.

[2] Gu X., Li Y., Qi C., и др. Biodegradable magnesium phosphates in biomedical applications // Journal of Materials Chemistry B. - 2022. – Т. 10. – С. 2097–2112.

[3] Alkhraisat M.H., Rueda C., Marino F.T., и др. The effect of hyaluronic acid on brushite cement cohesion // Acta biomaterialia. – 2009. – Т. 5, №.8. – С.3150–3156.

ГИБРИДНЫЙ «ЗЕЛЕНый» ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Соловьев В.О., Соловьева С.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
svo@igic.ras.ru*

Традиционным методом очистки легких углеводородных фракций от серо- и азотсодержащих соединений является гидроочистка, однако, при помощи данного способа удаление гетероциклических соединений становится практически невозможным [1]. К тому же гидроочистка обладает недостатками, такими как: высокие температура и давление, дорогостоящие катализаторы и использование большого количества атомарного водорода, в следствие чего, гидроочистка становится экономически не выгодным процессом [2].

Одним из перспективных и доступных способов очистки легких углеводородных фракций от серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений является жидкостная экстракция с использованием водорастворимых полимеров, которая превосходит другие альтернативные методы, такие как сорбция и окисление, целым рядом преимуществ поскольку в большинстве случаев протекает при комнатной температуре, атмосферном давлении и не меняет химическую структуру экстрагируемых соединений [3].

Однако, существует сложность применения водорастворимых полимеров в процессе жидкостной экстракции, которая заключается в выделении ценных компонентов из полимерных растворов после экстракции, то есть рекстракция. В настоящей работе рассматривается возможность применения сверхкритического диоксида углерода в процессе извлечения серо- и азотсодержащих соединений из растворов полимеров, поскольку он является химически малоактивным, негорючим, нетоксичным, легкодоступным и дешёвым растворителем [4, 5].

В результате проведенных систематических исследований, было установлено влияние параметров процесса (состава экстракционной системы, объемного соотношения фаз, исходной концентрации серо- и азотсодержащих соединений, температуры и др.) на эффективность извлечения гетероциклических соединений. Предложена принципиальная технологическая схема поэтапного выделения серо- и азотсодержащих соединений из легких углеводородных фракций с использованием экстракционных систем на основе полиэтиленгликоля 400, поливинилпирролодона 3500 и метилового эфира полиэтиленгликоля 350. Получены зависимости количественных характеристик серо- и азотсодержащих соединений в системах типа полимер – СК-СО₂ от условий существования флюида.

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

[1] Soloviev V. O., Solovieva S. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Extraction of Thiophene with Methyl Ether of Polyethylene Glycol 350// Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No. 6. P. 1178.

[2] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an n-Hexan–Water System// Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No. 5. P. 894.

[3] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Interphase distribution of thiophene, toluene, and o-xylene in the hexane–polymer–water extraction system// Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No. 4. P. 550.

[4] Voshkin A., Solov'ev V., Kostenko M., Zakhodyaeva Y., Pokrovskiy O. A Doubly Green Separation Process: Merging Aqueous Two-Phase Extraction and Supercritical Fluid Extraction // Processes. 2021. Vol. 9. No. 4. P. 727.

[5] Solov'ev V. O., Kostenko M. O., Solov'eva S. V., Zakhodyaeva Y. A., Parenago O. O., Sobolev N. A., Voshkin A. A. A Green Hybrid Extraction Process For Thiophene, Quinoline And Indole Recovery From Light Hydrocarbon Fractions // Chem Eng Res Des. 2023. Vol. 191. P. 1.

ЭКСТРАКЦИЯ ТИОФЕНА И ПИРИДИНА ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Соловьева С.В., Соловьев В.О.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
ssv@igic.ras.ru*

В процессе переработки сырой нефти, получаемые легкие углеводородные фракции, содержат большое количество серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений. В процессе использования таких фракций в атмосферный воздух выделяются их оксиды (SO_x ; NO_x), которые несут негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека. На сегодняшний день традиционным методом очистки легких углеводородных фракций от серо- и азотсодержащих соединений является гидроочистка. Однако, из-за сложных эксплуатационных условий (высокие температура и давление, а также дорогостоящие катализаторы) и неэффективности по отношению к гетероциклическим соединениям, гидроочистка становится экономически невыгодным процессом [1].

Перспективным решением сложившейся проблемы является жидкостная экстракция с использованием глубоких эвтектических растворителей. На сегодняшний день известны несколько глубоких эвтектических растворителей на основе яблочной кислоты, которые применяются в процессе экстракции биологически активных соединений [2, 3] и ванилина [4]. Однако, применение глубоких эвтектических растворителей на основе яблочной кислоты в процессах экстракции серо- и азотсодержащих соединений не рассматривалось.

В результате проведенных систематических исследований было обнаружено, что глубокие эвтектические растворители на основе яблочной кислоты проявляют эффективные экстракционные свойства по отношению к тиофену и пиридину. К тому же они могут быть рассмотрены в качестве разделяющих агентов серо- и азотсодержащих гетероциклических соединений.

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

- [1] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an n-Hexan–Water System // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54. No. 5. P. 894.
- [2] Benvenuti L., Zielinski A. A. F., Ferreira S. R. S. Pressurized aqueous solutions of deep eutectic solvent (DES): A green emergent extraction of anthocyanins from a Brazilian berry processing by-product // *Food Chemistry: X.* – 2022. – Т. 13. – С. 100236.
- [3] Patil S. S., Rathod V. K. Extraction and purification of curcuminoids from *Curcuma longa* using microwave assisted deep eutectic solvent based system and cost estimation // *Process Biochemistry.* – 2023. – Т. 126. – С. 61-71.
- [4] González C. G., Mustafa N. R., Wilson E. G., Verpoorte R., Choi Y. H. Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods // *Flavour and Fragrance Journal.* – 2018. – Т. 33. – №. 1. – С. 91-96.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Y(III), Eu(III), Gd(III) И Tb(III) ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ТРИОКТИЛАМИНА И ОКТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Токарь Е.С., Кожевникова А.В., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А.

ИОНХ

Koltsova.e@inbox.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) в последние десятилетия являются высоко востребованными в современном мировом производстве. Эти металлы и их химические соединения используются в инновационных технологиях в металлургии, электронике, медицинской промышленности и в других областях. Тем временем, ежегодно растет объем отходов, которые имеют в своем составе РЗМ. Именно поэтому особенно остро стоит вопрос их переработки данных отходов для дальнейшего использования в промышленности.

Одним из известных и эффективных способов выделения и разделения РЗМ является гидрометаллургический метод, который заключается в выщелачивании металлсодержащего порошка минеральными кислотами с последующей экстракцией и осаждением [1]. В настоящее время чаще встречаются работы по экстракции РЗМ с использованием бифункциональных ионных жидкостей [2, 3], благодаря эффективности извлечения ионов металлов, низкой летучести, доступности, биоразлагаемости и др. [4].

Изучено межфазное распределение ионов Y(III), Eu(III), Gd(III) и Tb(III) в экстракционной системе с бифункциональной ионной жидкостью на основе триоктиламина и октановой кислоты. Установлен механизм экстракции ионов металлов. Изучено влияние значения рН водной фазы, объемного соотношения фаз. Предложенная ИЖ перспективна для решения задач комплексного извлечения ионов РЗМ из нитратных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

[1] Ferron, C.J.; Henry, R. A review of the recycling of rare earth metals // Can. Metall. Q.. 2015. Т. 54. С. 388–394.

[2] Белова В.В., Мартынова М.М., Баулин В.Е., Баулин Д.В., Экстракция редкоземельных металлов бинарным экстрагентом на основе N,N-Диоктиламида дигликолевой кислоты и триоктиламина // Жур. неорг. хим. 2019. Т. 64. № 8. С. 894-898.

[3] Sun X., Luo H., Dai S., Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids // Talanta. 2012. Т. 90. С. 132-137.

[4] Matsumoto M., Yamaguchi T., Tahara Y., Extraction of Rare Earth Metal Ions with an Undiluted Hydrophobic Pseudoprotic Ionic Liquid // Metals. 2020. Т. 10. 502.

НОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

Убушаева Б. В.^{1,2}, Крысанова В. А.^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

²ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

baira_ubushaeva@mail.ru

Самым сложным моментом при ликвидации аварийных разливов нефти на акваториях является тонкая нефтяная пленка толщиной менее 1 мм. Особенно это касается арктических условий. Перспективным решением для борьбы нефтяными пленками является применение так называемых «химических пастухов». «Химический пастух» (ХП) — это композиция реагентов, способная стягивать тонкую нефтяную пленку (толщиной менее 1 мм) до толщины 1–5 мм, в результате площадь разлива нефти многократно сокращается. Более толстая нефтяная пленка уже может быть собрана механическими методами.

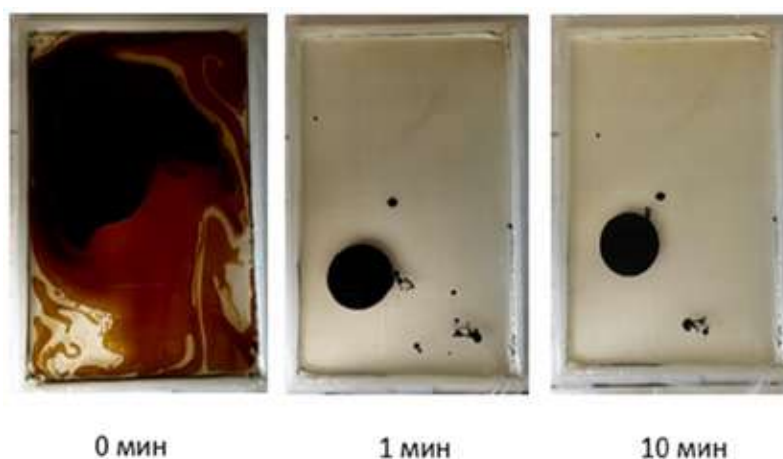


Рис. 1. Действие разработанной композиции на нефтяную пленку

Нами разработана новая композиция [1] способная многократно сокращать площадь нефтяного пятна и увеличивать его толщину. Как видно из рисунка 1 толщина первоначально разлитой нефти уже в течение первой минуты действия ХП увеличилась от 0,1 мм до 2 мм. На 60 мин наблюдений толщина слоя нефти достигла 2,2 мм, при этом площадь пятна нефти сократилась на 92 %.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН. Авторы благодарят АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ» за техническую поддержку.

[1] Дедов А. Г., Санджиева Д. А., Убушаева Б. В. Заявка на патент № 2022134104 от 23.12.2022. Состав для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений и способ его получения.

РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ КЕРАМИКИ SrTiO_3 ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{90}Sr С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ IN-SITU СИНХРОТРОННЫМИ ИССЛЕДОВАНИЯМИ

Шичалин О.О.¹, Белов А.А.¹, Завьялов А.П.², Азон С.А.¹, Федорец А.Н.¹, Буравлев И.Ю.¹, Папынов Е.К.¹

¹ Дальневосточный федеральный университет, бухта Аякс,
10, остров Русский, 690922, Владивосток, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия
oleg_shich@mail.ru

В работе представлен искровой плазменный реакционный синтез (SPS-RS) минералоподобной керамики на основе SrTiO_3 со структурой перовскита, перспективной для иммобилизации радионуклидов Sr-90. Детальное исследование фазовых превращений, происходящих в реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) в интервале температур 20–1000 °С, проводилось с использованием синхротронной рентгенографии и ТГА с нагревом in-situ. Зависимость структуры и состава от температуры консолидации была выявлена с помощью SEM и EDX. Определены оптимальные температурные условия для быстрого формирования керамики SrTiO_3 с плотностью 4,49 г·см⁻³, твердостью по Виккерсу до 6,2 ГПа, прочностью на сжатие 279 МПа и скоростью выщелачивания стронция 10⁻⁵-10⁻⁶ г·см⁻²·сут. Эти результаты наглядно демонстрируют высокий прикладной потенциал представленного материала в области обращения с радиоактивными отходами и производства изотопов.

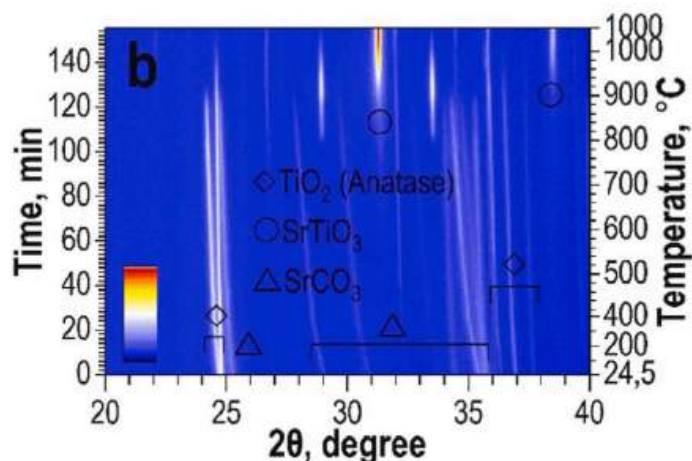
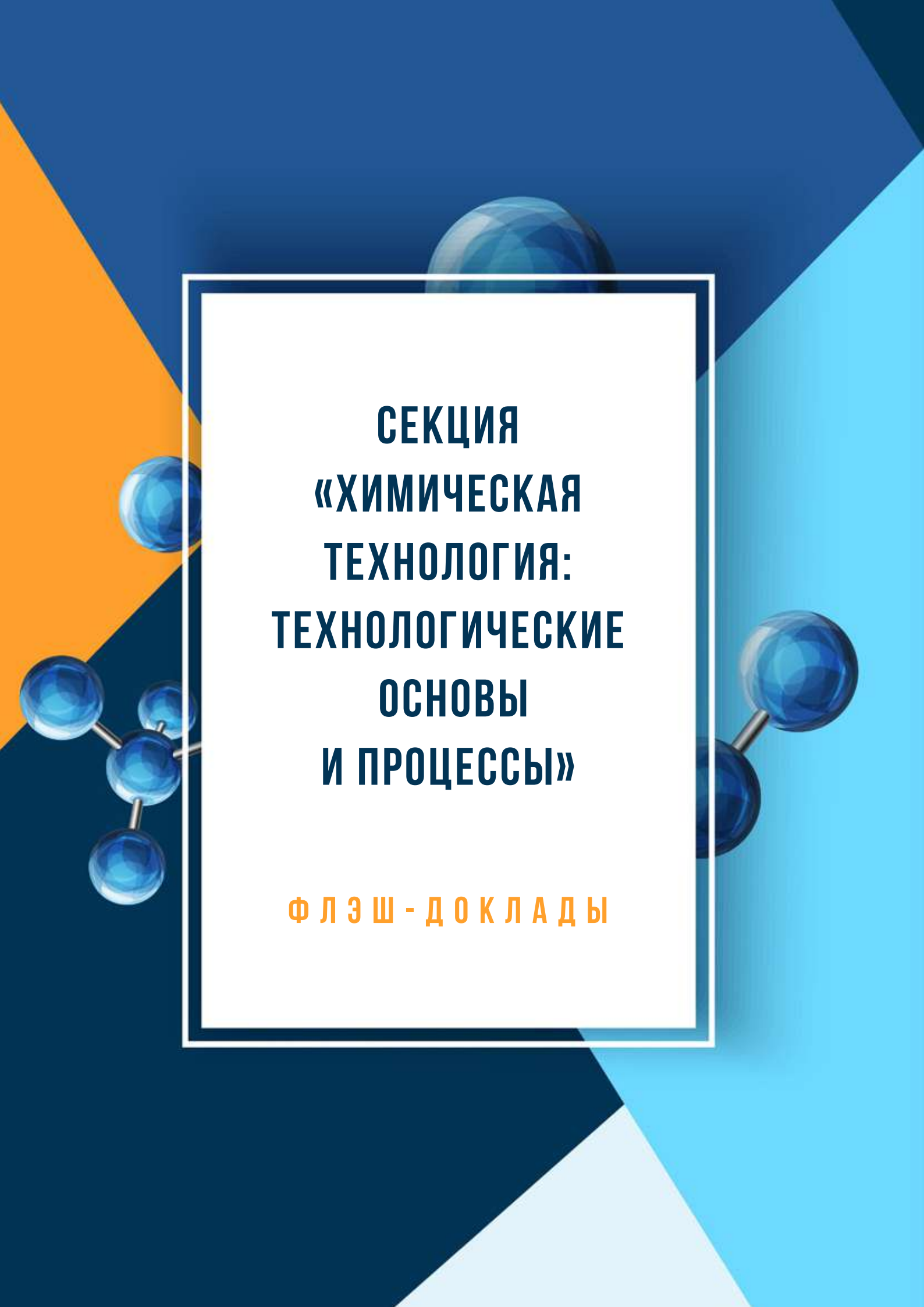


Рис. 1 - синхротронная рентгенография с временным разрешением взаимодействия «in-situ» в реакционной смеси (SrCO_3 - TiO_2), происходящего на воздухе

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 21-73-00304



**СЕКЦИЯ
«ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
И ПРОЦЕССЫ»**

Ф Л Э Ш - Д О К Л А Д Ы

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

Курникова А.А., Ржаницына О.Ф., Румянцев Р.Н., Борисова Т.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, 153000
rnr86@yandex.ru*

Метанол – метиловый спирт – является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Производство метанола развивается бурными темпами за счет постоянного расширения области применения [1], от автопрома до химической промышленности. Важную роль в производстве метанола играют катализаторы. В зависимости от условий протекания процесса для промышленного синтеза метанола могут использоваться цинк-хромовые или медь-цинк-алюминиевые катализаторы.

В последнее время в технологии приготовления катализаторов находят применение механохимические методы синтеза. Роль механохимической активации заключается в увеличении глубины взаимодействия компонентов и увеличении скорости проходящих на стадии синтеза процессов.

Целью работы является исследование влияния используемых прекурсоров на механохимический синтез катализаторов для процесса получения метанола.

В качестве исходного сырья предлагается использовать нитраты меди, цинка и алюминия с добавлением щавелевой кислоты и карбоната аммония в соотношении 1:1 и 1 к 0,5 соответственно. Механохимическую активацию смеси проводили в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с подведенной энергией 39,5 – 158 кДж/г.

Для исследования взаимодействий, протекающих на стадии синтеза, использовали методы рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного термического анализа, электронной сканирующей микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ, термопрограммированного восстановления и термопрограммированной десорбции CO₂. Полученные обобщенные результаты позволили сделать вывод о влиянии прекурсоров на формирование активного компонента CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов и их физико-химические свойства.

Результаты, полученные в работе, будут применяться для усовершенствования технологий производства каталитических систем для процесса синтеза метанола в крупнотоннажном объеме.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210,
<https://rscf.ru/project/21-73-10210/>*

[1] Бочкарев В. В., Волгина Т. Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Катализаторы и каталитические процессы. 2011. № 9. С. 18-23.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВОГО ГИДРОКСИАПАТИТА В СРЕДЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Кучеряев К.А.¹, Антонова О.С.², Гольдберг М.А.², Коновалов А.А.², Фомин А.С.²

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

²*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*

k_kucheryaev@mail.ru

В последнее время мезопористые материалы получают все большее распространение в качестве катализаторов, сорбентов, мембран, медицинских имплантов и др. благодаря их развитой нанопористой структуре. Мезопористый гидроксиапатит (ГА) из-за своей низкой растворимости в физиологической среде организма может быть использован в качестве носителя для местной доставки лекарств и различных фармацевтических молекул. Формирование мезопористой структуры в ГА повышает способности к поглощению и высвобождению лекарств, что объясняется его большой площадью поверхности и большим объемом пор. Последние достижения в области получения ГА с заданными свойствами, делают процесс доставки лекарств более эффективным и обещают решить многие сложные медицинские проблемы. В связи с этим возникает большая потребность в исследованиях и разработках технологий синтеза наноструктурированного ГА, в особенности получение мезопористого ультрадисперсного порошкового материала. Особо перспективным в данный момент способом формирования мезопористого материала является использование полимерных шаблонов.

Целью настоящей работы была разработка технологии синтеза порошка ГА в среде поливинилового спирта (ПВС) с целью получения мезопористого наноразмерного порошкового материала.

Синтез порошка ГА проводили методом соосаждения из растворов нитрата кальция и фосфата аммония в среде ПВС (0; 2,5; 5 и 10 мас.%) при постоянном уровне pH = 9-12 с последующим старением в течение 0 и 7 суток. Полученные порошки характеризуются структурой гидроксиапатита. Все полученные порошки являются наноразмерными (размер частиц менее 30 нм) и мезопористыми (размер пор находится в диапазоне 12-23 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-79-10293.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ИНДОЛА, ХИНОЛИНА И ПИРИДИНА ИЗ Н-ГЕКСАНА ПРИРОДНЫМ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ И ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Лобович Д.В.^{1,2}, Соловьева С.В.¹, Соловьев В.О.¹, Милевский Н.А.¹

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

²*МИРЭА – Российский технологический университет,
Российская Федерация, 119454 Москва, проспект Вернадского
destraktor4@gmail.com*

Гетероциклические азотистые соединения, содержащиеся в продуктах нефтепереработки, при сгорании образуют вредные газообразные оксиды (NO_x) [1]. В целях регуляции вредных выбросов в окружающую среду вводятся строгие требования контроля содержания гетероциклических соединений в нефтепродуктах. Традиционным методом – каталитической гидроочисткой трудно достичь глубокую очистку от гетероциклических соединений, также данный процесс проводится в жестких условиях (600-700 К; 20-50 бар), требует больших затрат водорода и дорогостоящих катализаторов. Жидкостная экстракция является отличной альтернативой, так как данный процесс проводится в условиях окружающей среды, не требует затрат дорогостоящих реагентов и катализаторов, но традиционно используемые экстрагенты – ДМФА, сульфолан и N-метилпирролидон являются дорогими, летучими и токсичными веществами [2].

Было определено, что недавно появившиеся системы – природные глубокие эвтектические растворители на основе яблочной и лимонной кислоты показывают эффективные показатели извлечения гетероциклических азотистых соединений – индола, хинолина и пиридина из модельного раствора легких нефтяных фракций – н-гексана. Данные растворители состоят из природных, дешевых и доступных компонентов и могут быть использованы как “зеленая” альтернатива традиционным экстрагентам.

В данной работе, с целью изучения промышленного применения новых экстрагентов в процессах очистки от азотистых гетероциклических соединений нефтепродуктов, процесс экстракции провели на лабораторном экстракционном оборудовании. Был проведен расчет необходимого количества ступеней экстракции для извлечения компонентов из модельного раствора – н-гексана при оптимальных условиях и достигнута глубокая очистка от гетероциклических азотистых соединений на реальном отечественном лабораторном оборудовании SOLVEX 8.04.

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

[1] Rogošić M., Kučan K. Z. Deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol as media for extractive denitrification/desulfurization/dearomatization of motor fuels// Ind. Eng. Chem. 2019. Vol. 72. P. 87.

[2] Soloviev, V. O., Solovieva, S. V., Zakhodyaeva, Y. A., Voshkin, A. A. Extraction of Thiophene with Methyl Ether of Polyethylene Glycol 350// Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55. No. 6. P. 1178.

ЭКСТРАКЦИЯ Mn(II) ГИДРОФОБНЫМ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ Д2ЭГФК

Саломатин А.М.^{1,2}, Зиновьева И.В.¹, Заходяева Ю.А.¹

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

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
amsalomatina@edu.hse.ru

На сегодняшний день особенно актуальной проблемой является переработка химических источников тока, так как они используются повсеместно и лишь 1.7 % от использованных аккумуляторов в России перерабатывается [1]. Соединения марганца входят в состав различных видов аккумуляторов (напр., литий-ионных, марганцево-цинковых), в которых их содержание в катоде составляет от 20 до 61% [2]. К тому же марганец является ценным сырьем в различных отраслях промышленности, что делает особенно важным его получение из вторичных источников.

Жидкостная экстракция активно используется в химической промышленности, поскольку это эффективный, надежный и простой в применении метод разделения смесей металлов. Однако использование токсичных органических растворителей в традиционных экстракционных системах приводит к необходимости разработки новых экстрагентов, обеспечивающих минимальную экологическую нагрузку на окружающую среду. Так, гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES), благодаря своим уникальным свойствам, открывают большие перспективы для их исследования и применения в экстракционных процессах [3]. Наиболее распространённым подходом к созданию HDES является комбинация соединения с уже известными экстракционными свойствами в сочетании с экологически безопасными природными компонентами [4].

В данной работе было проведено исследование экстракции ионов марганца(II) из хлоридных растворов с использованием гидрофобного глубокого эвтектического растворителя на основе ди(2этилгексил)фосфорной кислоты и ментола. В ходе работы было изучено межфазное распределение ионов Mn(II) в системе вода–HDES в зависимости от условий проведения процесса (рН водной фазы, исходная концентрация металла и др.). Установлен механизм экстракции ионов марганца. Исследована возможность регенерации HDES для повторного использования. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предложенный HDES перспективен для выделения ионов Mn(II) из хлоридных растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

[1] Российская газета - Федеральный выпуск: №260(8018).

[2] Snow J. Manganese. Is it the forgotten battery mineral? Moore Stephens Perth. 2018.

[3] Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the deep eutectic solvent D2EHPA/Menthol. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. № 2. P. 221-229.

[4] Dannie J. G. P. van Osch, Carin H. J. T. Dietz, Samah E. E. Warrag, Maaike C. The Curious Case of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: A Story on the Discovery, Design, and Applications. ACS Sustain Chem Eng. 2020. V. 8. № 29. P. 10591–10612.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОН ПО АММИАЧНО-КАРБОНАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Солнцева Д.В., Конькова Т.В.

*Кафедра неорганических веществ и электрохимических процессов
РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
solntsevadaryaV@yandex.ru*

Капролактамы являются основным органическим химическим веществом, которое широко используется в текстильной, автомобильной и других отраслях промышленности [1]. Каталитическое дегидрирование циклогексанола в циклогексанон является важной стадией в производстве капролактама. В промышленном синтезе получения капролактама стадия дегидрирования циклогексанола является ключевой с точки зрения минимизации образующихся нежелательных продуктов, которые отрицательно влияют на процесс полимеризации капролактама и способствуют снижению качества полиамидных продуктов. Существует два способа дегидрирования циклогексанола, при низкой температуре, от 200 до 300 °С, и при высокой температуре, от 350 до 450 °С [2]. В последнее время большинство исследований проводится с катализаторами на основе медных составов. Медные катализаторы не используют при высокой температуре во избежание спекания меди.

Одним из лучших катализаторов для этого процесса является импортный катализатор фирмы BASF, выпускаемый под маркой H3-11, который содержит около 20 мас. % оксида меди. Одним из недостатков немецкого катализатора H3-11 является его низкая термостабильность, при возможных перегревах катализатор H3-11 теряет активность или селективность. В отечественной практике для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон применяют медь-цинк-алюмооксидный катализатор К-СО с содержанием меди в пересчёте на оксид меди около 41 ± 5 мас. %. Катализатор К-СО активнее, чем H3-11, но менее селективен, что ограничивает его промышленное применение.

Проблемой промышленных катализаторов для реакции дегидрирования циклогексанола является их низкая термостойкость. В связи с этим, актуальным является разработка технологии термостабильного медьсодержащего катализатора из engineering - комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$, не уступающим лучшим мировым образцам, а по термостабильности – превосходящего их.

При получении катализатора была исследована кинетика нанесения активного компонента меди в форме гидроксокарбоната меди на носитель, который представлен в виде (SiO_2) и бёмита (AlOOH) из аммиачно-карбонатного комплекса меди. В результате было выявлено, что при постоянной температуре 90°C, нанесения активного компонента меди на носитель достаточно 4 часов и дальнейшее увеличение времени является нерациональным.

[1] Baoning Zong. Green Production Technology of the Monomer of Nylon-6: Caprolactam // Engineering 3. 2017. P. 379–384.

[2] Arturo Romero. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed // Applied Catalysis A: General 392. 2011. P. 19-27.

СИНТЕЗ GeO₂-АЭРОГЕЛЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ РЗЭ

Хвощевская Д.А.^{1,2}, Веселова В.О.², Гайтко О.М.²

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

²Лаборатория синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
KhvoshchevskayaDA@my.msu.ru

Диоксид германия является самоактивированным люминофором, причем его спектральные характеристики зависят от степени кристалличности оксида и его полиморфной модификации [1]. GeO₂ может выступать матрицей для легирования. Широкий выбор вводимого иона допанта (Mn²⁺, Cr³⁺, Bi³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ и др.) даёт возможность получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего инфракрасного диапазона [2].

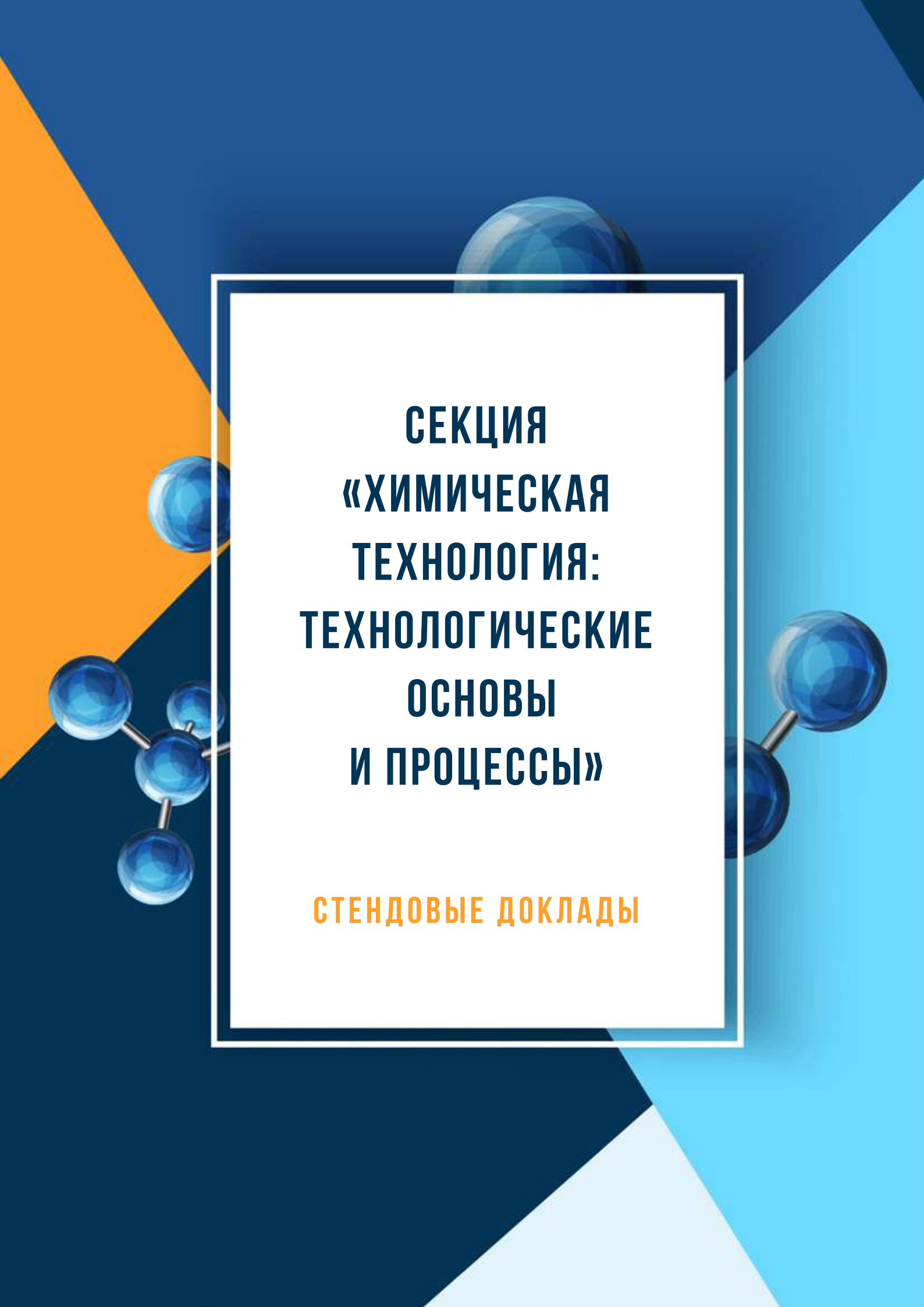
В представленной работе была изучена возможность получения аэрогелей на основе оксида германия, допированных ионами РЗЭ. Как правило, для введения второго компонента в аэрогель требуется модификация его поверхности органическими лигандами. Этот способ имеют ряд существенных недостатков: сложность контроля количества введенного допанта, возможность блокировки пор и частичного разрушения пористой структуры, неравномерное распределение модификатора. Нами был предложен более простой метод введения ионов РЗЭ: пропитка раствором соли иона-допанта на этапе замены растворителя.

В качестве прекурсоров для получения гелей использовался разбавленный раствор аммиака и GeO₂. Полученные образцы помещали в 0,06-0,24М раствор нитрата празеодима в ДМСО на 3-7 суток, и затем промывали чистым ДМСО 3 раза, чтобы завершить замену растворителя. После сверхкритической сушки полученный аэрогель имел состав (NH₄)₃N(Ge₇O₁₆)(H₂O)_x. Был подобран режим отжига для разложения этого соединения и получения аэрогеля GeO₂:Pr³⁺. Количество введенных ионов редкоземельных элементов оценивалось методом EDX и по снижению концентрации Pr³⁺ в исходном промыточном растворе. Сравнение данных, полученных этими методами, показало, что основная часть празеодима вымывается на этапе сверхкритической сушки. Тем не менее полученные аэрогели после сушки содержали 7 ат.% Pr, их удельная поверхность составляла ~200 м²/г,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-73-10182

[1] Trukhin A. et al. - Luminescence of GeO₂ glass, rutile-like and α-quartz-like crystals // J. Non. Cryst. Solids. 2006. Vol. 352, № 2. P. 160–166.

[2] Endo I. et al. - Cathode-luminescence property of Er³⁺/Yb³⁺-doped amorphous GeO₂ // Opt. Mater. (Amst). 2006. Vol. 28, № 6–7. P. 879–882.



**СЕКЦИЯ
«ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
И ПРОЦЕССЫ»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Агамирова А.С., Гончаров К.В., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В.

*Лаборатория проблем переработки комплексных руд им. И.П. Бардина (№1) ИМЕТ РАН
alexandra_0492@mail.ru*

Титаномагнетит ($[(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}\cdot(\text{Fe},\text{Cr},\text{V})_2\text{O}_3]\cdot[2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2]$) – рудное сырье сложного состава [1]. По установившимся представлениям являются комплексным железорудным сырьем из-за преобладания в химическом составе соединений железа. Однако титаномагнетитовые руды могут стать основным источником не только железа и ванадия, а также для получения титана и его соединений, пригодных для производства как металлического титана так и пигментного диоксида титана ввиду высокого содержания в составе диоксида титана (4-14 % TiO_2).

Промышленная переработка титаномагнетитов осуществляется по двух способам: пирометаллургическому и гидрометаллургическому. Гидрометаллургический способ извлечения ванадия состоит из окислительно-натрирующий обжиг, выщелачивание обожженной шихты водой и осаждение V_2O_5 из полученных растворов [2]. Данный способ применяется только для высокованадистых руд (при содержании V_2O_5 более 1 %).

Пирометаллургическая переработка осуществляется двумя способами – доменная плавка и метод электроплавки. Процесс доменной плавки применим для концентратов, содержащих менее 4 % TiO_2 . Конечными продуктами в этом случае являются доменный шлак и ванадиевый чугунок, который далее отправляется на конвертирование с получением стального продукта и ванадиевого шлака. При использовании концентратов, содержащих более 4 % диоксида титана применяют метод электроплавки. Конечными продуктами являются ванадиевый чугунок и титанистый шлак. Ванадиевый чугунок аналогично доменному процессу отправляется на конвертирование [3]. Что примечательно в обоих этих технологиях титан безвозвратно теряется с отвальными титанистыми и доменными шлаками.

Авторами предлагается способ комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с извлечением не только железа и ванадия, но титана. Способ включает в себя твердофазное восстановление с получением гранулированного металла и титанованадиевого шлака, с последующим его выщелачиванием. В результате восстановления черного титаномагнетитового концентрата при температуре 1475°C, добавках 18-20% кокса, добавке карбоната кальция 3% образуется хорошо отделимая при магнитной сепарации металлическая фаза - гранулированный чугунок. Металл может быть переработан с получением стали и ванадиевого шлака – традиционного сырья для производства ванадия. Титанованадиевый шлак далее предлагается перерабатывать по схеме «окислительный обжиг-выщелачивание» с извлечением титана и ванадия.

[1] Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство – М.: Наука, 2010. – 267 с.

[2] Дерябин Ю. А., Смирнов Л. А., Дерябин А. А. Перспективы переработки чинейский титаномагнетитов - Екатеринбург : Сред.-Ур. кн. изд-во, 1999. 42-47 с

[3] Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. 291 с.

Ag- И Cu-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Береснева А.П.^{1,2}, Рубина М.С.¹, Переяславцев А.Ю.³, Васильков А.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, г. Москва

²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

³Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л.Духова, г. Москва
Beresneva.ap@yandex.ru

Впервые с использованием метода металло-парового синтеза получены Ag- и Cu-содержащие материалы на основе микрокристаллической (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ). Наноцеллюлоза синтезирована в процессе ТЕМПО-окисления и низкоскоростной механической обработки МКЦ [1], с последующим модифицированием ее наночастицами серебра и меди, полученных методом металло-парового синтеза (МПС) [2] (см. рис. 1).

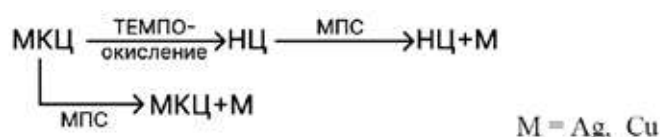


Рис. 1. Схема получения металлсодержащих полисахаридов

Композиты были исследованы комплексом различных физико-химических методов. Методом РФЭС определен состав поверхности в наноматериалах и электронное состояние металла в наноматериалах.

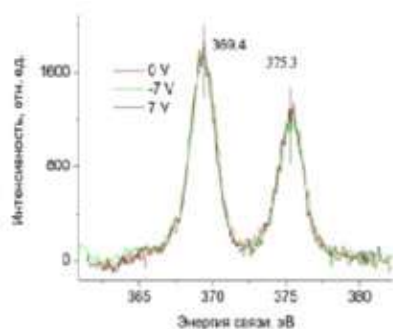


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Ag 3d образца Ag/НЦ, измеренные при различном напряжении смещения

Энергии связи пиков Ag 3d_{5/2} и Ag 3d_{3/2} в спектре РФЭС (рис. 2), равны 369.4 и 375.3 эВ соответственно, что соответствует группе Ag-ООС. По результатам ИК-спектроскопии исходный образец целлюлозы не содержит карбонильных групп, в то время как образцы растворимой и нерастворимой фракций НЦ окисляются с разной степенью, о чем можно судить по интенсивным максимумам около 1650 см⁻¹ по данным DRIFT. Для металлосодержащих образцов наблюдаются сдвиги максимумов полосы, что может быть обусловлено присутствием наночастиц Ag и Cu. Данные электронной микроскопии регистрируют наличие частиц металлов с размерами в диапазоне 5-30 нм. Модифицирование НЦ органоэфирами металлов привело к значительному увеличению ее антиоксидантной активности по сравнению с немодифицированными образцами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания
№ 075-03-2023-642 Министерства науки
и высшего образования Российской Федерации.

1. Dominika Pawcenis et al, European Polymer Journal, 2019, 116, 242-255.
2. Vasil'kov et al., Antibiotics 2018, 7(80), 1-18, DOI:10.3390/antibiotics7030080.

ВЛИЯНИЕ КАЛИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Афинеевский А.В., Борисова Т.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
borisova.tat.n@gmail.com*

Метанол представляет большую ценность в современной химической промышленности, так как используется в качестве сырья для производства широкого ряда продуктов для разных сфер применения: от уксусной кислоты до третбутилового эфира.

Технология получения метанола основана на переработке синтез-газа с использованием медьсодержащих катализаторов. Данные катализаторы позволяют проводить процесс синтеза метанола при температуре 200-300 °С и давлении 5-10 МПа. Стоит заметить, что катализаторы синтеза метанола получают методом осаждения, который на сегодняшний день является традиционным и широко используемым.

Одной из актуальных задач в развитии технологий приготовления катализаторов является усовершенствование существующих каталитических систем и технологий их получения.

Целью работы является исследование влияние промотирующей добавки калия на формирование активного компонента и физико-химические свойства катализатора для процесса синтеза метанола.

Синтез $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталитических систем проводился путем механохимической активации и оксидов соответствующих металлов в ролико-кольцевой вибрационной мельнице при подведенной энергии 39,5 кДж/г. Калий вводился в количестве 0,5-5 % массовых (в пересчете на металл). Полученную смесь прокаливали при температуре 350 °С.

С помощью инструментальных методов анализа определены состав и основные физико-химические характеристики катализаторов. В работе использовались такие методы исследования как рентгенофазовый, рентгеноструктурный и синхронный термический анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия.

В докладе будут отражены данные по установлению корреляций между количеством вводимого промотора и физико-химическими свойствами (удельная поверхность, пористость, дисперсность, степень кристалличности, дисперсность и активная поверхность меди и др.) полученных каталитических систем.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210,
<https://rscf.ru/project/21-73-10210/>*

ГИБРИДНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Бутенко И.Е.^{1,2}, Садыкова В.С.², Васильков А.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН)

²Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф. Гаузе (НИИНА) solmaersgold@gmail.com

Впервые получены новые гибридные материалы на основе бактериальной целлюлозы (БЦ) и наночастиц серебра при использовании метода плазменной обработки и металло-парового синтеза (МПС). Получены пленки БЦП, обработанные плазмой, которые затем модифицировали органозолом изопропанол-Ag, синтезированным МПС (рис. 1). Метод МПС экологически безопасен и может быть интегрирован в различные технологические процессы [1].

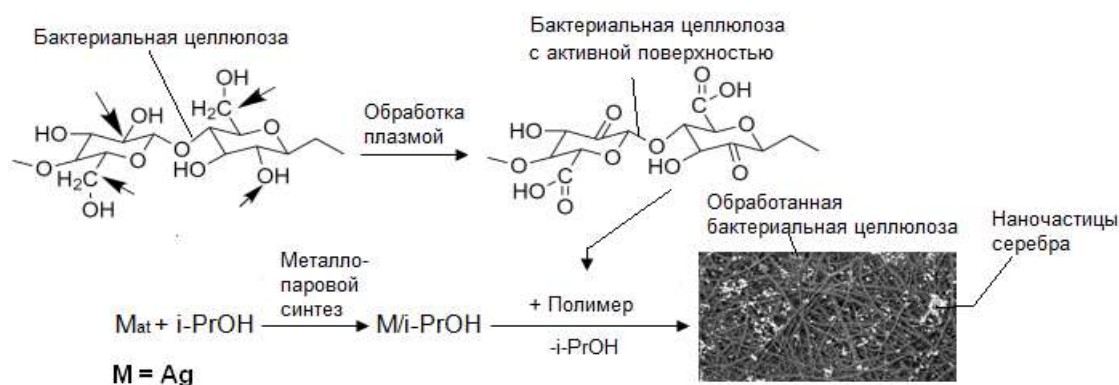


Рис. 1. Схема получения гибридных материалов на основе бактериальной целлюлозы

БЦ синтезирована продуцентом *Gluconacetobacter hansenii* (штамм GH-1/2008). Полученные материалы исследованы методами сканирующей (СЭМ), инфракрасной (ИК) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии. Антимикробный эффект изучали по росту штаммов *E. Coli ATCC 25922*, *P. brevicompactum VKM F-4481*, *P. chrysogenum VKM F-4499*, *S. albicans ATCC 2091* и *A. fumigatus КПБ F-37*, взятых из коллекции ФГБНУ НИИНА. СЭМ показала, что плазменная обработка привела к увеличению шероховатости поверхности и ее окислению. Установлено, что в РФЭС спектре Ag 3d_{5/2} выделены два состояния с энергиями связи 368.4 и 369.7 эВ, которые приписаны состояниям Ag в ацетатной форме и в виде Ag⁰ соответственно. Модификация плазмой существенно не повлияла на антимикробную активность БЦ. Осаждение МПС Ag-органозоля на пленки БЦ привело к получению наноконкомпозитов со значительной антимикробной активностью против вышеуказанных штаммов.

Работа выполнена в рамках Гос. задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

[1] A. Vasil'kov, M. Rubina, A. Naumkin, M. Buzin, P. Dorovatovskii, G. Peters, Y. Zubavichus, Gels **2021**, 7(3), 82 DOI: 10.3390/gels7030082

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ AuFe НАНОКОМПОЗИТОВ

Воронова А.А.^{1,2}, Васильков А.Ю.¹, Либерман Е.Ю.², Наумкин А.В.¹

¹ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

voronova.anastasii.a@mail.ru

Наночастицы Au, Fe и AuFe получены экологически безопасным методом металло-парового синтеза с использованием ацетона в качестве дисперсионной среды (рис. 1). Полученные материалы могут быть перспективны для создания улучшенных противомикробных средств и новых методов лечения онкологических заболеваний.

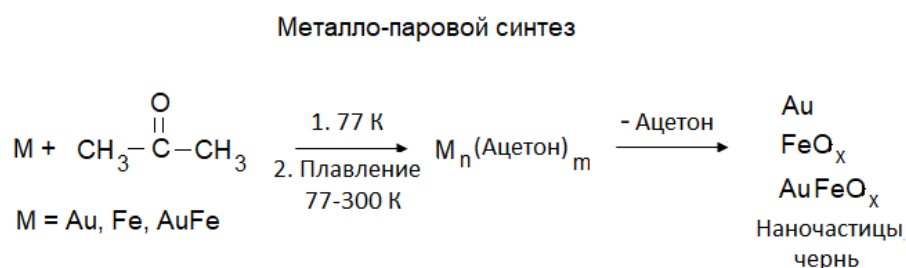


Рис. 1. Синтез наночастиц Au, Fe и AuFe с использованием ацетона в качестве органической среды.

Получены частицы Au и Fe со средним размером 5,25 нм и 1,8 нм соответственно. Как наночастицы, так и наноккомпозит содержат значительное количество углеводородных соединений, которые могут играть важную роль в стабилизации моно- и биметаллических наночастиц и определять свойства материалов. Биметаллические наноккомпозиты обладают неупорядоченной структурой со связями Au-Fe-O и Au-O-Fe, образование которых доказывают данные РФЭС, XANES и Фурье-трансформанты спектров EXAFS. Золото в основном находится в состоянии Au⁰, а железо представляет собой смесь нестехиометрических оксидов с близкими к Fe²⁺ и Fe³⁺ с долей магнетита 32,47%. Анализ полученных результатов позволяет сформировать модель синтезированных наночастиц AuFeAc. Образец AuFeAc представляет собой сложный по составу твердый раствор наночастиц гетерометаллического оксида, который находится в матрице, сформированной из наночастиц оксида железа переменной зарядовой плотностью. Монометаллические наночастицы золота и железа показали биологическую активность на клеточных линиях A549 и HT-29 соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-18006).

ИНЖЕКТИРУЕМЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Крохичева П.А., Гольдберг М.А., Сенцова А.М., Хайрутдинова Д.Р.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
polinariakroh@gmail.com*

Вертебропластика и кифопластика - это современные малоинвазивные хирургические процедуры, которые были внедрены для лечения компрессионных переломов позвонков, вызванных остеопорозом, а также дефектов, вызванных онкологическими заболеваниями [1]. Обе процедуры включают в себя инъекцию затвердевающего инжестируемого костного цемента (ИКЦ) непосредственно в дефект позвонка, который обеспечивает процесс остеогенеза [2]. Одним из подходов получения ИКЦ является добавление полимерной составляющей в цементную жидкость [3]. Разработка основ создания новых композиционных инжестируемых магний-кальций фосфатных цементных (ИМКФЦ) материалов, предназначенных для замещения и регенерации костных тканей, является актуальной задачей современного материаловедения. В настоящее время значительные усилия направлены на изучение костных цементов на основе минералов фосфата магния, таких как струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) или ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), перспективных в качестве альтернативы кальций-фосфатным цементам (КФЦ).

В данной работе был произведён синтез материалов на основе фосфатов кальция и магния с соотношением $(Ca+Mg)/P=1,67$. Согласно данным РФА, материалы после синтеза и термообработки при $1150^\circ C$ характеризовались формированием витлокитовой и станфелдитовой фаз, а также оксида магния. В цементную жидкость на основе раствора Na_2HPO_4 вводили биополимер карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) в количестве 0,25, 0,5, 0,75 и 1 мас.%. Установлено время схватывания цементов с затворяющей жидкостью (10-15 мин), механические испытания при сжатии показали максимальную прочность около 43,3 МПа. Исследование фазового состава цементных материалов с добавлением полимера КМЦ показало образование новой цементирующей фазы- Ньюберит ортогональной сингонии с параметрами решетки $a=10.2048(4) \text{ \AA}$, $b=10.6849(3) \text{ \AA}$, $c=10.0135(7) \text{ \AA}$.

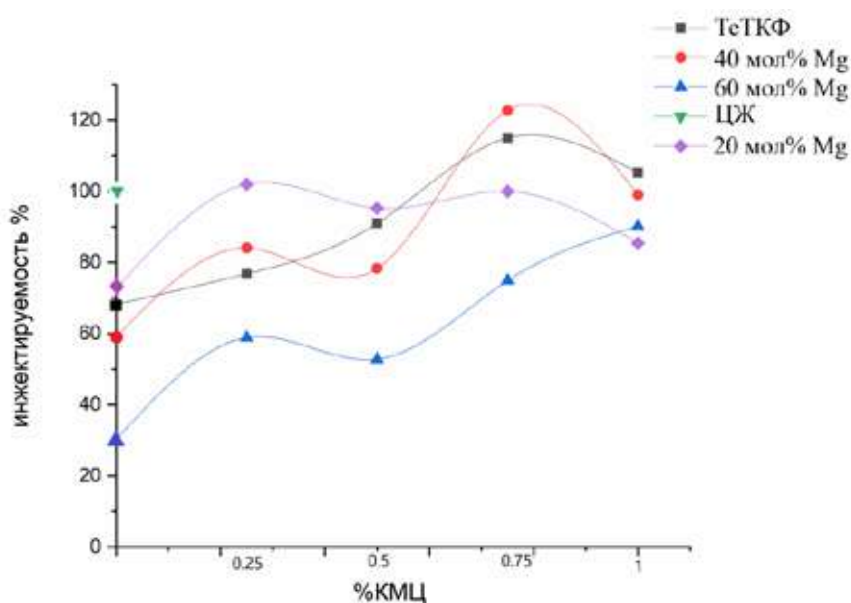


Рис. 1- Зависимость инжестируемости цементных материалов от количества КМЦ в цементной жидкости.

Инжектируемость цементных материалов увеличилась на 50% при введении КМЦ в количестве 0,75 мас.% (рис. 1). Исследования *in vitro* на модельных клетках человека MG63 выявили отсутствие резкой цитотоксичности цементных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70079.

- [1] Liu Z. et al. Risk Factors for Local Bone Destruction Progression in Palliative Percutaneous Vertebroplasty for Vertebral Metastases and the Significance of Bone Cement Filling Rates //Pain Physician. – 2021. – Т. 24. – №. 1. – P. E101-E109.
- [2] Zeytinoglu M., Jain R. K., Vokes T. J. Vertebral fracture assessment: Enhancing the diagnosis, prevention, and treatment of osteoporosis //Bone. – 2017. – Т. 104. – С. 54-65., Zhu J. et al. Mineralized collagen modified polymethyl methacrylate bone cement for osteoporotic compression vertebral fracture at 1-year follow-up //Spine. – 2019. – Т. 44. – №. 12. – P. 827-838.
- [3] Cahyanto A. et al. Mechanical strength properties of injectable carbonate apatite cement with various concentration of sodium carboxymethyl cellulose //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2017. – Т. 758. – P. 56-60.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Третьякова А.Н.^{1,2}, Васильков А.Ю.¹, Переяславцев А.Ю.³, Бутенко И.Е.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, г. Москва

²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

³Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л.Духова, г. Москва
 anastasia.n.tretyakova@gmail.com

Впервые методом металло-парового синтеза (МПС) получены серебросодержащие композиты на основе коллагена в виде пористой губки и геля.

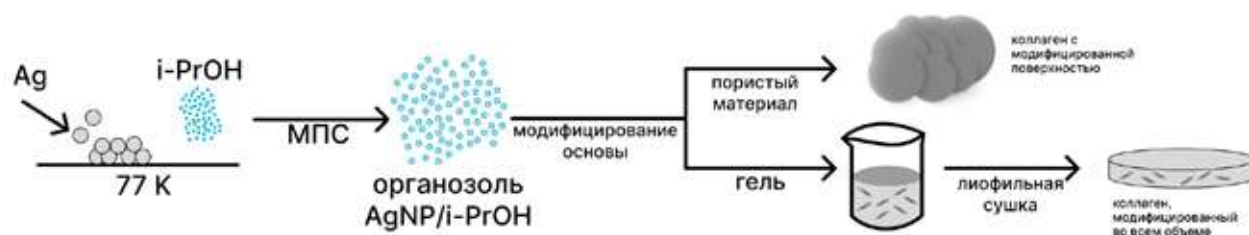


Рис. 1. Схема получения металлсодержащего композита

Методом МПС получен органозоль на основе изопропанола, содержащий наночастицы серебра, которым в дальнейшем были модифицированы образцы коллагена. Методом РФЭС был определен состав поверхности коллагена по спектрам C1s, N1s и O1s. Присутствие в спектре Ag3d_{5/2} пиков плазмонных потерь с энергиями связи около 371,8 и 377,8 эВ и их относительные интенсивности указывают на состояние атомов серебра Ag⁰. Пористый образец, полученный сублимационной сушкой, был исследован на биологическую активность. Материал проявляет антибактериальную активность в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis*, антимикробную в отношении *Escherichia coli* и противогрибковую в отношении тест-штамма гриба *Aspergillus niger*.

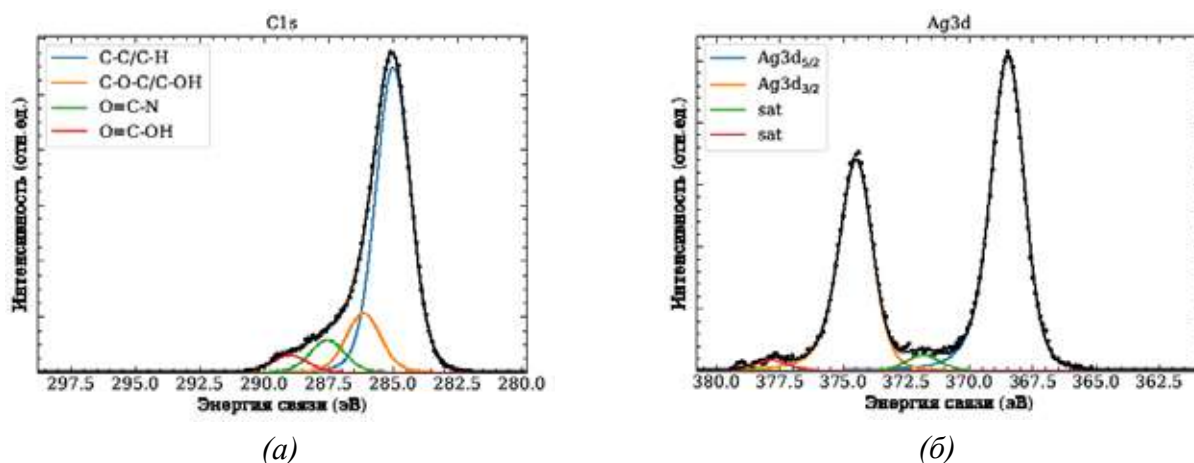


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения (а) C1s и (б) Ag3d модифицированного материала

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОМПОЗИЦИОННАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОГИПСА И ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС

Якубжанова З.Б., Бегжанова Г.Б.

*Институт общей и неорганической химии РУз,
strom13.00@mail.ru*

В настоящее время можно модифицировать портландцемент с использованием отходов термоэлектростанции (ТЭС) [1]. Для использования в качестве минеральной добавки в портландцемент нами была разработана механическая смесь «золошлак + фосфогипс». На основе химического анализа, путем тщательного перемешивания каждой приготовленной сырьевой шихты приготовили смеси. Приготовленные смеси «золошлак+фосфогипс», условно обозначили ЗшФ1 и ЗшФ2. Химические составы усредненных проб и сырьевых шихт золошлака и фосфогипса приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав компонентов смеси и сырьевых шихт «золошлак + фосфогипс»

Наименование компонентов	Содержание массовой доли оксидов, %							
	п.п.п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅
Золошлак	7,97	54,82	21,34	3,18	5,72	1,30	0,56	<u>0,51</u> 0,14*
Фосфогипс	19,61	3,04	0,74	0,78	29,44	0,25	43,22	2,42*
Химический состав сырьевых шихт «золошлак + фосфогипс»								
ЗшФ 1	13,51	28,93	11,04	1,98	14,72	0,78	21,89	1,28
ЗшФ 2	11,31	39,28	15,16	2,46	12,83	0,98	13,36	0,83
*Показана массовая доля водорастворимых фосфатов,%, в пересчете на P2O5.								

По значению модуля активности золошлаки Ангренской ТЭС ($M_a=0,389$) относятся к группе «кислый», а по модулю основности ($M_o=0,092$) и суммарному процентному содержанию (CaO+MgO), равному $7,02 < 20$ - к группе «сверхкислый» [2-3]. Установлено, что по химическому составу технологическая проба золошлака Ангренской ТЭС соответствует требованиям O'z DSt 2912:20142014, что позволяет рекомендовать ее к использованию в качестве сырья для приготовления композиционной добавки к цементу.

Таким образом, можно рекомендовать данную добавку использовать в качестве композиционной добавки в цемент [4].

[1]. Овчинников Р.В., Авакян А.Г. Модификация портландцемента золошлаковыми отходами // Новые технологии. 2014. №2. - С. 23-29.

[2]. M.Iskandarova, Z.R.Tursunov, F.B.Atabaev, G. B Begzhanova. Perspective direction of maximum disposal of ash-slag mixtures of TPP in the cement industry // Advanced materials research ISSN 1662-8985, Vol.1159.-p.348-356,doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1159.45 C 2020

[3]. Atabaev F. B. Kakurina Lyudmila Mikhailovna Begzhanova Gulrukh Bakhtiyarovna Yakubzhanova Zukhra Bakhtiyarovna / Evolution of New Formations and Formation of the Composite Structure during High Degree of Filling Portland cement//Design Engineering. ISSN: 0011-9342. Toronto, Canada. | Year 2021. Issue: 8 - P. 3236 – 3246

[4]. Iskandarova M. I., Yakubzhanova Z. B., Atabaev F. B., Begzhanova G. B., Kakurina L. M. and others / Development of technology for obtaining Portland cement with new types of composite additives // //”Zamonaviy ilm-fan muammolari va istiqbollari bo'yicha 1-xalqaro konferentsiya (ICPPMS-2021) “. - Tashkent, 10-11 june 2021 y. P. 050063-1 -050063-6.

Абашеева К.Д.	239	Васильев П.Н.	178	Доронина М.С.	26
Агамирова А.С.	350	Васильева А.А.	246	Дуань Цзингун	159
Александров А.А.	8	Васильева Д.Н.	86	Дудина В.С.	250
Александров Е.В.	163	Верзун С.А.	247	Дудко Е.М.	251
Алексеева А.Ю.	240	Винокурова В.В.	87	Дудорова Д.А.	27
Арбанас С.	79	Витковский В.В.	125	Евдокимова А.В.	28, 127
Артамонов К.А.	164	Воинова В.В.	294	Евсеев Г.С.	188
Артеев И.С.	241	Воробьёва А.А.	179	Евтюхин М.А.	189
Архипенко А.А.	9	Воронова А.А.	354	Евщик Е.Ю.	29
Архипова Е.А.	10	Восканян Л.А.	126	Егоров А.Р.	298
Астахов Н.В.	80	Гавронова А.С.	248	Егоров П.А.	190
Бабешкин К.А.	165	Гагарин П.Г.	13	Еловиков Д.П.	191
Бадудина А.О.	81	Гаджимурадов С.Г.	327	Еникеева М.О.	30
Байер Е.В.	166	Галлямов Э.М.	180	Ермакова Л.В.	31
Баймакова О.И.	82	Гамов Г.А.	295	Ефимова И.А.	252
Бакаева А.В.	83	Гизатов Р.Р.	181	Ефромеев Л.М.	253
Баравиков Д.Е.	167	Голубчиков Д.О.	14	Жарова А.О.	299
Бардонов Д.А.	168	Гольдберг М.А.	15	Желтова В.В.	32
Беликова Д.Е.	242	Горбань Ю.М.	16	Захарова А.С.	128
Бережная Т.С.	169	Гордеев А.А.	182	Зверева О.В.	192
Береснева А.П.	351	Горобцов Ф.Ю.	17	Землянский П.В.	328
Бетенев Г.И.	243	Гречишников Н.В.	183	Землянухин А.А.	89
Бешкарева Т.С.	84	Григорьева М.К.	18	Зинина Э.М.	129
Блинов Д.О.	170	Гришин И.С.	19	Зоирова З.О.	33
Болдырев А.Н.	293	Гудыменко А.В.	20	Иброхимов М.М.	130
Болотько А.Е.	171	Гупта К.Н.	296	Иванникова А.С.	254
Болтков Е.Д.	172	Гуськов А. В.	21	Иванова Е.Д.	131
Ботвина Т.М.	173	Гущина В.А.	22	Игнатова Ю.А.	90
Бузоверов М.Е.	244	Демаков П.А.	184	Ильина Н.О.	34
Буйкин П.А.	174	Демьянов Я.В.	185	Ионина А.М.	132
Булышева Е.О.	124	Деникаев А.Д.	186	Казакова А.А.	255
Бутенко И.Е.	353	Денищенко А.Д.	23	Казарян К.Ю.	256
Бутенков Д.А.	85	Дергачева П.Е.	24	Каймонов М.Р.	35
Быков А.В.	175	Дзибло У.Д.	249	Калинкина В.А.	193
Быкова С.К.	245	Добровольский А.А.	25	Калягин А.А.	300
Бычкова А.Н.	176	Догадаева С.А.	187	Камышан А.А.	257
Ваймугин Л.А.	12	Донская Н.О.	88	Капустина О.В.	91
Васильев А.А.	177	Донцова О.С.	297	Караваяев А.А.	11

Караваев И.А.	301	Кубасов А.С.	45	Москаленко А.К.	101
Карасева А.А.	36	Курлыкин А.А.	95	Муравьев В.А.	102
Качина Е.В.	37	Курникова А.А.	343	Мурашко А.М.	50
Кашевский С.В.	92	Кусов В.Е.	204	Муртазоев А.Ф.	212
Кендин М.П.	194	Кучеряев К.А.	344	Мыкина Е.А.	270
Киреев В.Е.	195	Ларионов А.И.	136	Мышлецов И.И.	310
Киселева М.А.	196	Левин Д.О.	96	Навасардян М.А.	213
Киселевич А.Г.	197	Левкевич Е.А.	137	Нагорнов И.А.	51
Кисель А.В.	329	Лобович Д.В.	345	Назаров Д.И.	214
Клетнов Д.А.	258	Ломакин М.С.	46	Наумов А.С.	52
Климашевская А.В.	260	Лукошкова А.А.	263	Нелюбин А.В.	215
Климова И.А.	198	Лупачев Е.В.	331	Неумолотов Н.К.	216
Клюкин И.Н.	199	Мадраимов М.Ш.	97	Никитина Ю.О.	333
Кобрин М.Р.	38	Майоров Н.С.	205	Никифоров И.В.	141
Кожевина А.В.	39	Макаревич Ю.Е.	206	Никифорова П.К.	103
Кожевникова А.В.	330	Максимова А.Д.	308	Новиков Д.В.	311
Козлова А.А.	302	Максумова А.М.	47	Новиков С.С.	312
Козлова Л.О.	40	Манелис Л.С.	264	Новикова В.А.	218
Козлова Т.О.	303, 304	Манин А.Д.	138	Новикова В.М.	217
Кокурина Т.В.	261	Матвеева Д.С.	207	Новоселова К.Н.	104
Колбунова А.В.	200	Матюхина А.К.	208	Ныхрикова Е.В.	271
Колоколов Д.С.	93	Маханёва А.Ю.	209	Оболкина Т.О.	334
Колоколова Н.Д.	133	Медведева Е.Д.	98	Овчаренко И.В.	313
Кондаков И.В.	305	Мельников М.Д.	139	Овчинникова А.А.	272
Кондратьева О.Н.	134	Меркулов О.В.	48	Огаркова Н.К.	314
Корнакова З.Э.	41	Мещерякова Е.А.	265	Осипов Н.Г.	219
Корнеева Е.Ю.	201	Милевский Н.А.	332	Павлова Е.А.	273
Короткова Н.А.	42	Милых А.С.	266	Панина М.В.	274
Косарева Е.О.	135	Минакова П.В.	99	Паршукова К.Н.	105
Котельников Н.Л.	43	Михайлов Н.М.	267	Пикулин И.С.	220
Котцов С.Ю.	44	Мишенина А.А.	210	Плешаков Г. А.	53
Коченкова Ю.А.	306	Мишурицкий С.А.	268	Плотникова А.О.	54
Кочнева Е.М.	94	Можаров Я.М.	100	Плукчи К.Р.	55
Кошелев А.В.	307	Мозгова В.А.	211	Погиба А.А.	106
Кошенскова К.А.	202	Мокрушин А.С.	49	Подоляко И.А.	275
Кречуняк Н.В.	262	Мосалёв П.О.	309	Полковниченко А.В.	335
Крот А.Д.	203	Москалев А.В.	140	Полякова С.К.	276
Крохичева П.А.	355	Москалев К.Д.	269	Пономарёва П.А.	56

Попова Е.Ф.	57	Скрипкин Е.В.	111	Хвощевская Д.А.	348
Посыпайко Е.Е.	277	Скрылева Д.М.	151	Хрушкова Ю.В.	322
Поташников А.А.	58	Смирнова М.Н.	152, 154	Цзя Ч.	119
Поцелеев В.В.	221	Сморчков К.Г.	318	Цымбалист И.Н.	352
Преображенский И.И.	59, 142	Смыслова В.Г.	64	Чебышев К.А.	230
Приходько О.П.	143	Снегирёв Н.И.	65	Черемисов Ю.К.	323
Проценко М.Р.	315	Собов П.А.	319	Черноухов И.В.	231
Пыркова А.Б.	144	Соколов М.А.	66	Чернышев И.В.	324
Разворотнева Л.С.	316	Солнцева Д.В.	347	Чернявский Д.Р.	288
Рассказов И.Е.	107	Соловьев В.О.	337	Чжао Ч.	120
Рассолова Ю.Р.	108	Соловьева С.В.	338	Чистяков А.С.	232
Рахимова З.И.	109	Соломатов И.А.	112	Чистяков Г.Д.	289
Рашитова К.И.	145	Сосунов Е.А.	227	Шарифуллин Т.З.	233
Ревенко А.О.	60	Сошников М.В.	67	Шахгильдян Г.Ю.	73
Родина Л.С.	278	Степанова М.П.	113	Шейченко Е.Д.	74
Романенко Н.Р.	222	Строкин П.Д.	155	Шелепин И.В.	121
Романов С.С.	146	Судаков А.А.	68	Шерудилло А.С.	234
Рубцова И.К.	223	Сулимова О.В.	286	Шибаета В.Д.	75, 235
Рыбаков И.В.	279	Султановская А.С.	114	Ширин Н.А.	290
Рябова А.Д.	110	Таранченко Е.О.	156	Шиховцева А.В.	160
Рябчикова М.Н.	280	Тарасюк И.А.	157	Шичалин О.О.	341
Сайпулаева Г.И.	281	Терес Ю.Б.	158	Шлыков М.А.	76
Саломатин А.М.	346	Тигай Я.А.	320	Шорохова Т.В.	325
Самойленко Е.А.	147	Ткаченко Д.С.	115	Шуляк А.Т.	236
Самойлова А.А.	148	Товстик О.В.	116	Щемелев И.С.	77
Самофалов П.С.	149	Токарь Е.С.	339	Эрдели К.Э.	291
Самулионис А.С.	224	Тонкова С.С.	228	Ягодина А.Ю.	237
Сапронова В.М.	150	Третьякова А.Н.	357	Якубжанова З.Б.	358
Сапрыкин Р.В.	61	Трофименко Н.А.	117	Якупова С.М.	161
Сарвин И.А.	283	Труфанова Э.А.	118	Янишевский А.В.	122
Сартакова А.В.	284	Турьшев Е.С.	69		
Седельников Д.В.	225	Убушаева Б. В.	340		
Семенов А.В.	226	Фараонов М.А.	229		
Семешкина Д.Д.	285	Филиппова А.Д.	70		
Сенцова А.М.	336	Фисенко Н.А.	71		
Сильверстов А.С.	317	Форысенкова А.А.	72		
Симоненко Н.П.	62	Харченко К.Л.	321		
Симоненко Т.Л.	63	Хащеватская В.И.	287		

Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства. Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Боксы незаменимы при получении высокочистых материалов в микроэлектронике, тонких пленок и катализаторов, литий-ионных батарей и конденсаторов, а также при проведении лабораторных и методических исследований с гигроскопичными или токсичными веществами.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

Одна сторона (две стороны) 2 перчатки
Одна сторона (две стороны) 3 перчатки
Одна сторона (две стороны) 4 перчатки
Одинарная система газоочистки
Двойная система газоочистки

- 1200*760*900
- 1500*760*900
- 1900*760*900
- 600*800*850
- 600*900*850



Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N ₂ , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сжатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5



Реализованные проекты



Изготавливаем и интегрируем дополнительное оборудование



Печь распашная с ретортой



Пылесос



Выкатные и подвижные полки



КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ

НАША ПРОДУКЦИЯ:

- Химические реактивы со склада и на заказ: 12@chimmed.ru;
- Стандартные образцы: 12@chimmed.ru;
- Растворители для лабораторных и научных исследований (ВЭЖХ, ГХ, масс-спектрометрия, ИК) собственного производства: 12@chimmed.ru;
- Общелaborаторное оборудование: pribor@chimmed.ru;
- Реактивы и расходные материалы для биохимии и биотехнологии: bio@chimmed.ru;
- Оборудование Life Science: biomol@chimmed.ru;
- Аналитические приборы и хроматография: chrom@chimmed.ru;
- Субстанции и вспомогательные вещества для фармацевтики и ветеринарии: 12@chimmed.ru.

НАШИ ПРЕИМУЩЕСТВА:

- Более 10 тысяч наименований наиболее востребованных клиентами товаров в наличии на складе в Москве!
- Легкая покупка товаров со склада через интернет-магазин chimmed.ru.
- Возможность формирования складских запасов на 1/4 или 1/2 года под индивидуальный клиентский запрос.
- Гарантированная поставка оригинальной качественной продукции от импортных производителей.
- Подбор аналогов продукции с предоставлением сертификата анализа. Функционал «кросс-референс» для легкого поиска аналогов товаров на сайте chimmed.ru.
- Возможность приобретения на особых условиях ряда позиций от самых известных мировых производителей.
- Собственное производство особо чистых растворителей и других химических веществ.
- Индивидуальные скидки, условия работы, профессиональные консультации каждому клиенту.
- Логистика, включающая в себя собственный наземный транспорт, возможность срочной поставки. Доставка по всей России.
- Уникальные собственные разработки, развитие импортозамещения.



ПЕРВЫЙ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ МАРКЕТПЛЕЙС ДЛЯ ОСНАЩЕНИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Уникальная профессиональная онлайн-площадка LABSTORE объединяет широкие возможности по покупкам и продажам в специализированных областях: фармацевтике, контроле качества продукции, биотехнологии, косметологии, ветеринарии, микроэлектронике, химических производствах, нефтегазовом секторе и других отраслях.

ООО «ТД «ХИММЕД» стал информационным партнером и одним из первых отечественных мерчантов нового агрегатора химических товаров.

В ассортименте более 4 000 000 товаров от более чем 400 производителей.



Адрес: 115230, Москва, Каширское шоссе, дом 3, корп. 2, стр. 4

Тел.: +7 (499) 682 6555, доб. 2150

E-mail: mail@chimmed.ru

www.chimmed.ru



www.specsgb.ru

