

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

**Конкурс-конференция молодых учёных,
посвящённая памяти
чл.-к. АН СССР, профессора
Георгия Борисовича Бокия**

24–25 декабря 2015 года

Новосибирск, 2015

УДК 546-3 + 54-1 + 620.22

Программа и тезисы докладов конкурса-конференции молодых учёных, посвящённой памяти чл.-к. АН СССР, профессора Георгия Борисовича Бокия / Ответственный за выпуск Е. В. Лидер. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015, 31 с.

В сборнике представлены тезисы докладов молодых учёных, включённых в программу конкурса-конференции молодых учёных ИНХ СО РАН. Ежегодная конкурс-конференция в 2015 году посвящена памяти чл.-к. АН СССР (РАН), профессора Георгия Борисовича Бокия. Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ проводимых в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Сайт конференции: <http://www.che.intra.net/conferences/ys-competition2015>

Организационный комитет:

В.П. Федин, чл.-корр. РАН, профессор — председатель

Е.В. Лидер, к.х.н., председатель СНМ ИНХ СО РАН

К.А. Виноградова, к.х.н.

Е.С. Викулова, к.х.н.

Д.Б. Кальный, к.х.н.

К.А. Коваленко, к.х.н.

В.С. Коренев, к.х.н.

Н.В. Куратьева, к.х.н.

ГЕОРГИЙ БОРИСОВИЧ БОКИЙ

09.10.1909 – 04.09.2001



Чтобы осознать значительное – нужна дистанция. Осмысливая жизнь и роль **Георгия Борисовича Бокия** в создании кристаллографических исследований в Сибирском отделении СО АН СССР (ныне СО РАН), понимаешь всю трудную судьбу первого поколения советских ученых, застигнутых в разгаре творчества страшной войной, сохранивших и умноживших научный потенциал в экстремально трудные годы, и с удвоенной энергией – с благожелательной помощью власти государства – воссоздавших образование и науку передового уровня для легендарной уже теперь страны – СССР. Конечно, Георгию Борисовичу был обеспечен старт – профессора Бориса Ивановича Бокия и сейчас почитают горняки. Но, соединяя химию и кристаллографию, а позже и минералогию, он и сам нашел свое место в научном мире и как ученый, и как талантливый организатор – администратор государственного масштаба, о чем свидетельствует его послужной список.

До начала шестидесятых годов – работа в Москве: экспериментальная – в ИОНХе, кафедра кристаллографии и кристаллохимии в МГУ, организация реферативного дела («Structure Reports», ВИНТИ). Пять лет (1958 – 1963) отдано Сибирскому Отделению АН СССР – создание теоретического ядра Института неорганической химии, Журнала структурной химии, кафедры в Новосибирском университете. Затем и до конца жизни опять Москва, трудные переломные годы. Но и далее жизнь с благородной целью – употребить накопленный опыт для совершенствования научных знаний, необходимой их стандартизации (комиссии ИЮПАК, КОДАТА, работа в редколлегиях и комитетах). Работа до 4 сентября 2001 года...

Главное для нас, – выпускника геологического факультета МГУ В.В. Бакакина и нескольких коллег-кристаллохимиков, горьковских учеников академика Н.В. Белова, – Р.Ф. Клевцовой, С.В. Борисова, Н.В. Подберезской – “сибирский вектор” судьбы “прочертил” Георгий Борисович Бокий. В 1958 году он стал одним из отцов-организаторов Института неорганической химии СО АН СССР в Новосибирске. И мы, вовлечённые в его деятельную орбиту, неожиданно приобрели статус сибиряков:

Вместе с – Анатолием Васильевичем Николаевым, директором-организатором Института неорганической химии – он формировал структуру института, штаты и научные направления. Наряду с деловыми и прочими факторами здесь сказалось многолетнее личное знакомство: Георгий Борисович, прежде чем создать современную кафедру кристаллографии и кристаллохимии в МГУ, заведовал лабораторией в Институте общей и неорганической химии АН СССР, где другой лабораторией заведовал Анатолий Васильевич. На ИОНХ, как на эталон, и ориентировались оба при создании ИНХа. Георгий Борисович отвечал за структурно-химическое направление и создавал возглавляемый им Теоретический отдел

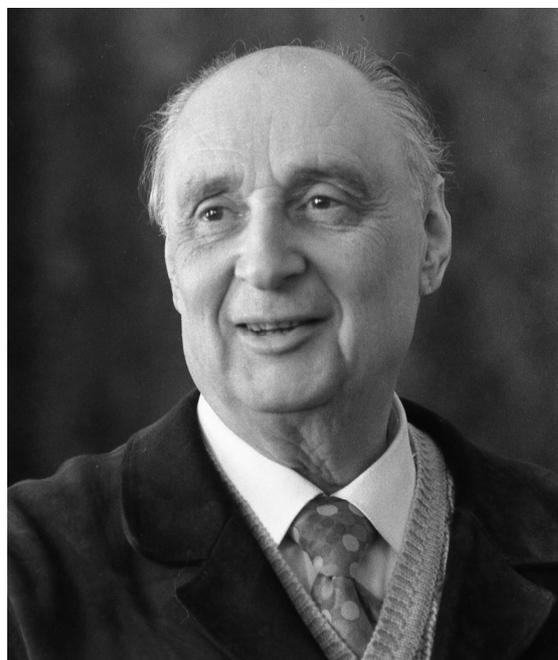
Теоретический отдел состоял из четырёх лабораторий:

роста кристаллов (заведующий к. ф.-м. н. Пётр Васильевич Клевцов), оптических методов исследования (д. х. н. Степан Сергеевич Бацанов), рентгеноспектральной (д. х. н. Эммануил Ефимович Вайнштейн) и кристаллохимии (чл.-корр. Г.Б. Бокий). В последнюю входили молодые специалисты-рентгеноструктурщики (к. ф.-м. н. Р.Ф. Клевцова, С.В. Борисов, В.В. Бакакин, Н.Н. Неронова, Л.П. Соловьёва, В.Б. Кравченко, Н.В. Подберезская), электронографисты (В.Ф. и Г.Г. Дворянкины, В.Н. Коломийчук), “квантовые” химики (Л.Н. Шварцман, Л. Попова), математик-программист (Ф.А. Брусенцев). Организацию теоретического отдела и лаборатории кристаллохимии в ИНХ он начал с создания модельного участка по изготовлению моделей структур кристаллов соединений, синтезированных в институте и «джентльменского набора» нескольких десятков основных структурных типов. В развитие “алмазной” тематики была создана и группа химиков-синтетиков. Георгий Борисович хорошо улавливал точки роста своей науки и далеко предвидел перспективы. Его кредо было: **руководить – значит предвидеть**. Все направления, заложенные им, сохранились и в развитом виде успешно функционируют сейчас в ИНХе.

Но личные отношения Георгия Борисовича и директора стали, мягко говоря, недружественными, и он, к сожалению, вскоре уехал в подмосковный Институт радиоэлектроники, Фрязино (кафедра в МГУ уже отошла к Н.В. Белову). Он был первым, кто “увёз” выделенное под Сибирское отделение членкорское звание. Это привело к конфликту с президентом М. А. Лаврентьевым, и его последствия Георгий Борисович ощущал многие годы. С ним уехали и несколько сотрудников, но Отдел и все направления сохранились. Сейчас, более 50 лет спустя, в штате лаборатории кристаллохимии по-прежнему более 20 человек (самая мощная в СО РАН), и **треть из них – выпускники Новосибирского университета**, где основы структурно-химического образования заложены тем же Бокием.

С 1972 г. местом основной работы Г. Б. Бокия был московский Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. После отставки М.А. Лаврентьева он неоднократно приезжал в Академгородок с рабочими визитами. У него были направленные связи со специалистами из Вычислительного центра, Института философии, Института геологии и геофизики. В 1978 г. в издательстве Новосибирского университета вышли три его брошюры – методические разработки по логическим основам систематики минералов.

В марте 1979 г. наша лаборатория кристаллохимии проводила тематический Всесоюзный Семинар по систематике неорганических соединений. Помнится, программу его предваряла цитата из Р. Кипплинга: “Есть шестьдесят девять способов сочинять песни племён, и каждый из них правильный.” На нём собрались представители всего кристаллохимического сообщества Союза. Особую радость нам, организаторам, доставило



совместное участие в Семинаре наших Учителей и Руководителей – и Г. Б. Бокия и Н.В. Белова. Георгий Борисович выступил тогда с установочным докладом “Принципы классификации химических соединений, в том числе минералов”.

Многочисленные ипостаси Г. Б. Бокия один из нас отразил в рифмованном послании к 80-летию.

*Учитель! Шеф! Творец! Отец-создатель
Структурной химии в Сибири! Обладатель
Ума блестящего и деятельных рук,
Высоких титулов научных и заслуг!
Журналов, кафедр, направлений основатель!
Администраций косных неприятель!
Естественных классификаций друг,
Как просветитель и законодатель
Вошедший в этот квадратный круг!*

*Номенклатуры ИЮПАКа облегчитель!
Периодической Системы укрепитель!
Тезаурусов зверских укротитель
И прочих философских бяк и бук!
Интеллигентности и мудрости хранитель!
Фамильной гордости приумножитель!
Вы – ас пасьянсов, шахматный любитель
С гигантским стажем. И такой автолюбитель,
Что у ГАИ захватывает дух.*

*Потратив юбилейных слов запас,
Докладываем: Вы, Г.Б., по сути
Наш человек в Москве – недаром нас
Роднят Сибирью связанные судьбы.
Когда б не Вы, где были б мы сейчас?
Откуда и куда держали путь бы?
Но, слава Бокию, не в Кишинев, не на Кавказ –
Мы созваны сюда, чтоб, как кристаллы,
Могущество России прирастало
Сибирью.
(Социальный сей наказ
Потомкам завещал сам Ломоносов:
Девиз его для просвещения масс
Начертан вдоль новосибирских трасс.)*

*Юнцам довольно малости от боссов:
Жильё, 100 р. оклад – и нет вопросов.
Они возникнут позже. И не враз.
Но Вам, наверное, был сразу выше глас,
И Вы, бунтарь, дух Ермака и Разина
С берегов Оби перенесли во Фрязино.
Туда не долетает наш Пегас –
Не помогают тут ни пряник, ни орясина –
И потому к концу идет рассказ.*

*(А мы сейчас – как на плечах колоссов,
И Вами созданный таксон – сибирский класс –
Лёг в систематику почти без перекосов.)*

*В короне ветреной мадам Кристаллографии
Вы не простой, Вы – типа два алмаз.
Как дальний отблеск Вашей биографии
Мы поздравляем Вас. Мы любим Вас.*

09.10.1989 г.

В мае 2000 г. Георгий Борисович активно участвовал во II Национальной кристаллохимической конференции, которая проводилась в пансионате “Дружба” вблизи Черноголовки. Он открывал её пленарным докладом “Систематика минералов”, который блестяще преподнёс в присущей ему строго логической манере, но и с элементами иронии.

К 90- и 100-летнему юбилеям Георгия Борисовича родились такие строки:

В девяносто – на мудрость проверка.

(Очень редки у Бога проколы.)

Это – классные кластеры века.

Им присвоен таксон – б о к и й б о л ы !

** * **

Нановек наступил незаметно.

Стоатомники в нём – нормальны.

К сожалению, люди смертны,

Их столетие – виртуально.

Краткая биография Г.Б. Бокия:

Родился в Петербурге в семье профессора горного инженера Б.И. Бокия 9.10.1909 года.

1926 – 1930 г.г. – Окончил Ленинградский Горный институт.

1930 – 1937 г.г. – Преподавал, был научным сотрудником в институтах Ленинграда и Москвы.

1937 г. – Присуждена ученая степень кандидата химических наук (без защиты диссертации)

1942 г. – Присуждена ученая степень доктора химических наук за диссертацию «Кристаллографические методы исследования в неорганической химии».

1939 – 1961 г.г. – МГУ – путь от доцента до профессора, зав. кафедрой кристаллографии кристаллохимии геологического факультета.

1958 г. – Избран член-корреспондентом АН СССР.

1958 – 1963 г.г. – Заведующий теоретическим отделом и лабораторией кристаллохимии ИНХ СО АН СССР

1959 – 1963 г.г. – Основатель и главный редактор «Журнала структурной химии».

1963 – 1969 г.г. – Заведующий отделом монокристалльных материалов Института радиотехники и электроники АН СССР.

1969 – 1972 г.г. – Заведующий отделом химии ВИНТИ, занимался вопросами Международной научной информации и стандартизации химических данных.

1972 – 2001 г.г. – Заведующий рентгеноструктурной лабораторией, с 1989 г. – советник при дирекции ИМГРЭ РАН.

Награжден орденами и медалями СССР.

Серия работ Г. Б. Бокия была посвящена периодической системе Д.И. Менделеева. Георгий Борисович в числе первых предложил вариант развернутой, ныне принятой IUPAC, формы таблицы.

*к. г.-м.н. В.В. Бакакин
д.ф.-м.н. С.В. Борисов*

ПРОГРАММА
Конкурса-конференции молодых учёных,
посвящённая памяти
чл.-к. АН СССР, профессора
Георгия Борисовича Бокия

Программа

24 декабря, четверг

10.00 – 10.30	С.В. Борисов Легенды ИНХ: Бокий Георгий Борисович
10.30 – 10.45	<u>А.Ю. Андреева</u>, Т.С. Сухих Магнитные свойства и электронное строение комплексов с редкоземельными металлами по данным магнетохимии и рентгеновской электронной спектроскопии
10.45 – 11.00	<u>М.О. Барсукова</u>, К.А. Коваленко, Д.Г. Самсоненко, Д.Н. Дыбцев Пористые координационные полимеры на основе Mn(II) и Mg(II)
11.00 – 11.15	<u>А.С. Берёзин</u>, В.А. Надолинный, Л.Г. Лавренова Исследование влияния давления на магнитные свойства комплексного соединения хлорида никеля с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом
11.15 – 11.30	Кофе-пауза
11.30 – 11.45	А. И. Дорогина Анализ объектов животного происхождения методом ИСП-АЭС
11.45 – 12.00	А.А. Жданов Изучение смеси полиоксометаллатов в растворах методами ВЭЖХ и капиллярного электрофореза
12.00 – 12.15	А.А. Иванов На пути к новым рентгеноконтрастным препаратам на основе октаэдрических кластерных комплексов
12.15 – 12.30	<u>М.Н. Козлова</u>, Е.Д. Грайфер Наночастицы благородных металлов на низкоразмерных неорганических матрицах
12.30 – 14.00	Обед
14.00 – 14.15	<u>А.Ю. Комаровских</u>, В.А. Надолинный, Ю.Н. Пальянов, М.И. Рахманова Исследование кремний, германийсодержащих дефектов в алмазе как перспективных оптически активных центров
14.15 – 14.30	С.А. Лаврухина Влияние водородных связей на рентгеновские $K\alpha_{1,2}$ эмиссионные спектры кислорода в тиакаликс[4]аренах
14.30 – 14.45	А.А. Михайлов Синтез и свойства новых материалов с переключаемыми оптическими свойствами на основе нитрозокомплексов рутения

14.45 – 15.00 **И. С. Меренков, И. А. Зверева, Ю. М. Жуков, В. Ю. Михайловский**
Исследование влияния термического отжига на состав и структуру пленок h-BN

15.00 – 15.15 **А.С. Низовцев**
Поиск низколежащих изомеров в рядах Li₄E₈ (E: P, As, Sb, Bi) и P₂E₃-
(E: N, P, As, Sb, Bi)

15.15 – 15.30 **Д.С. Огиенко, Т.С. Сухих**
Комплексы переходных металлов с функционализированными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами

25 декабря, пятница

10.00 – 10.15 **Т.Е. Романова**
Идентификация форм связывания ртути в растениях методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС

10.15 – 10.30 **А.А. Сапьяник, М.А. Кискин, Д.Г. Самсоненко, Д.Н. Дыбцев, В.П. Федин**
Синтез пористых координационных полимеров с использованием карбоксилатных гетерометаллических комплексов

10.30 – 10.45 **П.И. Скрябин, М. И. Лебедева**
Атомно-слоевое осаждение тонких пленок HfO₂ из тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата) гафния

10.45 – 11.00 **С.А. Адонин, И.Д. Горох**
Полиядерные галогенидные и полигалогенидные комплексы висмута: новые соединения и новые свойства

11.00 – 11.15 **Т.С. Сухих**
Комплексы лантаноидов с дибензоилметанатом и 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолатом

11.15 – 11.45 **Кофе-пауза**

11.45 – 12.00 **Подведение итогов конференции**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Полиядерные галогенидные комплексы Вi(III): синтез и физико-химические свойства

С. А. Адонин¹, И. Д. Горох^{1,2}

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

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090
adonin@niic.nsc.ru

Полиядерные галогенидные комплексы висмута (III) (ПГВ) представляют собой обширный класс неорганических соединений. Интерес к ним обусловлен рядом привлекательных физико-химических свойств, в частности, фотолюминесценция, фотохромизм, термохромизм и др. [1-2].

За последний год нами был получен ряд результатов, представляющих интерес с точки зрения развития химии ПГВ и их свойств. С использованием общей схемы “ $NN + BiX_3 + 2M HX$ ”, где NN – двухосновные азотсодержащие гетероциклические соединения, X = Cl, Br, был получен ряд комплексов и изучены их люминесцентные свойства. В случае N,N = 4,4-bipy, X = Cl образуется биядерный комплекс $(H_2bipy)_2[Bi_2Cl_{10}] \cdot 2H_2O$ (**1**), на воздухе постепенно теряющий сольватные молекулы воды с образованием $(H_2bipy)_2[Bi_2Cl_{10}]$ (**1an**). При этом происходит изменение люминесцентных свойств (максимум эмиссии 530 нм (**1**) и 560 нм (**1an**)). Процесс десольватации является необратимым. В случае X = Br в аналогичных условиях образуется безводный $(H_2bipy)[Bi_2Br_{10}]$ (**2**), не проявляющий люминесцентных свойств при комнатной температуре; при охлаждении до 77K наблюдается люминесценция с максимумом эмиссии 580 нм. Аналогичным образом при 77K увеличивается (до 5x) интенсивность для **1an** [3].

Для N,N = 1,2-бис(пиридил)этан (bpe) получены комплексы $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}] \cdot 2H_2O$ (X = Cl, Br) (**3**, **4**). Оба соединения могут быть обратимо де/ресольватированы (выдерживание на воздухе или в парах H_2O) с образованием $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}]$ (**3an**, **4an**); при этом происходит резкий рост/падение интенсивности люминесценции (рис. 1) [4]. Для N,N = 1,2-бис(пиридил)этилен получены комплексы $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}]$ (**5**, **6**), но в данном случае сольваты не образуются. Интенсивность люминесценции бромидного комплекса значительно ниже, чем хлоридного [5].

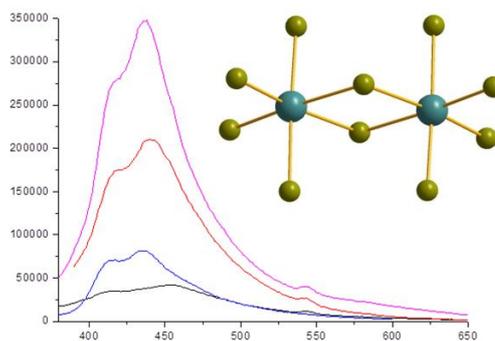


Рис. 1. Изменение люминесценции комплексов **3** и **4** при ресольватации

Обнаружен новый тип координационных соединений Вi(III) – полибромидные комплексы. Показано, что в реакциях типа $[BiBr_6]^{3-} +$ соль органического катиона в растворах HBr в присутствии Br_2 образуются комплексы, содержащие полибромидные лиганды типа $\{Br_{2m+n}\}^{n-}$, в которых фрагмент $\{Br_2\}$ связан с двумя атомами Br, координированными к Bi. На данный момент получено 5 соединений данного типа: $(N-MePy)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$ (**10**), $(4-MePyH)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$ (**11**), $(PyH)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)\}$ (**12**), $(N-EtPy)_3\{[Bi_2Br_9](Br_2)_2\}$ (**13**), $(H_2bpe)_2\{[BiBr_5](Br_2)_2\}$ (**14**). С точки зрения структурной химии можно выделить три типа образующихся полианионов. В соединениях **10**, **11** и **12** анионная часть состоит из биядерных фрагментов $\{Bi_2Br_9\}$, соединяемых фрагментами

$\{\text{Br}_2\}$ через терминальные бромидные лиганды в бесконечные зигзагообразные цепочки; на каждый $\{\text{Bi}_2\text{Br}_9\}$ приходится 1 $\{\text{Br}_2\}$ (рис. 2).

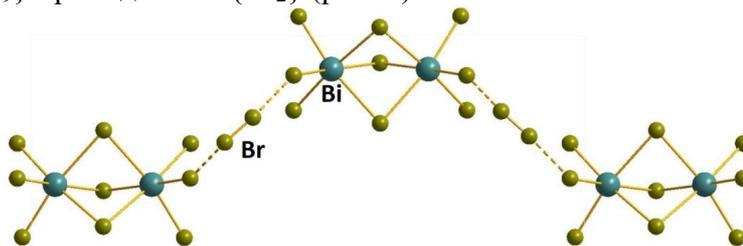


Рис. 2. Строение анионной части в **10,11** и **12**

В случае **13** анионная часть также состоит из $\{\text{Bi}_2\text{Br}_9\}$, однако на каждый из данных фрагментов приходится 2 Br_2 , которые связывают их как через терминальные, так и через μ_2 -мостиковые бромидные лиганды с образованием двухмерного координационного полимера (рис. 3).

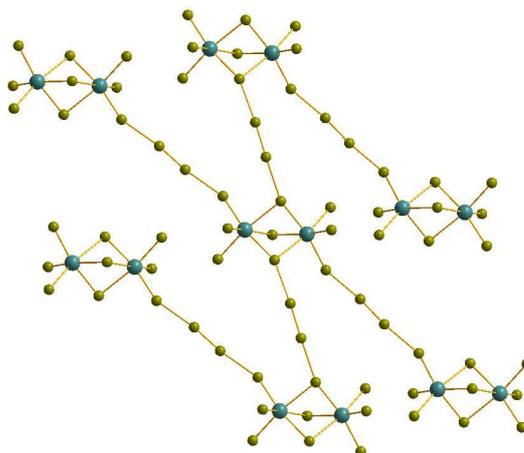


Рис. 3. Строение анионной части **13**

В случае **14** основным структурным фрагментом являются полимерные фрагменты типа $\{[\text{BiBr}_5]\}_n$, которые связаны $\{\text{Br}_2\}$ через терминальные Br-лиганды в слой (рис. 4).

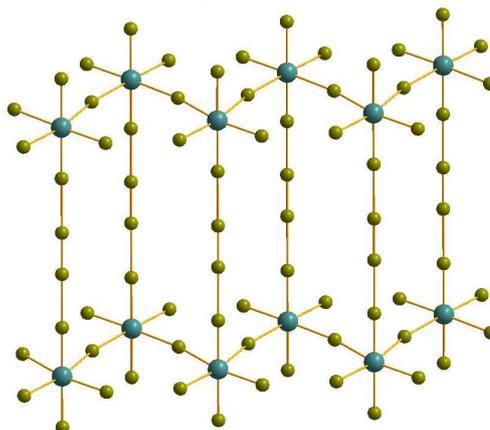


Рис. 4. Строение анионной части **14**

Для комплекса **10** изучены термические свойства. Показано, что комплекс устойчив до 150°C , затем начинается распад с высвобождением Br_2 .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00013.

- [1] L.-M. Wu, X.-T., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, P.2787.
- [2] N. Mercier, N. Louvain, W. Bi, *CrystEngComm* **2009**, 11, P. 720.
- [3] S.A. Adonin et al., *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 54, P. 89.
- [4] S.A. Adonin et al., *New J. Chem.* **2015**, 39, P. 5529.
- [5] S.A. Adonin et al., *Polyhedron* **2015**, 98, P. 1.

Магнитные свойства и электронное строение комплексов с редкоземельными металлами по данным магнетохимии и рентгеновской электронной спектроскопии

А. Ю. Андреева, Т. С. Сухих

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

В последние годы активно изучаются физические свойства комплексов лантаноидов, интерес к ним обусловлен в первую очередь их особыми магнитными и люминесцентными свойствами, связанными с наличием 4f-оболочек. Эти соединения применяются в различных областях: от оптоэлектроники до биомедицины. В зависимости от природы лантаноида данные материалы используются, например, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (Gd), молекулярных магнетиков (Dy), катализаторов, преобразователей солнечной энергии, сенсоров и излучателей в видимой (Eu, Tb, Sm) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра. В связи с этим интерес представляет изучить их магнитные свойства и электронное строение.

В данной работе объектами изучения являются четырехъядерные комплексы лантаноидов $\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2$ и $\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$, где Ln(Dy, Er, Yb). Ранее были исследованы магнитные свойства комплексов с Er [1]. И было интересно продолжить исследования также комплексов с другим типом лантаноидов. Магнитные свойства данных соединений снимались на установке «Весы Фарадея» и важной задачей являлось установление природы и масштаба магнитных (обменных) взаимодействий между различными парамагнитными центрами, а также исследование электронной структуры самих центров. Такое детальное понимание позволяет на основе лишь кристаллической структуры моделировать магнитные свойства и предлагать пути получения новых материалов с лучшими магнитными свойствами. В ходе исследований было выявлено, что в комплексах с парамагнитными центрами Dy – атомы проявляют ферромагнитное взаимодействие, а во всех других – антиферромагнитное, для того чтобы объяснить это, необходимо стало узнать электронное строение по данным рентгеноэлектронной спектроскопии.

[1] Taisiya S. Sukhikh, Denis A. Bashirov, Natalia V. Kuratieva, Anton I. Smolentsev, Artem S. Bogomyakov, Vladimir A. Burirov, Asia R. Mustafina, Andrey V. Zibarev and Sergey N. Konchenko, Polyhedron, 2012, 42.

Пористые координационные полимеры на основе Mn(II) и Mg(II)

М.О. Барсукова, К.А. Коваленко, Д.Г. Самсоненко, Д.Н. Дыбцев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

barsukova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры — это класс кристаллических, 1-, 2- или 3-мерных координационных структур, состоящих из ионов металлов или кластеров, соединенных жесткими органическими мостиковыми лигандами. Большой интерес к химии этого класса соединений связан с множеством важных применений, например, хранение газов, очистка веществ, гетерогенный катализ. Наличие у пористых соединений других функциональных свойств, например магнитных, делает возможным создания сенсорных устройств на их основе.

В данной работе были получены изоструктурные координационные полимеры $[\text{Mn}_3(\text{pdc})_2(\text{Hpdc})_2] \cdot 3\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{Mg}_3(\text{pdc})_2(\text{Hpdc})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) нагреванием смеси соли соответствующего металла, 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты (H_2pdc) и триэтиламина в ДМФА. Строение соединений было установлено методами рентгеновской дифракции.

Соединения содержат трехъядерные вторичные строительные блоки (рис. 1), соединенные друг с другом посредством мостиковых фрагментов pdc каркасную микропористую структуру. Согласно расчетам в программе PLATON свободный объем составляет 49%, а приблизительный размер пор составляет 6×4 Å. Интересно, что соединение **1** не сорбирует N_2 , но проявляет сорбцию CO_2 . При этом между изотермами сорбции и десорбции наблюдается выраженный гистерезис, связанный, по-видимому, с обратимыми структурными перестройками в пористом каркасе.

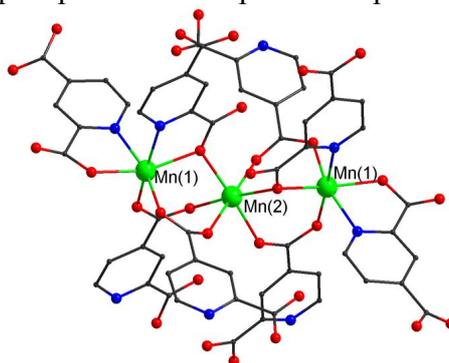


Рис. 1. Фрагмент структуры координационного каркаса

Магнитные измерения для Mn-содержащего координационного полимера показывают наличие антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами при понижении температуры, при этом величина магнитного момента соответствует заряду катионов Mn^{2+} (рис. 2).

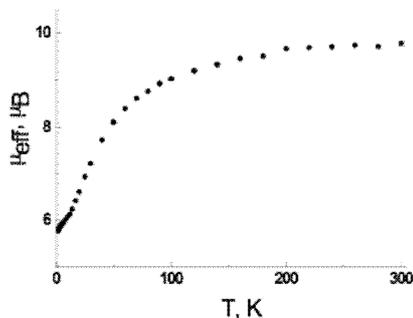


Рис. 2. Зависимость магнитного момента от температуры

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Российской Федерации № 14.Z50.31.0006 (ведущий ученый М. Шпродер).

Исследование влияния давления на магнитные свойства комплексного соединения хлорида никеля с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом

А.С. Берёзин, В.А. Надолинный, Л.Г. Лавренова

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

Исследования влияния внешних воздействий, таких как свет, температура, давление, на вещества являются актуальными, так как соединения могут приобретать новые свойства, не присущие исходному состоянию. Давление может приводить к появлению новых кристаллических фаз в веществе, которые остаются стабильными даже после его снятия.

В работе исследуется влияние сжатия на магнитные свойства полимерного молекулярного магнетика NiL_2Cl_2 (L-3-амино-4-этоксикарбонилпиразол). В данном соединении Ni находится в октаэдрическом окружении, в состоянии $3d^8$ с $S=1$ как было показано в работе [1]. Несмотря на это, спектр ЭПР такого состояния зафиксировать не удалось вплоть до 5К из-за больших начальных расщеплений. Однако при температурах $T < 15\text{K}$ в Q-диапазоне наблюдается спектр ЭПР, который описывается спин-гамильтонианом с параметрами: $S=1/2$, $g_{\perp}=2.055$, $g_{\parallel}=2.30$. В таком состоянии может находиться никель только с нечётным числом электронов, в состоянии Ni(I). Данная ситуация может реализоваться на концах полимерной цепочки, где у Ni в координационной сфере «недостает» одного хлорид-иона, т.к. отсутствует одна соседняя молекула, эту вакантную позицию могут занимать другие ионы, такие как H, OH-, Cl, меняя состояние иона с Ni(II) до Ni(I).

После сжатия, низкотемпературный спектр ЭПР исчез, но появился другой спектр при температурах $T > 290\text{K}$. В X-диапазоне спектр описывается спин-гамильтонианом с параметрами: $S=1$, $g_{\text{eff}\perp}=2.72(3)$, $g_{\text{eff}\parallel}=2.55(5)$, $D=1230(100)$ Гс. Так как высокополевая компонента интенсивнее низкополевой, то D имеет положительный знак. В Q-диапазоне, где, в отличие от X-диапазона, выполнено условие $g\beta H \gg D$, параметры спин-гамильтониана получаются действительными: $S=1$, $g_{\parallel}=2.18(1)$, $g_{\perp}=2.17(2)$, $D=1300(100)$ Гс. Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР в X-диапазоне в интервале 293-430К показала, что переходы происходят в высоколежащем триплетном состоянии с шириной зоны синглет-триплет $\Delta E \approx 18\text{meV}$, обеспечивая заселённость высоколежащего состояния при комнатной температуре. Магнитная восприимчивость такого образца совпадает со значениями для исходного, в пределах погрешности измерения. Однако сжатие приводит к появлению в спектрах РФА широкой линии с $\Delta\theta \approx 20^\circ 2\theta$ с $\theta_{\text{max}} = 21^\circ 2\theta$, что указывает на появление аморфной фазы. По данным ЭПР, не более 8% от общей концентрации переходит в новую фазу.

Исходя из полученных данных, предложена следующая интерпретация влияния давления: в исходном соединении, наряду с Ni(II), имеется доля концевых ионов Ni(I); после сжатия появляется новая фаза, образованная этими концевыми группами, с основным синглетным и высоколежащим триплетным состоянием ($\Delta E \approx 18\text{meV}$) и диполь-дипольным взаимодействием $D \approx 1300$ Гс.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-03-00878 а и 14-03-90006 Бел_а.

[1] L.G. Lavrenova, A.S. Zhilin, A.S. Bogomyakov et al. Journal of Structural Chemistry. 54, 4, 713 (2013).

Анализ объектов животного происхождения методом ИСП-АЭС

А. И. Дорогина^{1,2}

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

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

anastasia.nstu@gmail.com

В настоящее время актуальной проблемой является защита от вредного воздействия веществ, поступающих в организм через воздух, воду, а также продукты питания. Наряду с соединениями органического и неорганического происхождения вредное влияние на организм оказывают отдельные элементы, в частности, тяжелые металлы. Как известно, превышение допустимых норм по тяжёлым металлам вызывает рост различных заболеваний. Поэтому очень важно контролировать качество сельскохозяйственной продукции, состояние здоровья животных, мясо и молоко которых употребляют в пищу. Волос сельскохозяйственных животных может служить биомаркером антропогенного загрязнения и биоиндикатором избытка или дефицита химических элементов в организме животных. Преимущество использования волоса для этих целей заключается в легкости и безболезненности пробоотбора, отсутствии необходимости создания специальных условия для хранения проб. Целью настоящего исследования является определение макро- и микроэлементного состава волос крупного рогатого скота (КРС) мясной породы – геррефордской.

Для решения этой задачи в современной аналитической практике применяют различные методы: спектрофотометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический. Предпочтение отдают многоэлементным экспрессным методам, например, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). ИСП-АЭС метод позволяет одновременно определять до 40-50 элементов, обладает высокими аналитическими характеристиками и характеризуется относительной простотой построения градуировочной зависимости (широкий выбор коммерчески доступных многоэлементных стандартных образцов).

Работа выполнена на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с пневматическим распылителем и распылительной камерой циклонного типа. Регистрацию спектров проводили в условиях, рекомендованных производителем: мощность 1150 кВт; скорость вспомогательного потока 0,5 л/мин, распылительного – 0,7 л/мин, охлаждающего – 12 л/мин; количество параллельных измерений – 3. Экспериментально установлено, что для перевода микропримесей в раствор целесообразно использовать HNO_3 конц., пробы полностью растворяются, потеря аналитов в виде легколетучих хлоридов исключена. Пробоподготовка включала в себя следующие стадии: промывка проб ацетоном и, при необходимости, моющим средством, отбор навесок ~ 100 мг, разложение в азотной кислоте в микроволновой печи MARS-5 (T=135°C, 15 мин).

Предложенная ИСП-АЭС методика позволяет определять широкий круг аналитов, в том числе опасные токсиканты – As, Cd, Pb, Sr, Zn. Возможно определение микро- и макросостава, при этом процедура анализа экспрессна, не требует длительной пробоподготовки. Пределы обнаружения находятся в интервале 10^{-5} - 10^{-2} % мас. Внутрिलाбораторная прецизионность не превышает 30%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту №15-16-30003.

Автор благодарит научного руководителя – к.х.н. А. Р. Цыганкову.

Изучение смеси полиоксометаллатов в растворах методами ВЭЖХ и капиллярного электрофореза

А. А. Жданов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

AZ_89@ngs.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) – многоцентровые группировки, построенные из оксоанионов переходных металлов. Химия ПОМ является одной из наиболее динамично развивающихся направлений современной неорганической химии. Области применения комплексных полиоксометаллатов варьируются от промышленного катализа до микро- и нанотехнологий, а также медицинских применений. Несмотря на то, что для изучения ПОМ используется широкий спектр всевозможных физико-химических методов, до сих пор перед исследователями стоит ряд нерешенных проблем. Одно из основных затруднений связано с тем, что ПОМ могут образовывать в растворе многообразие форм, состав которых нередко в значительной мере отличается от состава исходной твердой фазы. В то же время, возможности классических методов исследования (ЯМР, МС, рентгеноструктурный анализ) для изучения растворов ПОМ весьма ограничены, главным образом из-за отсутствия индивидуальных комплексных соединений. Поэтому применение разделительных методов для данной цели представляется наиболее вполне оправданным.

В настоящей работе было проведено исследование полиоксометаллатов различной природы: смешанных гетерополисоєдєний (ГПС) на основе W, V, Nb и Ta, комплексов типа Кепплера состава $\{M_{132}\}$ на основе W и Mo, а также смешанных ГПС на основе Mo. На примере последних охарактеризованы возможности и ограничения двух разделительных методов: капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и ВЭЖХ в ион-парном обращено-фазовом режиме (ИП-ОФ-ВЭЖХ).

Для идентификации компонентов исследуемой смеси впервые был применен гибридный метод, в основе которого сочетание ВЭЖХ с элемент-селективным детектированием - ИСП-АЭС (рис.1).

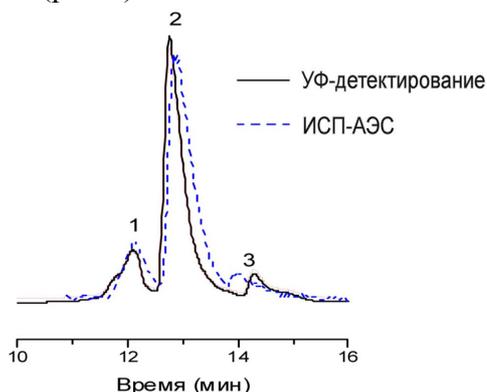


Рис. 1. Исследование смеси фосфованадомолибдатов состава $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{7-3-x}$ методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС: 1 - $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$; 2 - $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$; 3 - $[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}$

В работе показано, что методы КЗЭ и ИП-ОФ-ВЭЖХ могут успешно применяться для изучения растворов ПОМ, в том числе, реальных объектов – смесей, образующихся в ходе синтеза. Кроме того, продемонстрирована перспективность применения метода КЗЭ для изучения широкого спектра ГПС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 301-645-Р.

Автор благодарит научного руководителя д.х.н., с.н.с. ИНХ СО РАН О. В. Шуваеву.

На пути к новым рентгеноконтрастным препаратам на основе октаэдрических кластерных комплексов

А. А. Иванов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
ivanov338@niic.nsc.ru

В настоящее время существует достаточно большое количество рентгеноконтрастных веществ, основанных на органических соединениях, из которых наиболее распространены производные 1,3,5-триодбензола. Однако существует ряд проблем, связанных с их использованием, которые влекут за собой сердечно-сосудистые, анафилактические (аллергические) и болевые последствия. Одной из таких проблем является возникновение контраст-индуцированной нефропатии, в связи с чем становится актуальным поиск других рентгеноконтрастных агентов, в частности, на основе электронно-плотных тяжелых атомов.

В ходе данной работы были исследованы рентгеноконтрастные свойства кластерных комплексов на модельных объектах – цианидных комплексах молибдена и рения в сравнении с известным органическим препаратом с помощью компьютерного томографа и ангиографа. Следующим этапом работы было получение органических соединений на основе изоникотиновой кислоты, способных с одной стороны координироваться к комплексу и с другой стороны обладающих группами, ответственными за растворимость в воде. И в заключении полученные соединения вводили в реакцию с октаэдрическими кластерными комплексами рения $Cs_n[Re_6Q_8X_6]$ ($Q = S$ ($n = 4$), Se ($n = 3$), $X = Cl, Br, I$) в различных условиях. Также исследовалось взаимодействие комплексов с изоникотиновой кислотой (4-ру- $COOH$) и изоникотинамидом (4-ру- $CONH_2$). Так были получены следующие соединения: N,N-бис(2-гидроксиэтил)пиридин-4-карбоксамид (L1), N-[1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил]пиридин-4-карбоксамид (L2), N-[1,2,3,4,5-пентагидроксипентил)окси]пиридин-4-карбоксамид (L3), N-(2,3-дигидроксипропил)пиридин-4-карбоксамид (L4), 2-(гидроксиметил)-2-[[E]-пиридин-4-илметилиден]амино}пропан-1,3-диол (L5), $[Re_6Q_8(4-ру-COOH)_4Br_2]$, $[Re_6Q_8(4-ру-CONH_2)_4Br_2]$, $(Bu_4N)_2[Re_6Se_8(L2)_2I_4]$, $[Re_6Q_8(L2)_4Br_2]$, $[Re_6Se_8(L5)_6]Br_2$. Все полученные соединения охарактеризованы рядом физико-химических методов: рентгеноструктурным, рентгенофазовым и элементным анализами, ИК- и ЯМР-спектроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-92612) и гранта президента Российской Федерации (МК 4054.2015.3).

Автор благодарит научных руководителей: д.х.н. Ю. В. Миронова, к.х.н. М. А. Шестопалова.

Наночастицы благородных металлов на низкоразмерных неорганических матрицах

М. Н. Козлова, Е. Д. Грайфер

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

В последние несколько лет проявляется повышенное внимание к низкоразмерным неорганическим соединениям, таким как графен (включая мультислойные графеновые материалы), наноллисты гексагонального нитрида бора, а также низкоразмерные (1D и 2D) халькогениды переходных металлов [1]. Кроме детальных исследований их электрофизических, оптических, каталитических, сорбционных и др. свойств, в последнее время возрастает интерес к созданию различных композиционных материалов на их основе. Нанесение наночастиц металлов, оксидов, халькогенидов на поверхность низкоразмерного материала представляет собой эффективный путь его функционализации и придания ему новых и улучшенных свойств. Так в литературе обсуждаются композиционные материалы на основе графена [2] и наноллистов дихалькогенидов переходных металлов [3], в которых слоистый компонент выполняет роль матрицы, а в качестве другого компонента выступают наночастицы металлов (Ag, Au, Pt, Pd, Cu и др.); такие композиты могут применяться в катализе, в качестве сенсоров, в электрохимии, для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния и в других областях.

Данная работа посвящена получению композитов типа «наночастицы металлов – низкоразмерная 2D или 1D матрица». В качестве матриц использовали мультислойный графен, наноллисты гексагонального нитрида бора и дихалькогенидов молибдена MoS_2 и MoSe_2 , а также наностержни тетрасульфида ванадия VS_4 . Наноразмерные матрицы получены с использованием химических методов расщепления объемных образцов через образование коллоидных дисперсий. Генерирование наночастиц металла происходило при восстановлении солей металлов в присутствии низкоразмерной матрицы. Полученные композиты были изучены комплексом современных физико-химических методов, включая просвечивающую электронную микроскопию. Показано, что средние размеры осажденных частиц в различных системах составляют от 5 до 30 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-53-45041).

Авторы благодарят научного руководителя д.х.н., проф. В. Е. Федорова.

[1] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman // Science. 2013. V340, №6139.

[2] H. Bai, C. Li, G. Shi // Advanced Materials. 2011. V23, pp. 1089–1115.

[3] C. Tana, H. Zhang // Chemical Society Reviews. 2015. V44, pp. 2713–2731.

Исследование кремний, германийсодержащих дефектов в алмазе как перспективных оптически активных центров

А. Ю. Комаровских^{1,2}, В. А. Надолинный¹, Ю. Н. Пальянов², М. И. Рахманова^{1,2}

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

²ИГМ СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск, 630090

komarovskikh@niic.nsc.ru

Среди существующих квантовых систем, которые могут быть рассмотрены в качестве кубитов, наиболее изучен NV⁻ центр в алмазе. Однако он обладает рядом недостатков, поэтому в настоящий момент ведутся поиски аналогов азот-вакансионного центра. Например, кремний-вакансионный центр обладает похожими свойствами. Недавно было опубликовано исследование, посвященное возможности формирования дефекта германий-вакансия. Однако, в настоящий момент существующие данные по возможным аналогам центру NV⁻ являются неполными.

В настоящей работе были исследованы кристаллы алмаза, синтезированные в системах с вариацией примесных элементов Si и Ge с магнием в качестве катализатора по БАРС технологии (1600-1800°C, 7 ГПа). В спектрах ЭПР образцов проявляются центр P1 (замещающий атом азота), центры KUL1 и KUL8 (нейтральный и отрицательно заряженный кремний-вакансионный дефект), а также несколько ранее не изученных спектров.

В образцах, синтезированных в системах с высокой концентрацией примесного кремния, наблюдается новый низкосимметричный парамагнитный центр с параметрами спин-гамильтониана: $S=1/2$, $g_1=2.0033(1)$, $g_2=2.0004(1)$, $g_3=2.0024(1)$. Главные значения g -тензора имеют следующие направления: g_3 параллельно [01-1], g_1 отклонён на 50° от [011]. Поскольку данный центр наблюдается в кристаллах, в спектрах ИК поглощения которых отмечается высокая концентрация примесного бора, предполагается, что низкая симметрия нового центра обусловлена вхождением атомов кремния и бора в соседние углеродные положения решетки. Данный парамагнитный дефект (SiB) проявляется в спектрах люминесценции бесфононной системой 720 нм. Для проверки зарядового состояния кремниевого центра SiB были проведены эксперименты по облучению рентгеном исследуемых образцов. Рентгеновское облучение приводит к перезарядке кремний-вакансионных центров KUL1 и KUL8, в то же время не приводит к изменениям интенсивности нового спектра SiB, что подтверждает вывод об отсутствии вакансии в структуре нового центра и его нейтральном зарядовом состоянии.

В образцах, синтезированных в системах, содержащих германий, удалось обнаружить другой парамагнитный центр, который характеризуется аксиальной симметрией с осью параллельной $\langle 111 \rangle$ и может быть описан следующими параметрами спин-гамильтониана: $S=1$, $g_{\parallel}=2.0024(1)$, $g_{\perp}=2.0027(1)$, $D=807(5)$ Гс. Поскольку симметрия и спиновое состояние нового центра аналогично симметрии и спиновому состоянию центра KUL1, было предположено, что новый спектр относится к нейтральному дефекту со структурой атом германия в структуре двойной полувакансии (GeV^0). Новый парамагнитный центр соответствует интенсивной системе 602 нм в спектре люминесценции, что согласуется с опубликованными ранее расчетными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-27-00054.

Влияние водородных связей на рентгеновские $K\alpha_{1,2}$ эмиссионные спектры кислорода в тиакаликс[4]аренах

С. А. Лаврухина

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
x-rayspectroscopy@mail.ru

В настоящее время важной проблемой является влияние водородных связей на электронную структуру различных химических соединений. Водородные связи во многом обуславливают физические свойства воды и многих органических жидкостей. Влияние водородных связей на электронную структуру очень важно для понимания физических и химических свойств многих химических и биологических объектов [1].

В частности, проблема учета водородных связей возникает при изучении электронной структуры каликсаренов и тиакаликсаренов, которые могут находиться в различных конформациях, таких как конус, частичный конус, 1,3-альтернат и 1,2-альтернат. Предполагается, что при переходе каликс[4]арена от конформации конус к конформации альтернат разрываются водородные связи нижнего обода молекул, что оказывает влияние на реакционную способность данных соединений.

Удобным объектом для рассмотрения влияния водородных связей на электронную структуру соединений является вода в различных агрегатных состояниях. Рентгеновская эмиссионная, абсорбционная и фотоэлектронная спектроскопия являются мощным инструментом для изучения электронной структуры различных соединений. При сопоставлении рентгеновских $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектров молекулы воды в газообразном и конденсированном состоянии наблюдается изменение структуры спектров, что может быть обусловлено наличием водородных связей [1-3].

В данной работе проведено рассмотрение влияния водородных связей на электронную структуру тиакаликс[4]аренов и каликс[4]аренов, находящихся в конформации конус (водородные связи нижнего обода) и 1,3-альтернат (разрываются водородные связи) на основе рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектров кислорода. Наличие или отсутствие водородных связей в рассматриваемых молекулах тиакаликсаренах оказывают влияние на характер распределения парциальных атомных плотностей области ВЗМО. Выявлено, что при переходе каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов от конформации 1,3-альтернат к конформации конус, также как и в случае воды, в рентгеновском $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионном спектре наблюдается изменение интенсивности спектра в области сильно связанных ВЗМО.

- [1] J.-H. Guo, Y.Luo, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, C. Sathe, H. Agren, H. Siegbahn, J Nordgern "X-ray Emission Spectroscopy of Hydrogen Bonding and Electronic Structure of Liquid Water", Physical Review Letters, Vol. 89, Num. 13,137402-1-137402-4
- [2] Окотруб А.В., Юматов В.Д., Мазалов Л.Н., Докл. АН СССР, 1984, 275, 1456
- [3] Окотруб А.В., Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., ЖСХ, 1984, том№5, №6.

Синтез и свойства новых материалов с переключаемыми оптическими свойствами на основе нитрозокомплексов рутения

А. А. Михайлов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

Leo397@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к соединениям, обладающим переключаемыми оптическими свойствами, что связано с приложениями по обработке информации, хранению данных и т.д. Подобными свойствами обладают нитрозокомплексы рутения, которые при обратимой изомеризации $\text{Ru-NO} \rightarrow \text{Ru-ON}$ демонстрируют фотохромизм и переключаемые NLO свойства [1]. Нитрозокомплексы рутения под воздействием лазерного излучения способны переходить из основного состояния (GS) в метастабильные (MS1 и MS2). Этот переход обусловлен изомеризацией $\text{Ru-NO} \rightarrow \text{Ru-}\eta^2\text{-NO} \rightarrow \text{RuON}$, который может быть идентифицирован с помощью различных физических методов [2]. Данные комплексы должны удовлетворять ряду критериев, необходимых для работы реального операционного устройства, а именно: конверсия изомеризации должна быть максимальной, а также метастабильные состояния должны иметь температуры распада близкие к комнатным.

Работа посвящена синтезу нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами пиридинового ряда, а также исследованию фотоизомеризации этих комплексов. В ходе работы были синтезированы комплексы вида цис - $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$, $\text{L}=\text{Py}$, $\gamma\text{-Pic}$, $\beta\text{-Pic}$ и Pz [3]. Все комплексы способны переходить в метастабильное состояние под воздействием лазерного облучения с длиной волны 443 нм. С помощью методов ИК – спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа были оценены кинетические параметры превращения $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$ и заселённости Ru-ON (MS1), которые представлены в работе.

[1] J. Akl, C. Billot, P. G. Lacroix et al., *New J. Chem.* **2013**, 37, P. 3518-3527.

[2] P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, *Chem. Rev.* **2002**, 102, P. 861-883.

[3] G.A. Kostinet al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, DOI:10.1002/ejic.201500702.

Исследование влияния термического отжига на состав и структуру пленок h-BN

И. С. Меренков¹, И. А. Зверева², Ю. М. Жуков², В. Ю. Михайловский²

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

²СПбГУ, Санкт-Петербург

Гексагональный нитрид бора (h-BN) является перспективным материалом для использования в микроэлектронике, катализе, оптике и т.д. Структурное сходство h-BN с графеном привлекает внимание исследователей в области синтеза новых наноструктур, аналогичных углеродным, с уникальными функциональными характеристиками. Однако взаимодействие h-BN с O₂ может приводить к окислению нитрида бора с ухудшением его характеристики полному разрушению при T > 900°C. Исследования показали, что нанокристаллические пленочные образцы подвергаются окислению при меньших температурах. Изучение процессов, протекающих в нанокристаллических пленочных образцах при повышении температуры в окислительной газовой среде, является важным шагом на пути определения механизмов деградации функциональных характеристик h-BN.

Целью настоящей работы является определение физико-химических процессов, происходящих в нанокристаллических пленках h-BN, полученных методом PECVD из боразина, в условиях программируемого повышения температуры в определенной газовой среде.

Синтез пленок нитрида бора на подложках Si(100) был осуществлен методом плазмохимического осаждения из газовой фазы из смесей B₃N₃H₆:NH₃ = 1:1 и B₃N₃H₆:He = 1:1. Температура синтеза варьировалась в диапазоне 100-700°C. Отжиг проводился при температуре до 1100°C в газовой атмосфере сухих Ar (не более 0.01% O₂) и воздуха (21% O₂). Пленки были охарактеризованы с использованием следующих методов: эллипсометрии, ИК-спектроскопии, РЭМ, РФЭС, РФА.

С помощью визуального термического анализа было показано, что отжиг изучаемых пленок в атмосфере воздуха приводит к их окислению. Процесс деструкции начинается при 600°C и заканчивается полным разрушением пленки при 800°C.

Пленки h-BN, синтезированные из смеси с аммиаком при 700 и 300°C, состоят из вертикально ориентированных к подложке наностенок. Структура высокотемпературных пленок сохраняется после отжига в атмосфере Ar при 1100°C (скорость нагрева 10 К/мин.).

Исследование поверхности пленок методом РФЭС показало, что они состоят из h-BN с включениями атомов кислорода в графитоподобную структуру пленки. Содержание атомов кислорода в структуре увеличивается с уменьшением температуры синтеза пленок. Отжиг образцов в атмосфере Ar приводит к появлению в спектрах РФЭС компоненты, соответствующей связи В-О. После отжига в воздушной атмосфере пленки полностью окисляются с последующим испарением продуктов реакции. Устойчивость пленок к окислению возрастает с ростом температуры синтеза для пленок, полученных из смеси B₃N₃H₆/NH₃.

В результате выполнения данной работы было установлено, что в пленках h-BN, полученных из смесей B₃N₃H₆:NH₃ = 1:1 и B₃N₃H₆:He = 1:1, при отжиге в атмосферах Ar и воздуха. При 1100°C происходит окисление, путем замещения атомов азота на кислород с последующим образованием оксидов бора и их испарением. В случае отжига в воздушной атмосфере пленки полностью разрушаются.

Определено, что пленки, полученные из смеси B₃N₃H₆+NH₃ при 700°C, устойчивы при термическом отжиге до 1100°C в атмосфере Ar.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 15-33-50680.

**Поиск низколежащих изомеров
в рядах Li_4E_8 (E=P, As, Sb, Bi) и P_2E_3^- (E=N, P, As, Sb, Bi)**

А. С. Низовцев

*ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
anton.nizovtsev@gmail.com*

Методами квантовой химии проведен систематический поиск низколежащих изомеров в рядах Li_4E_8 (E=P, As, Sb, Bi) и P_2E_3^- (E=N, P, As, Sb, Bi).

Обнаружено, что глобальные минимумы на поверхностях потенциальной энергии Li_4E_8 (E=P, As, Sb), а также один из низколежащих изомеров Li_4Bi_8 содержат фрагмент $[\text{E}_8]^{4-}$ со структурой реальгарного типа. Повышенная стабильность этого остова позволяет ожидать его присутствия в более сложных пниктоген-содержащих химических соединениях соответствующей стехиометрии.

Предсказано строение наиболее стабильных анионов состава P_2E_3^- (E=N, P, As, Sb, Bi). Обсуждаются особенности электронной структуры этих соединений.

Комплексы переходных металлов с функционализированными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами

Д. С. Огиенко, Т. С. Сухих

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

d_ogienko@niic.nsc.ru

Халькоген-азотные гетероциклы, в частности, производные 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола привлекают внимание исследователей своими интересными фотофизическими [1] и окислительно-восстановительными свойствами [2], однако химия координационных соединений с этими гетероциклами в качестве лигандов изучена мало. Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств комплексов переходных металлов, лигандами в которых являются следующие халькогенадиазолы: 4-амино-2,1,3-бензотиадиазол ($\text{NH}_2\text{-btd}$) и 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазол ($\text{NH}_2\text{-bsd}$), а также кетоимины на основе $\text{NH}_2\text{-btd}$ (рис. 1).

Было обнаружено, что в реакции $\text{NH}_2\text{-btd}$ с CdCl_2 в зависимости от соотношения исходных реагентов и условий выделения продукта можно получить две кристаллические фазы состава $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$ и фазу $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]_n$. Все полученные фазы имеют строение координационных полимеров. Соединения состава $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$ являются изомерами, отличающимися типом координации $\text{NH}_2\text{-btd}$.

В реакции ZnCl_2 с $\text{NH}_2\text{-bsd}$ был получен молекулярный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]$.

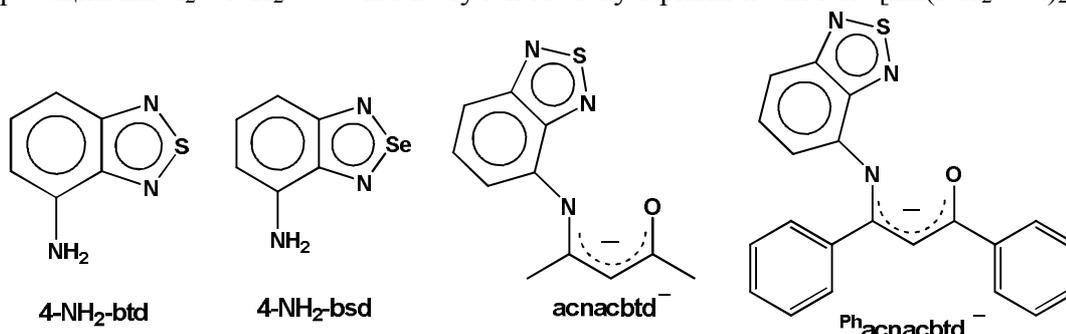


Рис. 1. Органические соединения, используемые в качестве лигандов

В результате реакции $\text{NH}_2\text{-btd}$ с дибензоилметаном был получен новый кетоимин $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtd}$. Были синтезированы комплексы цинка и кобальта с депротонированной формой этого гетероцикла состава $[\text{M}(\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtd})_2]$. В обоих соединениях осуществляется тридентатная координация лиганда.

Для полученных соединений были изучены фотолюминесцентные свойства и проведены электрохимические исследования методом ЦВА.

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

Авторы благодарят научного руководителя д.х.н. С. Н. Конченко.

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

[2] Lonchakov A.V. et. al. // Molecules 2013. №18. P.9850

Идентификация форм связывания ртути в растениях методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС

Т. Е. Романова

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

romanova@niic.nsc.ru

В результате хозяйственной деятельности человека нередко происходит загрязнение окружающей среды. Среди загрязнителей особую опасность представляет ртуть. Высшие растения без особого вреда для себя могут накапливать опасные для животных и человека концентрации ртути. Исследования реакций растений на присутствие ртути в среде выращивания, а также динамики содержания элемента в системе субстрат-растение немногочисленны, что связано с трудностями в постановке опытов и интерпретации результатов.

Цель настоящего исследования – разработка подхода для идентификации форм связывания поллютантов (на примере ртути) в растениях с использованием комплекса аналитических методов, а именно: высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ и элемент-селективным детектированием методом, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Суть применяемого подхода состоит в оптимизации процедуры извлечения из тканей растения соединений ртути с последующим разделением компонентов экстракта, выявлением основных зон локализации ртути методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС (рис. 1), выделении соответствующих фракций с последующей идентификацией биологически активных молекул, участвующих в связывании ртути.

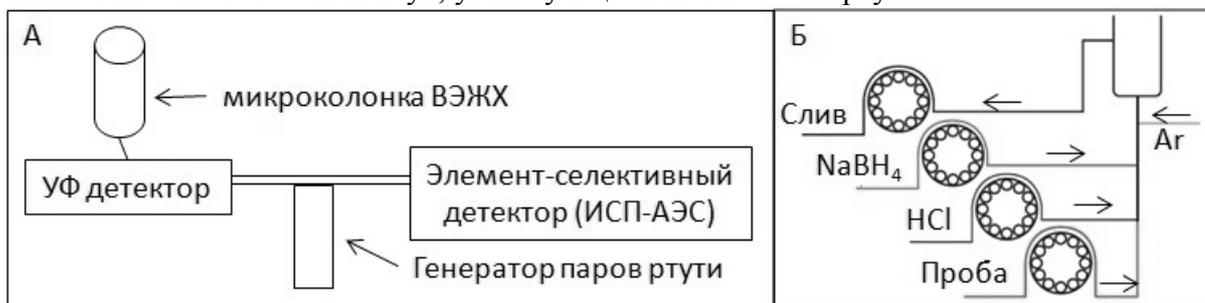


Рис. 1. а) схема разработанной гибридной системы; б) схема узла генерации паров ртути

В рамках настоящей работы модифицирована процедура извлечения из растений соединений, содержащих ртуть. На примере синтезированных модельных соединений ртути с цистеином и глутатионом, которые могут образовываться в растениях, были оптимизированы условия разделения и детектирования методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Разделение осуществляли методом обращенно-фазовой (ОФ) и ион-парной ОФ ВЭЖХ в градиентном режиме элюирования. При идентификации форм ртути для снижения пределов обнаружения применяли метод холодного пара. Показано, что в экстрактах, выделенных из растений гиацинта, ртуть связана преимущественно с полипептидами, характеризующимися высоким содержанием цистеина ($Cys:Hg=30:1$). Предложенный подход позволяет получить информацию о вещественном составе соединений металлов, образующихся в растениях в процессе жизнедеятельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-16-30003).

Автор благодарит научного руководителя д.х.н., с.н.с. ИНХ СО РАН О. В. Шуваеву.

Синтез пористых координационных полимеров с использованием карбоксилатных гетерометаллических комплексов

А. А. Сапьяник¹, М. А. Кискин², Д. Г. Самсоненко¹, Д. Н. Дыбцев¹, В. П. Федин¹

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

²ИОНХ РАН, Ленинский просп. 31, Москва 119991

sapianik@niic.nsc.ru

Интерес к металл-органическим координационным полимерам вызван практически неограниченными возможностями их структурного дизайна и функциональных свойств. Большинство пористых каркасов построены на основе полиядерных строительных блоков, получающихся самосборкой во время синтеза соединения из простых солей. В данной работе была реализована концепция пошагового получения координационных полимеров на основе уже готовых полиядерных гетерометаллических комплексов, что позволяет более рационально осуществлять дизайн соединений с требуемым строением. Ранее в ИОНХ РАН были синтезированы полиядерные пивалатные комплексы различной структуры. Используя их в качестве синтонов, мы получили ряд новых каркасных координационных полимеров на основе карбоксилатных фрагментов $\{Zn_2Li_2(COO)_6\}$, $\{Co_2Li_2(COO)_6\}$, $\{CoGd(COO)_5\}$. Для полученных продуктов были определены их сорбционные свойства, изучена динамика каркаса и записаны спектры люминесценции. Было определено, что пористые каркасы $[Li_2Zn_2(bpdc)_3(dabco)]$ и $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)]$ проявляют выраженную зависимость люминесцентных свойств от природы молекул гостей (рис. 1). В частности, при включении нитробензола в эти структуры наблюдается полное гашение люминесценции, что может быть использовано для создания сенсорных устройств.

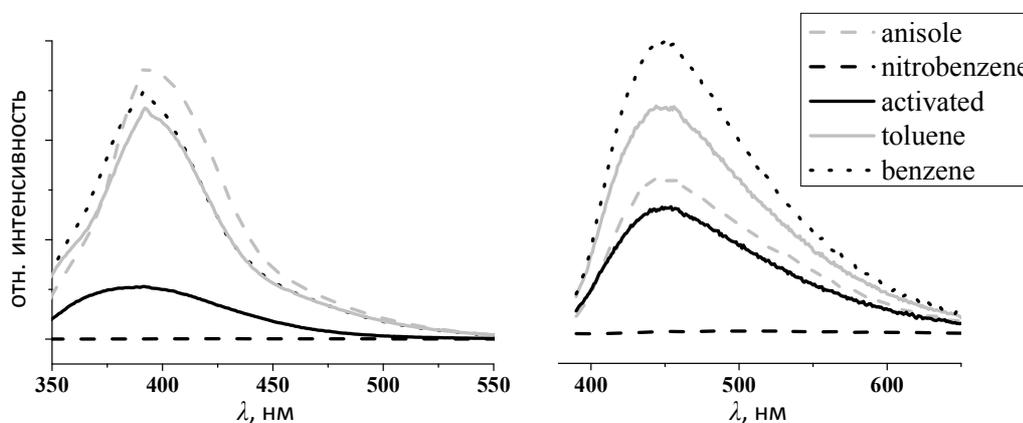


Рис. 1. Спектры люминесценции пористых соединений $[Li_2Zn_2(bpdc)_3(dabco)]$ (слева) и $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)]$ (справа) с различными гостями.

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

Атомно-слоевое осаждение тонких пленок HfO_2 из тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата) гафния

П. И. Скрыбин^{1,2} М. И. Лебедева³

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

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

³НГТУ, пр-т К. Маркса 20, Новосибирск 630073

ivanovich1401@gmail.com

HfO_2 нашел свое применение в микроэлектронике, солнечной энергетике и др., поскольку термодинамически стабилен в контакте с кремнием, обладает высокими значениями диэлектрической проницаемости ($k > 16$, $k \equiv \epsilon$) и ширины запрещенной зоны ($E_g > 5$ эВ). В работе предложена новая комбинация предшественников для получения пленок HfO_2 методом атомно-слоевого осаждения (АСО) – одного из самых актуальных и быстро развивающихся методов получения тонких пленок. Метод основан на проведении многократных самолимитирующих реакций «газ-твердое».

Для осаждения пленок диоксида гафния использовалась установка Picosun R-200 Advanced, в качестве предшественников впервые использовались комбинация предшественников: летучий тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) гафния $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и молекулярный кислород O_2 . Получены фундаментальные зависимости прироста толщины за 1 реакционный цикл (РЗЦ) в диапазоне 420-500°C для $\text{Hf}(\text{thd})_4$ в комбинации с O_2 и в отсутствие со-реагента (рис.1). Показано, что при температурах $T_{\text{реак}} \leq 460^\circ\text{C}$ можно ожидать рост пленок на основе самолимитирующих гетерогенных реакций с минимальным бесконтрольным термораспадом предшественника. При температуре $T_{\text{реак}} = 460^\circ\text{C}$ обнаружена слабая зависимость величины РЗЦ от дозы $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и способов ее увеличения, что указывает на самолимитирующий характер поверхностных реакций.

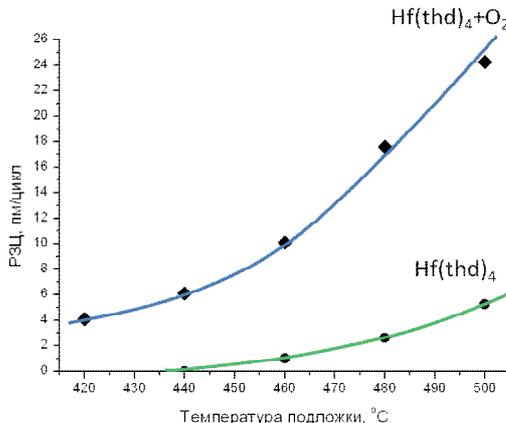


Рис. 1. Зависимость прироста толщины за цикл от температуры осаждения пленок HfO_2

Проведено систематическое исследование распределения толщины по площади реактора от условий процесса. Величина среднего квадратичного отклонения уменьшается со снижением температуры процесса до значений 4-5%.

Состав и структура пленок изучались с применением комплекса методов: эллипсометрия, РФЭС, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия. Показано, что пленки имеют поликристаллическую структуру. Гафний находится в состоянии Hf^{4+} . Концентрация углерода после удаления поверхностных загрязнений составляет 1-2 ат. %.

Авторы благодарят научного руководителя к. х. н. М. С. Лебедева.

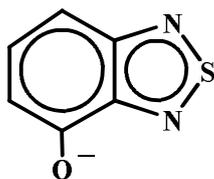
Комплексы лантаноидов с дибензоилметанатом и 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолатом

Т. С. Сухих

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

В последние годы активно изучается химия комплексов лантаноидов, интерес к которым обусловлен в первую очередь их магнитными и люминесцентными свойствами. Большое внимание уделяется соединениям с производными β -дикетонатов. Известен ряд моно-, четырех-, пятиядерных и полимерных комплексов с β -дикетонатом – дибензоилметанатом, которые проявляют свойства мономолекулярных магнетиков (Dy), а также люминесценцию в видимой (Sm, Eu) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра. Несмотря на их перспективность, не были детально изучены условия образования комплексов различной нуклеарности. В данной работе заполнен ряд пробелов в химии этих комплексов: определены факторы, влияющие на состав и строение при синтезе известных соединений, а также получены новые комплексы, в частности, двух- и трехядерные.

Было показано, что дибензоилметанатные комплексы могут выступать в качестве реагентов для получения гетеролигандных соединений, например, с 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолом (OH-btd) в качестве второго лиганда. Так, был получен ряд комплексов $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ и $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ ($Ln = Sm, Eu, Dy, Er, Yb$; dbm = дибензоилметанат) с одинаковым ядром $\{Ln_4(OH)_2\}$ и различным соотношением $dbm^-/O-btd^-$; на примере комплексов Er были установлены условия их образования (рис. 1). Было показано, что лиганд $O-btd^-$ не проявляет эффекта антенны в случае комплексов лантаноидов, люминесцирующих в видимой области (Sm, Eu). Для соединений лантаноидов, проявляющих люминесценцию в инфракрасной области (Er, Yb), напротив, эффект антенны проявляется. Более того, интенсивность люминесценции этих комплексов значительно выше, чем для соединений, содержащих только дибензоилметанат, что свидетельствует о более эффективном переносе заряда с энергетического уровня $O-btd^-$ на уровни ионов Er и Yb по сравнению с dbm^- .



O-btd⁻

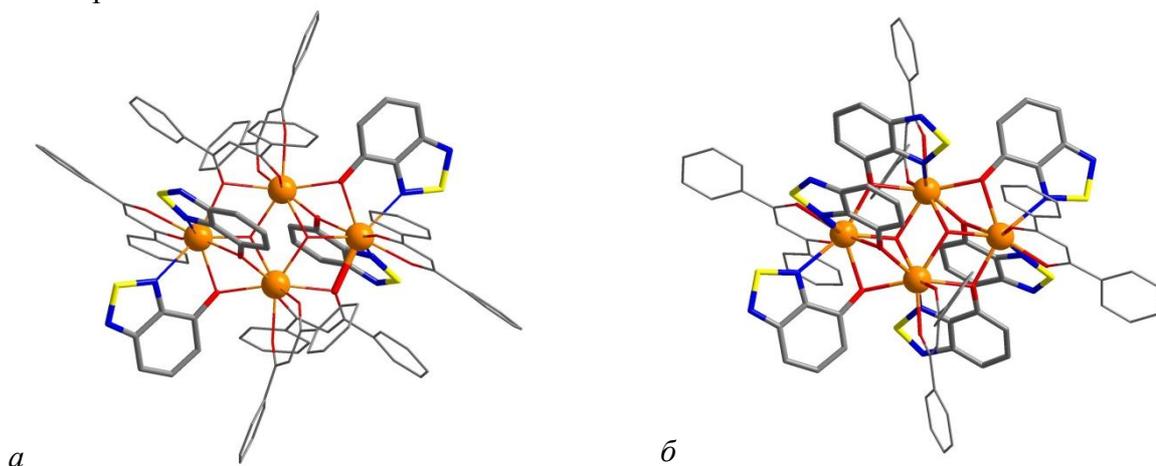


Рис. 1. Строение комплексов $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (а) и $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (б)

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

СОДЕРЖАНИЕ

В.В. Бакакин, С.В. Борисов Георгий Борисович Бокий	3
Программа	7
Тезисы докладов	10
С. А. Адонин, И. Д. Горюх Полиядерные галогенидные и полигалогенидные комплексы висмута: новые соединения и новые свойства	11
А. Ю. Андреева, Т. С. Сухих Магнитные свойства и электронное строение комплексов с редкоземельными металлами по данным магнетохимии и рентгеновской электронной спектроскопии	13
М. О. Барсукова, К. А. Коваленко, Д. Г. Самсоненко, Д. Н. Дыбцев Пористые координационные полимеры на основе Mn(II) и Mg(II)	14
А.С. Берёзин, В.А. Надолинный, Л.Г. Лавренова Исследование влияния давления на магнитные свойства комплексного соединения хлорида никеля с 3-амино-4-этоксикарбонилпиразолом	15
А. И. Дорогина Анализ объектов животного происхождения методом ИСП-АЭС	16
А. А. Жданов Изучение смеси полиоксометаллатов в растворах методами ВЭЖХ и капиллярного электрофореза	17
А. А. Иванов На пути к новым рентгеноконтрастным препаратам на основе октаэдрических кластерных комплексов	18
М. Н. Козлова, Е. Д. Грайфер Наночастицы благородных металлов на низкоразмерных неорганических матрицах	19
А.Ю. Комаровских, В.А. Надолинный, Ю.Н. Пальянов, М.И. Рахманова Исследование кремний, германийсодержащих дефектов в алмазе как перспективных оптически активных центров	20
С. А. Лаврухина Влияние водородных связей на рентгеновские $K\alpha_{1,2}$ эмиссионные спектры кислорода в тиакаликс[4]аренах	21
А. А. Михайлов Синтез и свойства новых материалов с переключаемыми оптическими свойствами на основе нитрозокомплексов рутения	22
И.С. Меренков, И.А. Зверева, Ю.М. Жуков, В.Ю. Михайловский Исследование влияния термического отжига на состав и структуру пленок h-BN	23
А. С. Низовцев Поиск низколежащих изомеров в рядах Li_4E_8 (E: P, As, Sb, Bi) и $P_2E_3^-$ (E: N, P, As, Sb, Bi)	24

Д. С. Огиенко, Т. С. Сухих	25
Комплексы переходных металлов с функционализированными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами	
Т. Е. Романова	26
Идентификация форм связывания ртути в растениях методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС	
<u>А.А. Сапьяник</u>, М.А. Кискин, Д.Г. Самсоненко, Д.Н. Дыбцев, В.П. Федин	27
Синтез пористых координационных полимеров с использованием карбоксилатных гетерометаллических комплексов	
П. И. Скрябин, М. И. Лебедева	28
Атомно-слоевое осаждение тонких пленок HfO_2 из тетракис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата) гафния	
Т. С. Сухих	29
Комплексы лантаноидов с дибензоилметанатом и 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолатом	
Содержание	30