



N* Новосибирский
государственный
университет
*НАСТОЯЩАЯ НАУКА

5100

**ИСОФМ
2017
21-26 МАЯ**

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**ИНХ СО РАН • НГУ
Новосибирск, 21-26 мая 2017**

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

**IV Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2017**

21–26 мая 2017 года

Новосибирский государственный университет, Академгородок

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2017

Программа и тезисы докладов IV Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)» / Ответственный за выпуск к. х. н. Д. Б. Кальный. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017, 122 с.

Сборник содержит тезисы докладов молодых учёных и приглашённых лекционных докладчиков, представленных на IV Школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2017), организованной совместно ИНХ СО РАН и НГУ (21–26 мая 2017 г., проходящей в новом корпусе НГУ, ул. Пирогова, 1).

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

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Организационный комитет

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

Заместители
председателя: д. х. н., проф. С. В. Коренев, зам. директора ИНХ СО РАН
д. х. н., проф. В. А. Резников, декан ФЕН НГУ

Учёный секретарь: к. х. н. Е. В. Лидер, ИНХ СО РАН

Члены оргкомитета: (ИНХ СО РАН)	к. х. н. П. А. Абрамов	к. х. н. К. А. Коваленко
	к. х. н. С. А. Адонин	к. х. н. В. С. Коренев
	к. ф.-м. н. О.В. Антонова	к. х. н. В. О. Коротеев
	к. х. н. М. А. Афонин	к. х. н. Ю. А. Ларичева
	к. х. н. Е. С. Викулова	к. х. н. Н. А. Пушкаревский
	к. х. н. К. А. Виноградова	асп. И.С. Меренков
	к. х. н. Д. Б. Кальный	

Уважаемые коллеги!

Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы» проводится уже в четвёртый раз. Первая школа-конференция с таким названием прошла летом 2010 года в ИНХ СО РАН и была посвящена памяти профессора Юрия Алексеевича Дядина. Нынешняя школа-конференция ICFM-2017 посвящается 60-летию не отдельного человека, а целого института – нашего любимого Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

Провести школу-конференцию в этом году стало возможным благодаря сплочённой команде оргкомитета и финансовой поддержке Новосибирского государственного университета по программе САЕ «Низкоразмерные гибридные материалы», которая реализуется в рамках Проекта 5-100. Отдельную благодарность за финансовую поддержку школы-конференции выражаем нашим спонсорам.

N* Новосибирский
государственный
университет
***НАСТОЯЩАЯ НАУКА**



ИНХ СО РАН



ДИА•М
современная лаборатория

Новосибирский государственный университет всегда был тесно связан с институтами СО РАН. Сейчас эта связь помогает НГУ успешно соревноваться за первые места в российских и за очень достойные места в международных рейтингах ВУЗов.

НГУ участвует в программе Топ-100, стратегической целью которой является повышение международной конкурентоспособности НГУ, а также его становление в качестве ведущего центра, готовящего высококвалифицированных специалистов, следствием чего будет вхождение в список 100 лучших университетов мира по версии рейтинга QS.

ИНХ СО РАН хорошо известен на мировом уровне. Обширные международные связи и тесное сотрудничество с научными группами очень приветствуются и играют важную роль в научной деятельности института.

В этом году наш институт отмечает своё 60-летие. Поздравляем его и желаем и дальше успешно развиваться, быть на пике передовых научных исследований, делать новые важные открытия и находить новые научные связи, которые позволят эффективнее работать на благо отечественной и мировой науки.

С 1988 года компания «Диаэм» поставляет лабораторное оборудование, лабораторные приборы, расходные материалы и реактивы российских и зарубежных производителей для биологических, химических, медицинских лабораторий, лабораторий контроля качества пищевых, химических, биотехнологических производств и государственных контрольных служб.



В настоящее время научно-производственная фирма «СИМЕКС» занимает лидирующую позицию на отечественном рынке аналитического оборудования для ИК фурье-спектроскопии. «СИМЕКС» работает в тесном сотрудничестве с Институтом физики полупроводников СО РАН и другими научными институтами РАН.



Компания "Химмед" успешно работает более 25 лет, являясь крупнейшим на российском рынке поставщиком химических реактивов, лабораторного, аналитического и биохимического оборудования для оснащения лабораторий различного профиля. Компания «Химмед» предоставляет также полный спектр услуг по проектированию лабораторий различного профиля, обеспечивая выполнение требований для помещений согласно ГОСТ.



Как перспективная компания, «ЛОИП» не стоит на месте, регулярно обновляя оборудование, модернизируя сервис и производство, открывая сопутствующие направления и расширяя горизонты рынка лабораторного оборудования в целом. Сегодня АО "ЛОИП" является одной из самых современных производственных компаний, производящих лабораторную продукцию в России.

Мы надеемся, что наша школа-конференция поможет вам найти новые контакты, будет способствовать развитию существующих научных проектов и появлению новых интересных работ благодаря сотрудничеству учёных из разных научных центров.

*От имени оргкомитета,
Лидер Елизавета,
учёный секретарь*

Все заседания будут проходить в Блоке №3 Нового корпуса НГУ (адрес: улица Пирогова, 1)

21 мая воскресенье	Время (пн)	22 мая понедельник, ауд. 3307	Время (вт - чт)	23 мая вторник, ауд. 4316	24 мая среда, ауд. 4316	25 мая четверг, ауд. 3307	Время (пт)	26 мая пятница, ауд. 4316	
Заезд участников	9.00-10.00	Регистрация							
	10.00-10.20	Открытие	10.00-10.40	Горбунова Ю.Г.	Мостович Е.А.	Хрусталёв В.Н.	10.00-10.40	Брыляков К.П.	
	10.20-11.00	Ремпель А.А.	10.40-11.20	Карасик А.А.	Грицан Н.П.	Оганов А.Р.	10.40-10.50	Маликова Т.В.	
	11.00-11.40	Пфитцнер А.	11.20-11.40	Комаровских	Семитут Е.Ю.	Сафонов А.И.	10.50-11.00	Меркулова И.Е.	
	11.40-12.00	Кофе-брейк					11.00-11.10	Мухачева А.А.	
	12.00-12.20	Абрамов П.А.	12.00-12.40	Конченко С.Н.	Приходченко П.В.	Перекалин Д.С.	11.10-11.20	Несов С.Н.	
	12.20-12.40	Васильченко Д.Б.					11.20-11.30	Петрушина М.Ю.	
	12.40-13.00	Сагидуллин А.К.	12.40-13.00	Коренев В.С.	Поповецкий П.С.	Виноградова К.А.	11.30-11.40	Еремина Ю.А.	
Обед	13.00-14.30	Обед					11.40-12.00	Кофе-брейк	
Экскурсии	14.30-15.10	Лысенко К.А.	14.30-15.10	Флоке С.	Коптюг И.В.	Оганов А.Р.	12.00-12.10	Порываев А.С.	
	15.10-15.50	Дыбцев Д.Н.	15.10-15.30	Медведев А.Г.	Поляков М.С.		12.10-12.20	Самусь М.А.	
			15.30-15.50	Махия А.Н.	Шаяпов В.Р.	Кофе-брейк	12.20-12.30	Ракина А.А.	
	15.50-16.10	Стопорев А.С.	15.50-16.00	Воротников Ю.А.	Филиппова А.А.	Мастер-класс Оганов А.Р. / Круглов И.А.	12.30-12.40	Свеженцева Е.В.	
			16.00-16.10	Лундовская О.В.	Воротникова Н.А.		12.40-12.50	Шаталина Е.Е.	
	16.10-16.30	Кофе-брейк					12.50-13.00	Иванова А.Д.	
	16.30-16.40	Сапьяник А.А.	16.30-16.40	Гришанов Д.	Клямер Д.Д.		13.00-13.10	Шмелев М.А.	
	16.40-17.00	Химмед Сибирь	16.40-16.50	Дюкова И.И.	Козлова М.Н.		13.10-13.20	Тимин А.С.	
			16.50-17.00	Евтушок Д.В.	Конохова А.Ю.		13.20-13.30	Трифонов В.А.	
	17.00-17.10	Аникина Е.В.	17.00-17.10	Петунин А.А.	Корусенко П.М.		13.30	Закрытие	
	17.10-17.20	Антонова О.В.	17.10-17.20	Ермолаев А.В.	Круглов И.А.		Отъезд участников конференции		
	17.20-17.30	Барсукова М.О.	17.20-17.30	Иванов А.А.	Кузнецов В.А.				
	17.30-17.40	Шмакова А.А.	17.30-17.40	Кираев С.Р.	Кузьмин И.А.				
	17.40-17.50	Берёзин А.С.	17.40-17.50	Лазарева Е.П.	Лаврухина С.А.				
17.50-18.00	Шореткая Ю.В.	17.50-18.00	Лебедева М.И.	Логвинова А.В.					
19.00-22.00	Фуршет	18.00-18.10	Ян К.Ю.	Веселова С.В.					
		18.10-18.20	Япрынцев А.В.	Андреева А.Ю.					
		18.20-18.30							
		18.30-20.00	Стендовая сессия						

Программа школы-конференции

21.05.2017, Воскресенье

Заезд участников

22.05.2017, Понедельник

- Сессия 1** **Председатель: чл.-к. РАН Федин В.П.**
10:00 – 10:20 *Открытие конференции*
10:20 – 11:00 **Ремпель А.А.** (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург)
Нестехиометрические соединения переходных металлов и функциональные материалы на их основе
11:00 – 11:40 **Пфитцнер А.** (University of Regensburg, Germany)
Solid electrolytes – a contribution to all-solid-state batteries
11:40 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА
- Сессия 2** **Председатель: чл.-к. РАН Ремпель А.А.**
12:00 – 12:20 **Абрамов П.А.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Особенности химии гомо и гетерополиоксониобатов и танталатов
12:20 – 12:40 **Васильченко Д.Б.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Гидроксокомплексы родия, платины и палладия
12:40 – 13:00 **Сагидуллин А.К.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из разбавленных водных растворов
13:00 – 14:30 – ОБЕД
- Сессия 3** **Председатель: к.х.н. Мостович Е.А.**
14:30 – 15:10 **Лысенко К.А.** (ИНЭОС РАН, Москва)
Энергетическая кристаллохимия для поиска корреляций структура-свойство
15:10 – 15:50 **Дыбцев Д.Н.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Пористые координационные полимеры для технологий защиты окружающей среды
15:50 – 16:10 **Стопорев А.С.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Влияние продуктов нефтепереработки и других вспомогательных веществ на разложение гидрата метана
16:10 – 16:30 – КОФЕ-ПАУЗА
- Сессия 4** **Председатель: д.х.н. Дыбцев Д.Н.**
16:30 – 16:40 **Сапьяник А.А.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Рациональный синтез и исследование металл-органических координационных полимеров на основе предсинтезированных карбоксилатных комплексов

- 16:40–17:00** *Химмед Сибирь*
- 17:00–17:10** *Аникина Е.В.* (ЮУрГУ, Челябинск)
First principles investigation of molecular hydrogen physisorption on clear and Li-doped carbon nanotubes
- 17:10–17:20** *Антонова О.В.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез и изучение оптических свойств комплексов Zn и Cd с производными ацетиламинометилпиридина
- 17:20–17:30** *Барсукова М.О.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Микропористые металл-органические координационные полимеры на основе пиридин- и пиазиндикарбоксилатных лигандов
- 17:30–17:40** *Шмакова А.А.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Новые способы получения полиоксометаллатов на основе вольфрама и ниобия
- 17:40–17:50** *Берёзин А.С.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Исследование оптических и магнитных свойств галогенидов Mn(II) с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином
- 17:50–18:00** *Шорсткая Ю.В.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез сплавов Ni_{1-x}M_x (M=Pd, Pt, Mo) как катализаторов процесса эффективной утилизации хлоруглеродородов

23.05.2017, Вторник

Сессия 5 **Председатель: д.х.н. Конченко С.Н.**

- 10:00 – 10:40** *Горбунова Ю.Г.* (ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, Москва)
Дизайн полифункциональных фотоактивных материалов на основе комплексов металлов с макроциклическими соединениями
- 10:40 – 11:20** *Карасик А.А.* (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)
Гетероциклические фосфины – новое поколение «умных» лигандов в химии переходных металлов
- 11:20 – 11:40** *Комаровских А.Ю.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Исследование структуры и электронного состояния германий-вакансионного дефекта в алмазе

11:40 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА

Сессия 6 **Председатель: чл.-к. РАН Горбунова Ю.Г.**

- 12:00 – 12:40** *Конченко С.Н.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Полипниктидные и полихалькогенидные комплексы лантаноидов
- 12:40 – 13:00** *Корнев В.С.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Изучение ступенчатого замещения лигандов в полости кеплерат-анионов

13:00 – 14:30 – ОБЕД

Сессия 7 **Председатель: д.х.н. Соколов М.Н.**

- 14:30 – 15:10** *Floquet S.* (Institut Lavoisier de Versailles, Versailles, France)
[Mo₂O₂S₂]²⁺ – based supramolecular chemistry : from synthesis to applications

- 15:10 – 15:30** *Медведев А.Г.* (ИОНХ РАН, Москва)
Созревание частиц на основе диоксида олова, индуцированное пероксидом водорода, и их применение в газовых сенсорах
- 15:30 – 15:50** *Махиня А.Н.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез и термическое разложение новых фторсодержащих соединений *транс*-[Ru(NO)Py₄(X)]F₂ (где X = OH или F)
- 15:50 – 16:00** *Воротников Ю.А.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Высоколюминесцентные кластерные комплексы молибдена с ароматическими сульфонатными лигандами и материалы на их основе
- 16:00 – 16:10** *Лундовская О.В.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой
- 16:10 – 16:30 – КОФЕ-ПАУЗА**
- Сессия 8** **Председатель: к.х.н. Коренев В.С.**
- 16:30–16:40** *Гришанов Д.А.* (ИОНХ РАН, Москва)
Композит на основе теллурида олова и восстановленного оксида графена: синтез, морфология и электрохимические свойства в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов
- 16:40–16:50** *Дюкова И.И.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез, строение и исследование биологической активности и магнитных свойств координационных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолами
- 16:50–17:00** *Евтушок Д.В.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Исследование рентген- и фотолюминесценции октаэдрических кластерных комплексов вольфрама
- 17:00–17:10** *Петунин А.А.* (НГУ, ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Новые смешаннолигандные октаэдрические кластерные комплексы молибдена с лабильными органическими лигандами
- 17:10–17:20** *Ермолаев А.В.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Получение координационных полимеров на основе октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения и соединений меди(I)
- 17:20–17:30** *Иванов А.А.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Взаимодействие октаэдрических кластерных комплексов рения с расплавами органических лигандов
- 17:30–17:40** *Кираев С.Р.* (ИОНХ РАН, Москва)
Полиядерные цинк-лантанидные комплексы с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными гетероциклическими лигандами: синтез, структура и люминесцентные свойства
- 17:40–17:50** *Лазарева Е.П.* (МГУ, Москва)
Рост доменов олова на квазидвумерных нанокристаллах халькогенидов кадмия

- 17:50–18:00** *Лебедева М.И.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Атомно-слоевое осаждение тонких плёнок $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ без промежуточного гидроксирования поверхности и их оптические свойства
- 18:00 – 18:10** *Ян К.Ю.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Потенциометрическое определение иридия 3+ и 4+ в товарном реактиве IrCl_4 КЗЦМ
- 18:10 – 18:20** *Япрынцев А.Д.* (ИОНХ РАН, Москва)
Химически-модифицированные слоистые гидроксиды редкоземельных элементов
- 18:30–20:00** *Стендовая сессия*
1. Виноградова К.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Фазовые превращения и морфология частиц одноядерного комплекса железа(II), обладающего спиновым переходом
 2. Головченко К.К. (ОмГУ, Омск)
Адсорбция аминокислот на поверхности гидроксилапатита при варьировании рН раствора
 3. Гущина И.И. (МГУ, Москва)
Влияние условий получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$
 4. Далматова С.А. (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Исследование соединений молибдена методами высокоэнергетической спектроскопии
 5. Ёров Х.Э. (МГУ, Москва)
Синтез аэрогелей SiO_2 в до- и сверхкритических условиях
 6. Зарубина К.Е. (ИГМ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Экспериментальное исследование процессов кристаллизации $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ из раствора в расплаве
 7. Коваленко Е.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Супрамолекулярная химия комплексов висмута с кукурбитурилом
 8. Кочеткова А.С. (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
Влияние эксплуатационных условий на морфологию титаноксидных нанопокровов на поверхности стеклянных баллонов рентгеновских трубок
 9. Купряков А.С. (ИХКГ СО РАН, Новосибирск)
Фотофизические процессы для комплексов Eu^{3+} с хиральным лигандом, содержащим фрагменты 1,10-фенантролина и (–)-ментола
 10. Латыпова А.Р. (ИГХТУ, Иваново)
Синтез, активность энергетическое состояние поверхности палладиевого катализатора на кремнеземе, модифицированном аминогруппами

11. Матвеевская В.В. (ТПУ, Томск, ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Полиядерный комплекс цинка с бензотриазолом: синтез, особенности строения и люминесцентные свойства
12. Миронова А.Д. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Координация тиолатных и изонитрильных лигандов к октаэдрическим кластерам молибдена, вольфрама и рения
13. Пронин А.С. (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Новые подходы к синтезу халькогенидных кластерных комплексов рения
14. Ларичева Ю.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Кластеры $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$) с лигандами на основе бипиридина – потенциальные контрастирующие агенты
15. Khan I.S. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Synthesis and crystal structures of the inclusion compounds of a porous metal-organic polymers with photoactive molecules
16. Цыганова А.А. (ОмГУ, Омск)
Влияние органических добавок на кристаллизацию фосфатов кальция
17. Чеплакова А.М. (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез и кристаллическая структура координационных полимеров на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот
18. Черноусова И.И. (ОмГУ, Омск)
Кристаллизация одноводного оксалата кальция в прототипах биологических сред
19. Чиркова В.С. (ОмГУ, Омск)
Синтез фосфатов кальция в присутствии кремнийсодержащих добавок
20. Шмелев Н.Ю. (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Исследование хемилабильного поведения некоторых фосфинотиоэфиров, координированных к треугольным кластерам $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$)
21. Федоренко А.Д. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры комплексов пивалата марганца $[Mn_6(O)_2Piv_{10}(THF)_4]$
22. Пузикова Д.С. (Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского)
Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок CdSe
23. Суляева В.С. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
CVD синтез и свойства тонких пленок ZrB_2 и многослойных структур ZrB_2/BC_xN_y
24. Фоменко Я.С. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Оксо-комплексы ванадия, содержащие хиральные производные дигидрофенантролина и диазофлуорена

25. Григорьева В.Д. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Разработка методики выращивания кристаллов Li_2MoO_4
низкоградиентным методом Чохральского

24.05.2017, Среда

Сессия 9 Председатель: д.х.н. Коренев С.В.

10:00 – 10:40 Мостович Е.А. (НГУ, НИОХ СО РАН, Новосибирск)
Conjugated rigid small molecules for organic optoelectronics

10:40 – 11:20 Грицан Н.П. (ИХКГ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Квантовая химия как инструмент исследований в неорганической химии и науках о материалах

11:20 – 11:40 Семитут Е.Ю. (ТПУ, Томск, ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Координационные полимеры цинка с бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканами

11:40 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА

Сессия 10 Председатель: д.х.н. Грицан Н.П.

12:00 – 12:40 Приходченко П.В. (ИОНХ РАН, Москва)
Пероксокомплексы р-элементов. Синтез, строение и применение для получения функциональных материалов

12:40 – 13:00 Поповецкий П.С. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Концентрированные органополиметаллов и перспективы их использования в качестве чернил для печатной электроники

13:00 – 14:30 – ОБЕД

Сессия 11 Председатель: д.х.н. Приходченко П.В.

14:30 – 15:10 Коптюг И.В. (МТЦ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Гетерогенные катализаторы гидрирования для усиления сигнала в ЯМР

15:10 – 15:30 Поляков М.С. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Гибридные и композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов: синтез, структурные особенности, сенсорные свойства

15:30 – 15:50 Шаянов В.Р. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Плотность тонких пленок карбонитрида бора, полученных методом LPCVD

15:50 – 16:00 Филиппова А.А. (ИГХТУ, Иваново)
Синтез и исследование спектральных свойств новых сульфопроизводных фталоцианината кобальта

16:00 – 16:10 Воротникова Н.А. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Кислород-чувствительные материалы на основе органических полимеров и люминесцентных кластерных комплексов молибдена

16:10 – 16:30 – КОФЕ-ПАУЗА

- Сессия 12** **Председатель: к.х.н. Ларичева Ю.А.**
- 16:30 – 16:40** **Клямер Д.Д.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Структурные особенности пленок незамещенного и фторзамещенных фталоцианинов цинка, изучение их сенсорных свойств
- 16:40–16:50** **Козлова М.Н.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Квазиодномерные халькогениды переходных металлов в наноструктурированном состоянии
- 16:50–17:00** **Конохова А.Ю.** (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез халькогенидных комплексов V, Ni и исследование их реакций с лантаноценами
- 17:00–17:10** **Корусенко П.М.** (ОНЦ СО РАН, Омск)
Изменение химического состояния и концентрации железа в азотсодержащих углеродных нанотрубках вследствие воздействия импульсного ионного пучка
- 17:10–17:20** **Круглов И.А.** (ВНИИА, Москва, МФТИ ГУ, Долгопрудный)
Потенциал межатомного взаимодействия основанный на алгоритмах машинного обучения
- 17:20–17:30** **Кузнецов В.А.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Электрофизические свойства композитных плёнок на основе малослойного графена в полимерной матрице
- 17:30–17:40** **Кузьмин И.А.** (ИГХТУ, Иваново)
Физико-химические свойства гибридных материалов, содержащих фталоцианинаты кобальта
- 17:40–17:50** **Лаврухина С.А.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
РЭС, РФЭС и квантово-химическое изучение электронного строения каликс- и тиакаликсаренфосфиноксидов
- 17:50–18:00** **Логвинова А.В.** (БИП СО РАН, Улан – Удэ)
Новые тройные молибдаты $K_5RZr(MoO_4)_6$ (R = Cr, Fe, In, Sc)
- 18:00–18:10** **Веселова С.В.** (МГУ, Москва)
Синтез, структура и магнитные свойства гидридов и нитридов на основе сплавов Sm-R-Fe-V, где R = Ho, Er
- 18:10–18:20** **Андреева А.Ю.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Исследование магнитных свойств и электронного строения комплексов с РЗМ по данным магнетохимии и рентгеноэлектронной спектроскопии

25.05.2017, Четверг

- Сессия 13** **Председатель: д.х.н. Перекалин Д.С.**
- 10:00 – 10:40** **Хрусталева В.Н.** (РУДН, Москва)
Развитие и применение физических методов анализа строения вещества в современных исследованиях

- 10:40 – 11:20** **Оганов А.Р.** (СколТех, Москва)
Компьютерный дизайн новых материалов: новые методы и результаты
- 11:20 – 11:40** **Сафонов А.И.** (ИТ СО РАН, Новосибирск)
Осаждение фторполимерных покрытий с регулируемыми гидрофобными свойствами методом HWCVD
- 11:40 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА**
- Сессия 14** **Председатель: д.х.н. Хрусталева В.Н.**
- 12:00 – 12:40** **Перекалин Д.С.** (ИНЭОС РАН, Москва)
Циклобутандиеновые комплексы платиновых металлов
- 12:40 – 13:00** **Виноградова К.А.** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез и строение комплексов меди(I) и серебра(I) с производными пиримидина. Термохромизм люминесценции
- 13:00 – 14:30 – ОБЕД**
- Мастер-класс**
- 14:30 – 15:30** **А.Р. Оганов**
Эволюционное предсказание кристаллической структуры и программа USPEX
- 15:30 – 15:50 – КОФЕ-ПАУЗА**
- 15:50 – 18:30** **И.А. Круглов и А.Р. Оганов**
Установка программы USPEX и первые шаги. Предсказание стабильной кристаллической структуры

26.05.2017, Пятница

- Сессия 15** **Председатель: к.х.н. Виноградова К.А.**
- 10:00 – 10:40** **Брыляков К.П.** (ИК СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Биомиметические катализаторы на основе аминопиридиновых комплексов марганца: каталитическая активность и механизм реакций C=C и C–N окисления
- 10:40 – 10:50** **Маликова Т.В.** (ОмГУ, Омск)
Кристаллизация фосфатов кальция в присутствии хитозана
- 10:50 – 11:00** **Меркулова И.Е.** (ИТ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Использование различных методов по измерению концентрации кислорода в пленках α -SiO_x:H
- 11:00 – 11:10** **Мухачева А.А.** (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез и функционализация полиоксокомплексов, содержащих рутений и осмий
- 11:10 – 11:20** **Несов С.Н.** (ОНЦ СО РАН, Омск)
Формирование композитов на основе МУНТ и оксида олова с использованием ионного облучения в качестве метода предварительной функционализации

- 11:20 – 11:30** *Петрушина М.Ю.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Гидротермальный синтез и изучение свойств системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)
- 11:30 – 11:40** *Еремина Ю.А.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез, структура и цитотоксическая активность разнолигандных комплексов Cu(II) с азотсодержащими гетероциклами
- 11:40 – 12:00 – КОФЕ-ПАУЗА**
- Сессия 16** **Председатель: к.х.н. Абрамов П.А.**
- 12:00 – 12:10** *Порываев А.С.* (МТЦ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Исследование взаимодействия между адсорбированным газом и металл-органическим каркасом методом ЭПР спектроскопии
- 12:10 – 12:20** *Самусь М.А.* (ДВФУ, о. Русский, Владивосток)
Создание функциональных материалов на основе полиметаллофенилсилоксанов и исследование сорбционных свойств
- 12:20 – 12:30** *Ракина А.А.* (ТПУ, Томск)
Effects of adding drug powders to electrospinning solutions on physical properties of synthesized polymeric nanofibers
- 12:30 – 12:40** *Свеженцева Е.В.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез и исследование свойств материалов на основе кластерных комплексов молибдена и декстранов
- 12:40 – 12:50** *Шаталина Е.Е.* (ОмГУ, Омск)
Биомиметический синтез Sr-содержащего карбонатгидроксилатапата в белковой матрице желатина
- 12:50 – 13:00** *Иванова А.Д.* (ИНХ СО РАН, НГУ, Новосибирск)
Синтез и исследование свойств комплексов галогенидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазоло[1,5-а]- и 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-бензимидазолами
- 13:00 – 13:10** *Шмелев М.А.* (ИОНХ РАН, Москва)
Синтез, строение и свойства {Cd(II)-Ln(III)} комплексов с анионами монокарбоновых кислот
- 13:10 – 13:20** *Тимин А.С.* (ТПУ, Томск)
Мультифункциональные гибридные микроконтейнеры для адресной доставки лекарственных препаратов
- 13:20 – 13:30** *Трифонов В.А.* (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Кристалл двойного литий-магниевого молибдата, $Li_2Mg_2(MoO_4)_3$, – новый перспективный материал для поиска безнейтринного двойного бета-распада ядра ^{100}Mo
- 13:30** *Заккрытие конференции*

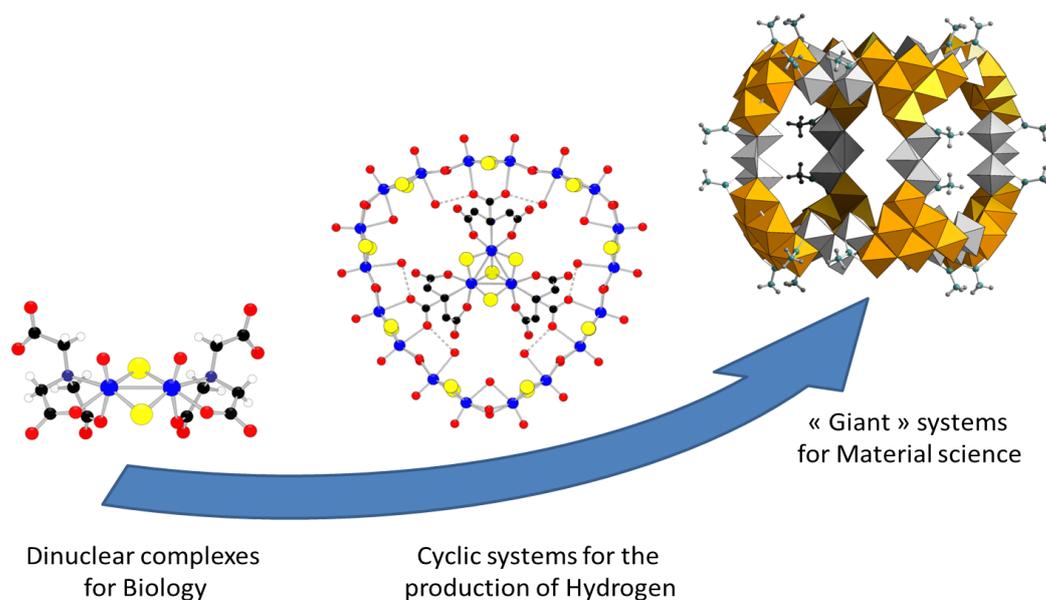
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ – based supramolecular chemistry: from synthesis to applications

Sébastien Floquet, Emmanuel Cadot

*Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles,
45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France
sebastien.floquet@uvsq.fr, emmanuel.cadot@uvsq.fr*

In recent decades, the chemistry of polyoxometalates has experienced very strong growth due to their diversity and their applications in many fields. Consisting mostly of molybdenum or tungsten in their highest oxidation state, the introduction of sulfur in the chemistry of polyoxometalates stabilizes lower oxidation degrees and provides greater versatility in systems formed. To achieve this, one possible way is to use preformed molybdic fragments as the building block $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$ [1,2]. During this presentation, I would endeavor to illustrate the richness of the supramolecular chemistry we can develop with this small molecular cluster. I would give an overview of $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ -based chemical systems we obtained in Versailles, from their synthesis to various applications in electro-catalysis or in biology [3,4]. A particular attention will be paid to NMR characterizations in solution and especially to DOSY NMR which revealed to be a powerful technique for such chemical architectures [5,6].



- [1]. E. Cadot, M.N. Sokolov, V.P. Fedin, C. Simonnet-Jégat, S. Floquet, F. Sécheresse, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 7335.
[2]. J.-F. Lemonnier, S. Duval, S. Floquet and E. Cadot. *Isr. J. Chem.*, **2011**, 51, 290.
[3] A. Hijazi, J.C. Kemmegne-Mbouguen, S. Floquet, J. Marrot, J. Fize, V. Artero, O. David, E. Magnier, B. Pégot, E. Cadot, *Dalton trans.*, **2013**, 42, 4848.
[4] S. Floquet, E. Cadot, A. Hijazi, A. Gulea, V. Tapcov, V. Bulimaga, L. Zosim. Patent N° 4319 MD, MD - BOPI 1/2015 p33; I. Toderas, A. Gulea, V. Cebotari, S. Floquet, E. Cadot, I. Buzu. MD - BOPI 4/2016 p16.
[5] S. Floquet, S. Brun, J.-F. Lemonnier, M. Henry, M.-A. Delsuc, Y. Prigent, E. Cadot and F. Taulelle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17254.
[6] S. Duval, S. Floquet, C. Simonnet-Jégat, J. Marrot, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, M. Haouas, F. Taulelle, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2069.

Solid ion conductors, a contribution to all-solid-state batteries

Arno Pfitzner

Institute for Inorganic chemistry, University of Regensburg

The development of high power batteries is one of the hot topics in nowadays materials research. The talk will present some investigations on ion conducting solids which are interesting for an application in all-solid-state batteries. Such solid electrolytes for Li, Cu, and Ag are studied with respect to their structure-property relations. A strong dependence of ion mobility is observed on the chemical composition, the counter-ions and structural details in the solid state.

Thus the effect of the formation of ordered superstructures will be discussed for some compounds in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and the extremely high ion-conductivity of silver based argyrodite type compounds is presented. Finally, an unforeseen application of ion mobility in the solid state with synthetic aspects is shown.

Биомиметические катализаторы на основе аминопиридиновых комплексов марганца: каталитическая активность и механизм реакций С=С и С-Н окисления

Р. В. Оттенбахер,^{a,б} Е. П. Талзи,^{a,б} К. П. Брыляков^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

bryliako@catalysis.ru

Потребности современной тонкой и фармацевтической химии диктуют необходимость создания высокоэффективных и экологически безопасных катализаторов селективного окисления С–Н и С=С групп в углеводородах и сложных полифункциональных соединениях. В природе эти процессы протекают в мягких условиях со 100% селективностью при участии железосодержащих ферментов-оксигеназ. Разработка и изучение синтетических функциональных моделей ферментов – биомиметических катализаторов селективного окисления – является одним из наиболее актуальных направлений современного окислительного катализа. Установление механизма катализа биомиметическими системами позволит понять механизм действия природных оксигеназ и облегчит поиск эффективных синтетических катализаторов. Помимо синтетических моделей ферментов на основе комплексов железа, значительный интерес привлекают комплексы марганца, который также входит в состав ряда металлоферментов, катализирующих окислительно-восстановительные превращения.

В докладе рассматриваются активно развивающиеся в последние годы катализаторы селективного окисления на основе хиральных аминопиридиновых комплексов марганца (Рис. 1), способные вести процессы стереоселективного эпоксицирования, региоселективного стереоспецифического С–Н окисления, прямого стереоселективного С–Н окисления, а также окислительной дерацемизации вторичных спиртов (Рис. 1), с использованием «зелёного» окислителя пероксида водорода. Обсуждается природа каталитически активных центров и механизм окислительных процессов.

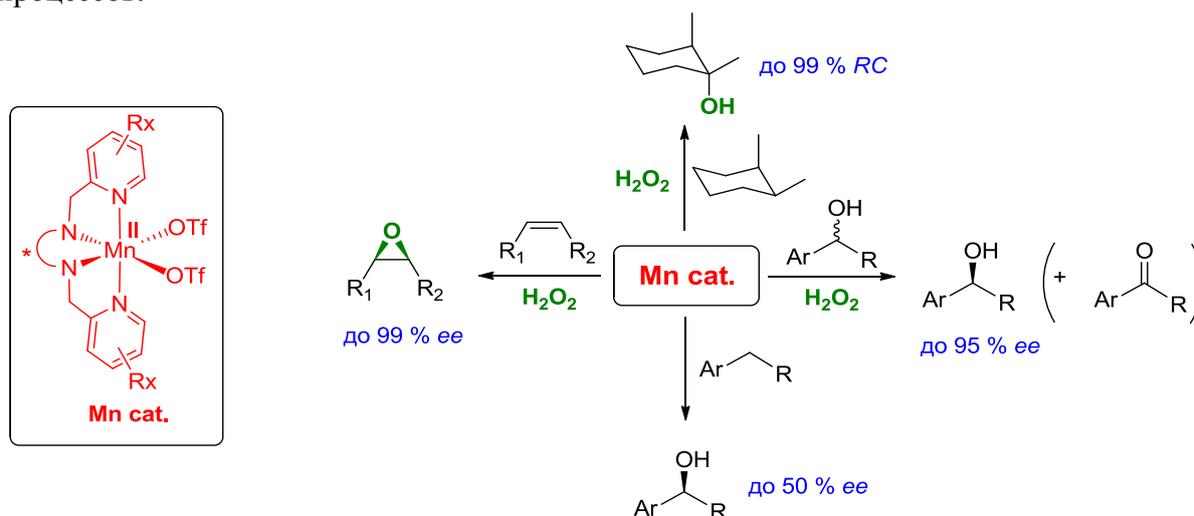


Рис. 1. Общее строение аминопиридиновых комплексов марганца(II) и окислительные процессы, протекающие в их присутствии

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-29-10666 и 16-33-00014).

Дизайн полифункциональных фотоактивных материалов на основе комплексов металлов с макроциклическими соединениями

Ю. Г. Горбунова

ФГБУН Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект 31, корп. 4, Москва 119071

ФГБУН Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский проспект 31, Москва 119991
yulia@igic.ras.ru

Фотоактивные тетрапиррольные макроциклические соединения занимают одно из лидирующих мест в химии современных материалов, так как по аналогии с природными процессами, в которых они являются ключевыми компонентами, применяются в качестве материалов для фотовольтаических устройств, фотокатализа, сенсоров, пористых материалов для хранения газов и катализа, а также для различных молекулярных устройств.

В качестве перспективных строительных блоков для построения таких материалов очень перспективными являются краун-замещенные фталоцианины [1]. Так, было показано, что супрамолекулярная сборка краунфталоцианинатов рутения в проводящих полимерных композитах или их пришивка к квантовым точкам играет ключевую роль в нелинейно-оптических свойствах соответствующих материалов [2,3]. Введение же в молекулу фталоцианина открыто-цепных аналогов краун-эфиров – подандов приводит к образованию рецепторов фуллеренов и созданию переключателей на их основе [3].

В докладе будут приведены примеры влияния функционального замещения в порфиринах на супрамолекулярную сборку соответствующих молекулярных блоков в ансамбли различной архитектуры и показана роль слабых межмолекулярных взаимодействий в образовании устойчивых металл-органических материалов [5-7].

В докладе также будет проведен обзор современных данных по основным типам молекулярных переключателей и машин на основе макроциклических соединений [8-11]. О высоком уровне актуальности данной тематики свидетельствует Нобелевская премия по химии за 2016 г., присвоенная Жан-Пьеру Саважу, Джеймсу Стодарту и Бернарду Феринга «За проектирование и синтез молекулярных машин».

- [1] Y.G. Gorbunova, A.G. Martynov, and A.Y. Tsivadze, in Handbook of Porphyrin Science, eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, World Scientific Publishing, **2012**, 24, 271.
- [2] Y.G. Gorbunova, A.D. Grishina, A.G. Martynov et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 6692.
- [3] D.O. Oluwole, A.V. Yagodin, N.C. Mhkize, K.E. Sekhosana, A.G. Martynov et al. *Chem.- A Eur. J.*, **2017**, 23, 2820
- [4] I.V. Nefedova, A.G. Martynov, A.A. Averin, G.A. Kirakosyan, A.Y. Tsivadze, Y.G. Gorbunova *Israel J. Chem.*, **2016**, 56, 181.
- [5] Yu.Yu. Enakieva, M.V. Volostnykh, S.E. Nefedov et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 3055.
- [6] R.I. Zubatyuk, A.A. Sinelshchikova, Y.Y. Enakieva, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze et al. *Cryst.Eng.Comm.*, **2014**, 16, 10428.
- [7] Fang Y., Gorbunova Y.G., Chen P. et al. *Inorg.Chem.* **2015**, 54, 3501.
- [8] E. A. Safonova, A. G. Martynov, V. I. Zolotarevskii et al. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 1366.
- [9] E. A. Safonova, A. G. Martynov, S. E. Nefedov, G.A. Kirakosyan, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 2450.
- [10] A.G. Martynov, Yu.G. Gorbunova, S.E. Nefedov, A.Yu. Tsivadze and J-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 35, 6888.
- [11] I.N. Meshkov, V. Bulach, Yu.G. Gorbunova et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 10774.

Квантовая химия как инструмент исследований в неорганической химии и науках о материалах

Н. П. Грицан,^{а,б} А. А. Дмитриев,^{а,б} Д. Е. Горбунов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

gritsan@kinetics.nsc.ru

Квантовая химия – это одна из наиболее динамично развивающихся областей современной химии, неопределимым достижением которой является формирование понятийного аппарата и научного языка, внесших значительный вклад в развитие химической науки в целом. Основной целью квантовой химии со времени ее основания является количественное описание и предсказание свойств химических соединений и химических процессов. Приблизиться к цели – предсказанию свойств реальных химических объектов с точностью, близкой к экспериментальной, – удалось лишь в последние 10 – 15 лет. Наибольшие успехи на пути достижения высокой точности расчетов относятся в основном к области органической химии.

Гораздо сложнее ситуация с квантовой химией координационных соединений металлов. Магнитные и электронные свойства комплексов переходных металлов с открытой электронной оболочкой могут быть очень сложны для теоретических расчетов, например, в случае систем Яна-Теллера. Очень сложными для теории являются также радикальные комплексы металлов и многоядерные металлические кластеры [1]. Только в последние годы развиты адекватные подходы к расчету магнитных свойств комплексов лантаноидов и актиноидов. Однако именно такие сложные системы представляют наибольший интерес в приложениях: например, в качестве молекулярных магнитных материалов и катализаторов.

В лекции будут кратко рассмотрены основы методологии расчетов *ab initio* (из первых принципов), а также теории функционала плотности. Особое внимание будет уделено различным методам учета релятивистских эффектов, в том числе теоретическим подходам к учету спин-орбитального взаимодействия вне рамок теории возмущения, что критически важно для корректного расчета магнитных и спектроскопических свойств комплексов тяжелых 5d- и 4f-металлов.

Различные методологические подходы будут проиллюстрированы на примере работ авторов [2-4], в том числе, будут кратко рассмотрены:

1. квантовохимические расчеты параметров спин-гамильтониана и анализ магнитных свойств комплексов 3d-металлов с нитроксильными радикалами и бирадикалами;
2. расчеты электронной структуры, спектроскопических и магнитных свойств комплексов 5d-металла (Re) и 4f-металлов (Sm, Eu, Yb) с редокс-активными лигандами;
3. анализ механизма электрохимического восстановления комплексов рения с дииминовыми лигандами; возможности адекватного расчета параметров спектров ЭПР интермедиатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-13-10155).

Авторы благодарят коллег экспериментаторов из ИНХ и НИОХ СО РАН.

[1] F. Neese, W. Ames, C. Gemma et al., *Adv. Inorg. Chem.* **2010**, 62, 301.

[2] S. Tolstikov, E. Tret'yakov, S. Fokin et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2793.

[3] P.A. Abramov, N.P. Gritsan, E.A. Suturina et al., *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 6727.

[4] S.V. Klementyeva, N.P. Gritsan, M.M. Khusniyarov et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1278.

Пористые координационные полимеры для технологий защиты окружающей среды

Д. Н. Дыбцев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

dan@niic.nsc.ru

Carbon dioxide (CO₂) release poses one of the biggest anthropogenic impacts to the environment thus significant efforts to reduce the emissions are to be made. These strategies include an implementation of non-carbon automobile fuel (H₂) and gas sequestration to suppress a CO₂ release of power plants, cement and steel production industries.

One of the greatest obstacles for fuel cell technology is a low conductivity of the proton conducting membranes. Recently we proposed a new method of synthesis of solid electrolytes with high proton-conducting properties at moderate temperatures (up to 150°C) by an impregnation of mesoporous metal-organic frameworks (MOFs), such as MIL-101, by aqueous solutions of strong acids [1,2]. In order to extend the temperature stability of such promising systems beyond 200°C the aqueous solution was switched to a non-aqueous ionic media, such as (benz)imidazolium triflate salts [3]. The proton conductivity of the resulted hybrid compounds approaches 0.1 S·cm⁻¹ at $T \geq 200^\circ\text{C}$ in dry atmosphere, surpassing the properties of currently investigated materials. The present work also contains spectroscopic and calorimetric studies as well as the investigation of nanoscopic composite effects which affect the phase transition parameters of the ionic components.

Porous MOFs with the high gas adsorption capacity and selectivity are valuable targets for the gas sequestration applications. We demonstrate herein that the incorporation of thiophene moieties with polarizable sulfur heteroatoms, capable of induced dipole-dipole interactions, results in a remarkable increase of the CO₂ binding affinity of the microporous MOF. This enhances both the storage capacity and selectivity of the framework at ambient conditions by as much as 50%, comparing thiophene with phenyl functionalization, and also maintains the heat of adsorption at a low level to minimize penalty costs for material regeneration (Fig. 1). The fundamental role of the sulfur atoms in the stronger CO₂ binding of the framework is supported by quantum chemical calculations as well as X-ray diffraction analyses. These results provide a new viable strategy underpinning the development of MOF materials with improved uptake for CO₂.

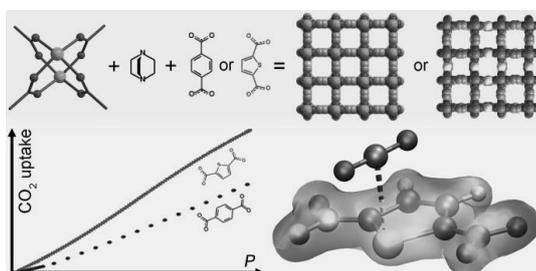


Fig. 1. Schematic presentation of synthesis of MOF with an increased affinity towards CO₂

[1] V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova, V.P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15640.

[2] D.N. Dybtsev, V.G. Ponomareva, S.B. Aliev, A.P. Chupakhin, M.R. Gallyamov, N.K. Moroz, B.A. Kolesov, K.A. Kovalenko, E.S. Shutova, V.P. Fedin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 5161.

[3] V.G. Ponomareva, S.B. Aliev, E.S. Shutova, D.P. Pischur, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, *RCS Adv.*, **2017**, *7*, 403.

Гетероциклические фосфины – новое поколение «умных» лигандов в химии переходных металлов

А. А. Карасик

ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, ул. Арбузова 8, Казань 420088
karasik@iopc.ru

Обнаруженные недавно высокоэффективные никелевые и кобальтовые катализаторы процессов электрохимического синтеза водорода и его окисления в топливных элементах вызвали стремительное развитие химии циклических аминотетрафосфинов содержащих внутрициклическую аминогруппу взаимодействующую в комплексах этих лигандов с протоном/водородом на различных стадиях каталитических процессов. В результате были разработаны эффективные стереоселективные подходы как к нескольким новым классам циклических дифосфинов, так и нескольким новым типам уникальных макроциклических 14-, 16-, 18-, 20-, 28-, 36- и 38-тетрафосфинов [1].

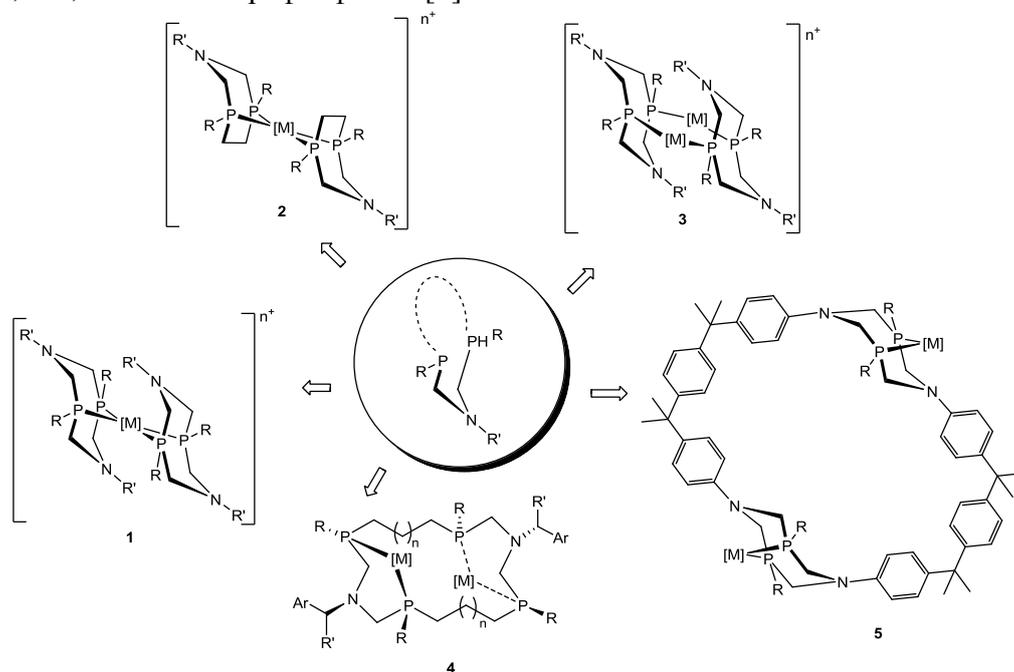


Рис. 1. Комплексы циклических аминотетрафосфинов

Введение пиридиновых фрагментов к атомам фосфора привело к резкому увеличению каталитической активности их никелевых комплексов в базовых реакциях водородной энергетики [2], а также созданию золотых и медных комплексов с необычными люминесцентными свойствами [3]. В ходе исследований была впервые продемонстрирована необычная конфигурационная лабильность атомов фосфора циклических лигандов, приводящая к перестройке скелета в зависимости от природы металла [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 13-15-30031) и РФФИ (проект 15-43-02292).

[1] A. Karasik et al, *PAC*, **2017**, in press (DOI 10.1515/pac-2016-1022).

[2] E. Musina et al, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *42*, 2849.

[3] I. Strel'nik et al, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 7629.

Полипниктидные и полихалькогенидные комплексы лантаноидов

С. Н. Конченко

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

konch@niic.nsc.ru

Координационная химия лантаноидов (Ln) – это химия преимущественно O- и N-донорных лигандов. Соединения с донорными атомами более тяжелых представителей 15 и 16 групп до настоящего времени считаются нестандартными и необычными. Причем до недавнего времени полипниктидные и полихалькогенидные комплексы Ln были представлены лишь отдельными примерами, считавшимися «экзотическими».

В докладе обобщены результаты, полученные исследовательскими группами автора и его научных партнеров (Prof. P. W. Roesky, Prof. M. Scheer) в области химии полипниктидных и полихалькогенидных гомометаллических комплексов Ln и гетерометаллических соединений, содержащих Ln и d-металл в одной молекуле [1-9].

Один из примеров «необычности» этой химии представлен на рисунке.

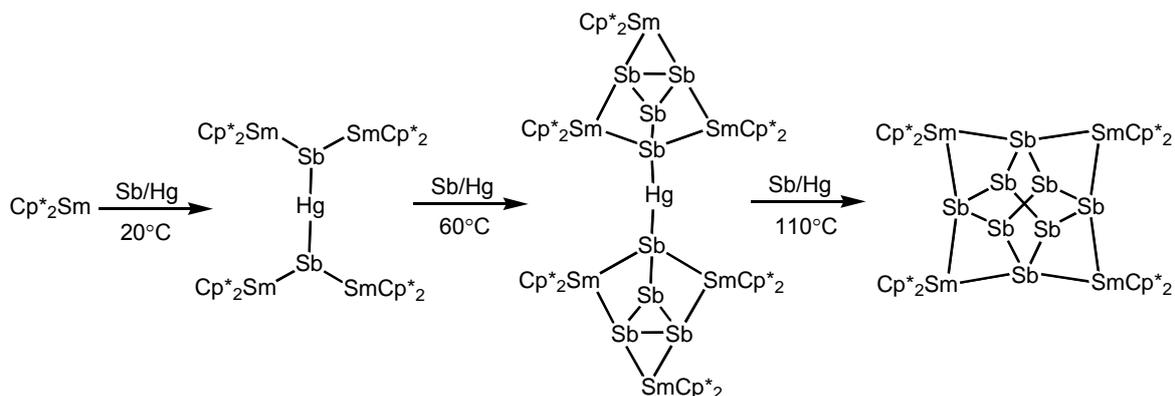


Рис. 1. Последовательный синтез полиантимонидных комплексов Sm(III) (Cp* = (η⁵-C₅(CH₃)₅)⁻)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 14-23-00013 и 16-13-10294).

- [1] N. Pushkarevsky, I. Piyin, P. Petrov, D. Samsonenko, M. Ryzhikov, P. W. Roesky, S. Konchenko, *Organometallics*, **2017**, 36, in press.
- [2] Ch. Schoo, S. Bestgen, M. Schmidt, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, 13217.
- [3] N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Scheer, P.W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2016**, 55, 1557.
- [4] N. Arleth, M.T. Gamer, R. Köppe et al., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 7179.
- [5] A. S. Nizovtsev, F. S. Ivanov, A. I. Boldyrev, S. N. Konchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 5801.
- [6] T. Li, N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 14231.
- [7] T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2183.
- [8] T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50, 9491.
- [9] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 5740.

Гетерогенные катализаторы гидрирования для усиления сигнала в ЯМР

И. В. Коптюг

МТЦ СО РАН, ул. Институтская 3А, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

koptyug@tomo.nsc.ru

При каталитическом гидрировании алкинов, алкенов и других непредельных соединений молекулярным водородом (H_2) можно получать огромное усиление сигнала ЯМР продуктов и интермедиатов реакции, если в реакции вместо нормального водорода использовать параводород. Последний представляет собой одну из двух разновидностей молекулы H_2 , для которой суммарный ядерный спин двух атомов водорода равен нулю. Получаемое в результате гидрирования параводородом усиление сигнала ЯМР (до 10000 раз и более) приводит к соответствующему повышению чувствительности в экспериментах по спектроскопии ЯМР и магнитно-резонансной томографии (МРТ), важность которого трудно переоценить. Поэтому метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) в последние годы привлекает значительное внимание исследователей.

Однако усиление сигнала ЯМР при гидрировании непредельных соединений параводородом возможно лишь при реализации на катализаторе определенного механизма реакции гидрирования, при котором оба атома молекулы H_2 оказываются в одной молекуле продукта. Не все катализаторы гидрирования способны осуществлять такое парное присоединение водорода к кратным связям углерод-углерод. В частности, до недавнего времени считалось, что такой механизм не может быть реализован на основе гетерогенного катализа. Однако, за последние 10 лет возможность наблюдения ИППЯ была успешно продемонстрирована для различных типов гетерогенных катализаторов [1], включая иммобилизованные на твердом носителе комплексы переходных металлов, наночастицы металлов, их оксидов и сульфидов, и др.

Тем не менее, проблема создания гетерогенных катализаторов для получения максимальных эффектов ИППЯ остается нерешенной. Для ее решения необходимо детальное понимание процессов формирования ИППЯ в каталитической реакции гидрирования и конструирование на его основе субнаноразмерного каталитически активного центра, способного активировать молекулу H_2 и при этом препятствовать диффузионному разбеганию атомов водорода на его поверхности до их присоединения к молекуле субстрата. Так, на поверхности наночастиц металла коэффициенты диффузии атомов водорода огромны, что делает практически невероятным парное присоединение водорода к субстрату. Тем не менее, при использовании в качестве катализаторов гетерогенного гидрирования нанесенных на твердый носитель (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , углерод и др.) наночастиц металла (Pt, Pd, Rh, Ir, Co) эффекты ИППЯ для продуктов реакции во многих случаях удается наблюдать. Это указывает на трансформацию активных центров катализатора в ходе реакции, препятствующую свободной диффузии атомов водорода на поверхности металла. В этом плане метод ИППЯ является уникальным инструментом для исследования особенностей строения активного центра гетерогенного катализатора и его поведения в реакции гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00407).

[1] K.V. Kovtunov, O.G. Salnikov, V.V. Zhivonitko, I.V. Skovpin, V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptyug, *Top. Catal.*, **2016**, 59, 1686.

Энергетическая кристаллохимия для поиска корреляций структура-свойство

К. А. Лысенко

ИНЭОС РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119991
kostya@ineos.ac.ru

В докладе будут рассмотрены возможности современного рентгеноструктурного анализа монокристаллов (молекулярных, островных, каркасных, ионных, гибридных) для определения общих закономерностей формирования трехмерной структуры и ее взаимосвязи с физико-химическими свойствами. Будет рассмотрен ряд методических вопросов, связанных с сопоставлением различных экспериментальных и теоретических подходов к анализу кристаллических структур. Основное внимание будет уделено возможностям прецизионных рентгенодифракционных исследований распределения электронной плотности, применимости модели «инвариомов», а также важности анализа параметров анизотропных смещений атомов на основе многотемпературных рентгенодифракционных исследований кристаллов. Возможности и «подводные камни» различных приближений к оценке энергии межатомных взаимодействий в кристалле, а также перенос заряда при образовании химических связей, будут рассмотрены для широкого ряда соединений, в кристаллах которых реализуются различные типы межмолекулярных взаимодействий, такие как водородные, галогенные, пниктогенные, халькогенные связи, стеклинг-взаимодействия и т.д.

Conjugated rigid small molecules for organic optoelectronics

E. A. Mostovich,^{a,b} M. S. Kazantsev^{a,b}

^aNSU, Pirogova str. 2, Novosibirsk 630090

^bNIOCH SB RAS, Acad Lavrent'ev ave. 9, Novosibirsk 630090
chemmea@gmail.com

The development of organic semiconducting materials is crucial for various optoelectronic applications: light-emitting transistors, organic lasers, printed displays and low-cost identification tags (RFID). The charge carrier mobility higher than the value of $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, corresponding to that of amorphous silicon is desired. Additionally, solution processable and chemically stable molecules are promising for low-cost, easily handled devices. Generally, planar and rigid molecules with extended π -conjugation (e.g., rubrene, pentacene, BTBT) are suitable as organic semiconductors due to their high rigidity coupled with close crystal packing those lead to low energy barrier for charge transfer and high intermolecular electronic coupling resulting in efficient charge mobility. Despite their remarkable semiconducting properties the solid-state luminescence for these materials is very low mainly due to aggregation effects.

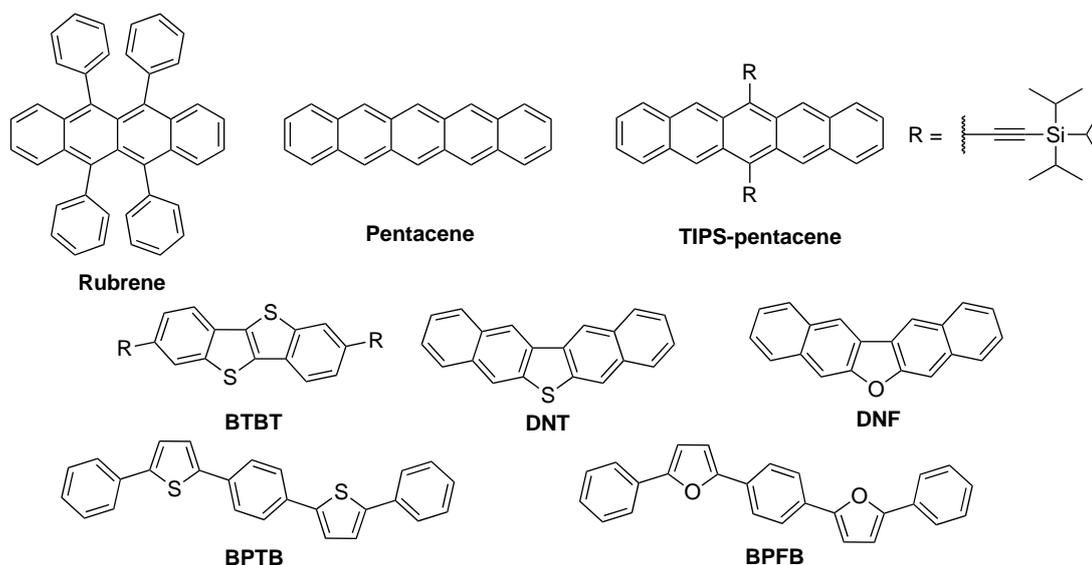


Fig. 1. Chemical structures of popular organic semiconducting molecules

In particular, incorporation of furan ring into π -conjugation core can improve the light-emitting properties because of the light oxygen atom effect, **DNF** [1] and **BPFB** [2] exhibits a deep blue-emission with a high quantum yield of $>60\%$ in the solid state, while the sulfur-containing molecules, **BPTB** and **DNT**, exhibit lower emission efficiency. Thus novel oxygen based organic semiconductors with high carrier mobility and a high efficient luminescence properties could be a promising materials for the organic light-emitting devices.

This work is supported by RFBR project 16-33-60011 and NSU-TOP-100 program

[1] C. Mitsui, T. Annaka, K. Nakamura, M. Mitani, D. Hashizume, K. Nakahara, M. Yamagishi, T. Ueno, Y. Tanaka, M. Yano, et al., *Polym. J.* **2017**, *49*, 215.

[2] M.S. Kazantsev, E.S. Frantseva, L.G. Kudriashova, V.G. Konstantinov, A.A. Mannanov, T.V. Rybalova, E.V. Karpova, I.K. Shundrina, G.N. Kamaev, M.S.Pshenichnikov, E.A. Mostovich, D.Yu. Parashuk, *RSC Adv.*, **2016**, *95*, 92325.

Компьютерный дизайн новых материалов: новые методы и результаты

А.Р. Оганов

Сколковский Институт Науки и Технологий, ул. Нобеля 3, Москва 143026
a.oganov@skoltech.ru

Благодаря методам предсказания кристаллических структур появились новые возможности изучения вещества при высоких давлениях, и стало возможным предсказывать материалы с требуемыми свойствами. Моя лаборатория разработала мощный алгоритм USPEX [1,2], позволяющий предсказание не только стабильной структуры, но и стабильных соединений заданных элементов при заданных условиях. Недавно метод был расширен на низкоразмерные системы и молекулярные кристаллы [3] (это позволило легко просчитывать сложные системы, например, $Mg(BH_4)_2$ [4]) и был создан новый метод, эволюционная метадинамика [5]. В лекции будет рассказано про:

1. Новые необычные фазы элементов – сверхтвердый бор [6] и прозрачный натрий [7]. Необычные соединения, возникающие под давлением и невозможные с точки зрения классической химии – например, новые хлориды натрия (Na_3Cl , Na_2Cl , Na_3Cl_2 , Na_4Cl_3 , $NaCl_3$, $NaCl_7$ [8]) и калия, новые оксиды магния и кремния, и т.д., соединения гелия Na_2He (Рис. 1) и Na_2HeO [9].

2. Предсказание новых магнитных, сверхтвердых, сверхпроводящих, термоэлектрических и пр. материалов, в том числе методами оптимизации Парето [10].

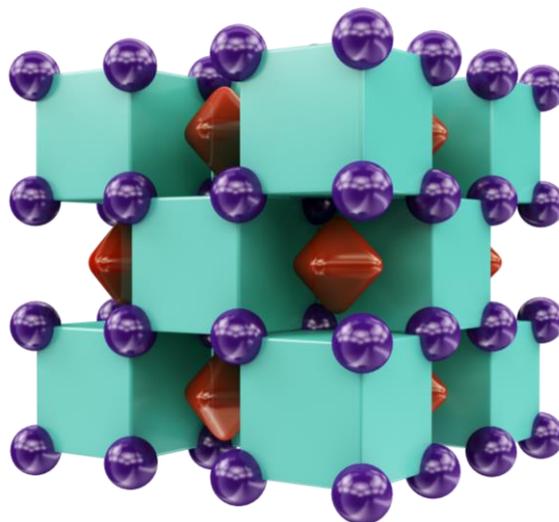


Рис. 1. Кристаллическая структура Na_2He [9]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10459).

- [1] Oganov A.R., et al, *J.Chem.Phys.*, **2006**, *124*, 244704.
- [2] Lyakhov A.O., et al., *Comp. Phys. Comm.*, **2013**, *184*, 1172.
- [3] Zhu Q. et al, *Acta Cryst.*, **2012**, *B68*, 215.
- [4] Zhou X.-F., et al, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 245503.
- [5] Zhu Q., et al, *Cryst.Eng.Comm.*, **2012**, *14*, 3596.
- [6] Oganov A.R., et al, *Nature*, **2009**, *457*, 863.
- [7] Ma Y. et al, *Nature*, **2009**, *458*, 182.
- [8] Zhang W.W. et al, *Science*, **2013**, *342*, 1502.
- [9] Dong X., et al., *Nature Chemistry*, в печати, **2017**.
- [10] Kvashnin A.G., et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 755.

Циклобутадиеновые комплексы платиновых металлов

Д. С. Перекалин, Е. А. Трифонова, Н. В. Швыдкий

ИНЭОС РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119991

dsp@ineos.ac.ru

Хотя для химиков-органиков циклобутадиен является образцом крайне нестабильной антиароматической системы, его комплексы с переходными металлами весьма устойчивы и известны уже больше полувека. Тем не менее, для большинства циклобутадиеновых комплексов платиновых металлов до сих пор не существует надежных методов синтеза, и отсутствуют сведения о каталитической активности.

Нам удалось разработать первый общий метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия из легкодоступных реагентов [1]. Ключевой стадией является замещение двух молекул этилена в интермедиате $[(C_2H_4)_2Rh(n\text{-ксилол})]^+$ на алкины, которые димеризуются в координационной сфере металла, образуя циклобутадиеновый лиганд. Дальнейшее замещение ксилола на различные молекулы позволяет получить широкий круг сэндвичевых и полусэндвичевых соединений. Также показано, что комплекс $[(C_4Et_4)Rh(n\text{-ксилол})]^+$ является наиболее активным и селективным катализатором аминирования карбонильных соединений с использованием CO в качестве восстановителя [2].

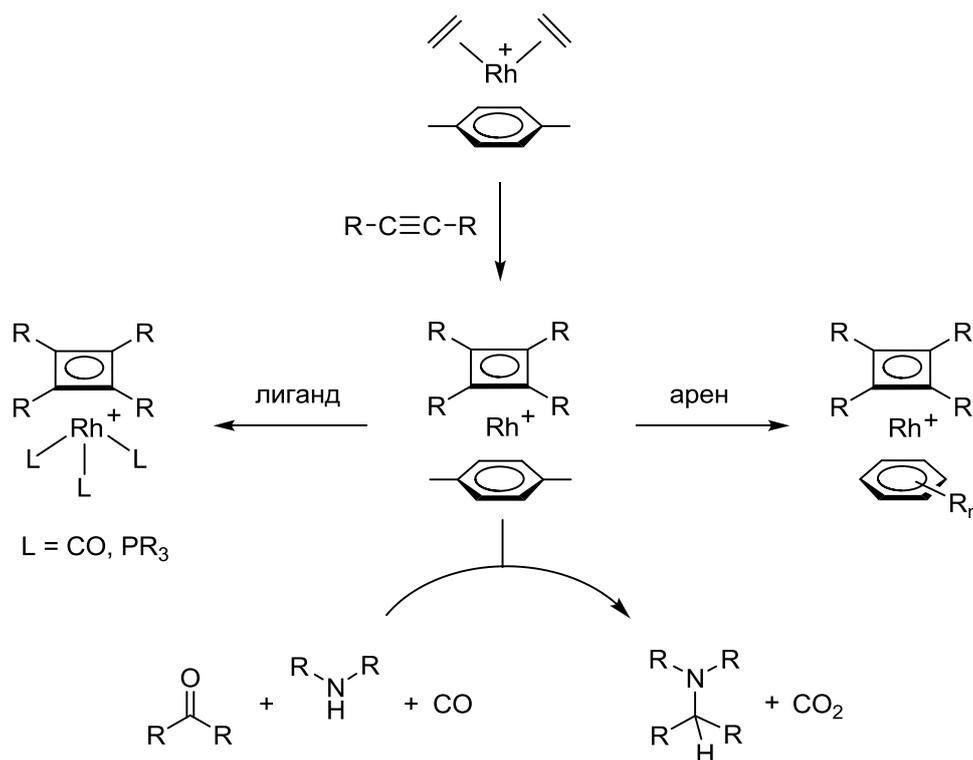


Рис. 1. Синтез и применение циклобутадиеновых комплексов родия

Авторы благодарят РФФИ (грант 16-33-00948) и Совет по грантам Президента РФ (грант МК-6254.2016.3) за финансовую поддержку исследований.

[1] D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16344.

[2] O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, D. L. Usanov, D. S. Perekalin, N. V. Shvydkiy, V. I. Maleev, A. R. Kudinov, D. Chusov, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2043.

Пероксокомплексы р-элементов. Синтез, строение и применение для получения функциональных материалов

П. В. Приходченко

ИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991
prikhman@gmail.com

Кристаллические пероксокомплексы германия, олова и теллура выделены из водных растворов пероксида водорода и охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК и рамановской спектроскопии, ДСК и термогравиметрии [1,2,3]. Кристаллическая структура пероксогерманатов и гидропероксостаннатов включает, соответственно, centrosymmetric гексаядерный пероксогерманат-анион $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]^{6-}$ и homoleptic гексагидропероксостаннат-анион $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ [1,2]. Кристаллические пероксотеллулаты аммония содержат пероксотеллурат-анионы с биядерным фрагментом $\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})$ с одной μ -оксо- и двумя μ -пероксо-мостиковыми группами [3].

Пероксид водорода взаимодействует с германием(IV), оловом(IV) и некоторыми другими р-элементами только в основных условиях, образуя пероксо- или гидропероксокомплексы. Кроме того, поскольку пероксид водорода обладает кислотными свойствами, его добавление к водным растворам гидропероксокомплексов р-элементов приводит к снижению pH и вызывает их поликонденсацию. Однако гидропероксо-координация препятствует процессу поликонденсации и стабилизирует образующийся золь, который можно использовать для формирования тонких пленок пероксокомплексов р-элементов на различных подложках [4-7]. Простое добавление "антирастворителя" к исходным пероксидсодержащим зольям позволяет получить тонкие пленки пероксогерманата, пероксостанната, пероксоантимоната или пероксокомплексов других р-элементов на поверхности частиц различных минералов или оксида графена. Дальнейшая химическая или термическая обработка позволяют получить соответствующие оксидные и сульфидные композиты [4-9].

Композиционные материалы на основе оксидов и сульфидов р-элементов и восстановленного оксида графена, полученные пероксидным методом, проявляют хорошие электрохимические свойства в качестве анодов для литий- или натрий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-00110).

[

- [1] A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, A.V. Churakov et al., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8058.
- [2] A.V.Churakov, S. Sladkevich, O. Lev et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4762.
- [3] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, A.V. Churakov, D.A. Grishanov, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, *Chemistry A Europ.J.*, **2016**, 22, 2980.
- [4] S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9110.
- [5] S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko et al., *Nanotechnol.*, **2012**, 23, 485601.
- [6] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, C.W. Mason et al., *J. Mat. Chem. A*, **2015**, 3, 20681.
- [7] A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, D.A. Grishanov, , D.Y.W. Yu., J. Gun, S. Sladkevich, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9 (10), 9152.
- [8] D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2922.
- [9] P.V.Prikhodchenko, D.Y.W.Yu, S.K. Batabyal, V. Uvarov, J. Gun, S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, O. Lev, *J.Mat. Chem. A*, **2014**, 2, 8431.

Нестехиометрические соединения переходных металлов и функциональные материалы на их основе

А. А. Ремпель

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург 620990
rempel@ihim.uran.ru

В лаборатории нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН развиваются методы синтеза нестехиометрических соединений и их наночастиц. Получение наночастиц соединений переходных металлов с размерами от 10 до 80 нм с различной стехиометрией осуществляется как физическими методами сверху-вниз, основанными на высокоэнергетической фрагментации микрокристаллических соединений, так и химическими методами снизу-вверх, основанными на золь-гель технологии с последующей термообработкой в окислительных и восстановительных атмосферах.

В докладе представлены результаты, полученные коллективом проекта по синтезу следующих наночастиц нестехиометрических соединений: монооксида титана [1], карбида ванадия [2] и стехиометрического соединения: сульфида серебра [3-5], а также композиционного материала на их основе: гидроксипатит-монооксид титана [6], детальному определению их стехиометрии, атомно-вакансионной структуры и функциональных физико-химических свойств.

Результаты проведенных экспериментальных и теоретических исследований показывают, что стехиометрия наночастиц существенно отличается от стехиометрии крупно-кристаллических аналогов, что имеет определяющее значение для прочностных, магнитных, люминесцентных, каталитических и биологических свойств наноматериалов. Обнаруженные размерные эффекты позволяют сделать вывод о том, что нестехиометрические соединения являются перспективными для разработки твердых и прочных материалов, фотокаталитически активных материалов и материалов, пригодных для широкого использования в медицине.

Работа выполнена в ИХТТ УрО РАН при финансовой поддержке РНФ (проект 14-23-00025).

Автор благодарен коллективу лаборатории нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН за работу над проектом и результаты.

[1] Valeeva A.A., Nazarova S.Z., Rempel A.A. Size effect on magnetic susceptibility of titanium monoxide nanocrystals, *Physica Status Solidi B*, **2016**, 253, 392.

[2] Kurlov A.S., Gusev A.I., Gerasimov E.Yu., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Rempel A.A. Nanocrystalline ordered vanadium carbide: Superlattice and nanostructure, *Superlattices and Microstructures*, **2016**, 90, 148.

[3] Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 12466.

[4] Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. An in Situ High-Temperature Scanning Electron Microscopy Study of Acanthite – Argentite Phase Transformation in Nanocrystalline Silver Sulfide Powder, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 20495.

[5] Садовников С.И., Ремпель А.А. Патент № 2572421 “Способ получения нанокристаллического порошка сульфида серебра”, *Бюлл. изобрет.*, **2016**, № 1, С.1-4.

[6] Ремпель С.В., Богданова Е.А., Валеева А.А., Шретнер Х., Сабирзянов Н.А., Ремпель А.А. Микротвердость и фазовый состав нанокompозитов TiO₂/гидроксипатит, синтезированных в условиях низкотемпературного отжига, *Неорганические материалы*, **2016**, 52, 523.

Развитие и применение физических методов анализа строения вещества в современных исследованиях

В. Н. Хрусталеv

Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая 6, Москва 117198
vnkhrustalev@gmail.com

В докладе будут представлены примеры недавних научных исследований, решение поставленных задач в которых могло быть решено только с использованием комплекса современных физических методов анализа строения вещества [1-5]. Особое внимание будет уделено методам, реализованным на синхротронных станциях Национального исследовательского центра (НИЦ) «Курчатовский институт».

В 2015 году в НИЦ «Курчатовский институт» была адаптирована к рутинному рентгеноструктурному анализу (РСА) *малых* молекул синхротронная станция белковой кристаллографии «БЕЛОК». Сегодня – это единственная в России и странах СНГ станция общего монокристалльного РСА с использованием синхротронного излучения, работающая в многопользовательском режиме. С момента ее адаптации на ней проведено около 1000 экспериментов и получены структуры более 500 новых молекул. Важно отметить, что кристаллы подавляющего большинства исследованных образцов изучить на лабораторном монокристалльном дифрактометре с рентгеновской трубкой не представлялось возможным. Очевидно, что дальнейшее развитие исследований на синхротронных станциях Курчатовского института откроет широкие перспективы для повышения конкурентоспособности российской науки на международной арене.

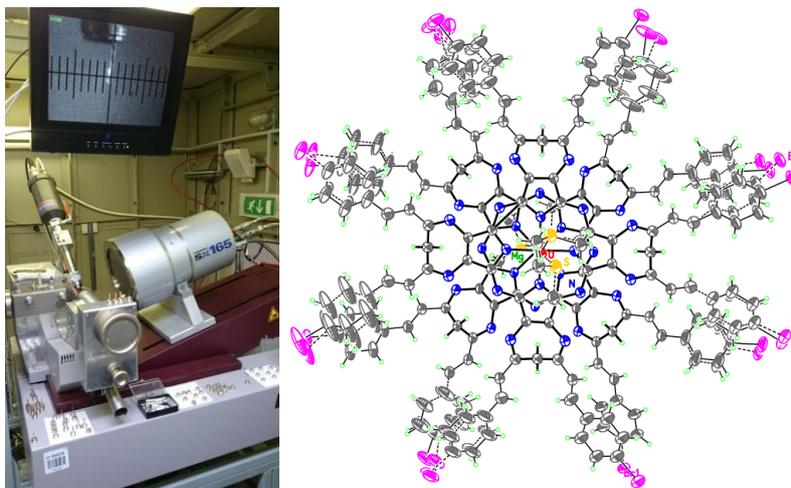


Рис. 1. Синхротронная станция «БЕЛОК» (НИЦ «Курчатовский институт») (слева) и полученная на ней молекулярная структура димерного комплекса магния (справа)

- [1] V. N. Khrustalev, Sh. R. Ismaylova, R. R. Aysin, Zh. V. Matsulevich, V. K. Osmanov, A. S. Peregodov, A. V. Borisov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 5456-5460.
- [2] V. N. Khrustalev, Zh. V. Matsulevich, Ju. M. Lukiyanova, R. R. Aysin, A. S. Peregodov, L. A. Leites, A. V. Borisov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3582-3586.
- [3] V. N. Khrustalev, Zh. V. Matsulevich, R. R. Aysin, Ju. M. Lukiyanova, G. K. Fukin, Ya. V. Zubavichus, R. K. Askerov, A. M. Maharramov, A. V. Borisov, *Struct. Chem.*, **2016**, 27, 1733-1741.
- [4] V. N. Khrustalev, S. O. Kostenko, M. I. Buzin, A. A. Korlyukov, Ya. V. Zubavichus, M. A. Kurykin, M. Yu. Antipin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10590-10602.
- [5] S. S. Bukalov, R. R. Aysin, L. A. Leites, M. A. Kurykin, V. N. Khrustalev, *J. Mol. Struct.*, **2015**, 1098, 246-254.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Особенности химии гомо и гетерополиоксониобатов и танталатов

П. А. Абрамов

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

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

В ходе настоящего исследования разработаны новые методы включения гетерометаллов в структуру полиоксониобатов, в том числе с образованием новых структурных типов. Благодаря координации металлоорганических фрагментов ($\{Cr^*Ir\}^{2+}$, $\{Cr^*Rh\}^{2+}$, $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$) удалось впервые обнаружить обратимую димеризацию анионов со структурой типа Линдквиста в водных растворах с образованием принципиально нового типа комплексов $[(M_6O_{18})_2(\mu-O)]^{14-}$. Кроме того, металлоорганические фрагменты оказались удобными маркерами для изучения поведения полиоксониобатов и танталатов в растворе методом ЯМР. Показана возможность высокотемпературной перестройки гексаниобата в присутствии V(V) с образованием новых типов полиоксоанионов $[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2]^{13-}$ и $[K@V_4Nb_{24}O_{76}]^{11-}$ (Рис. 1). Впервые показана способность полиниобатов со структурой Кеггина выступать в роли лигандов.

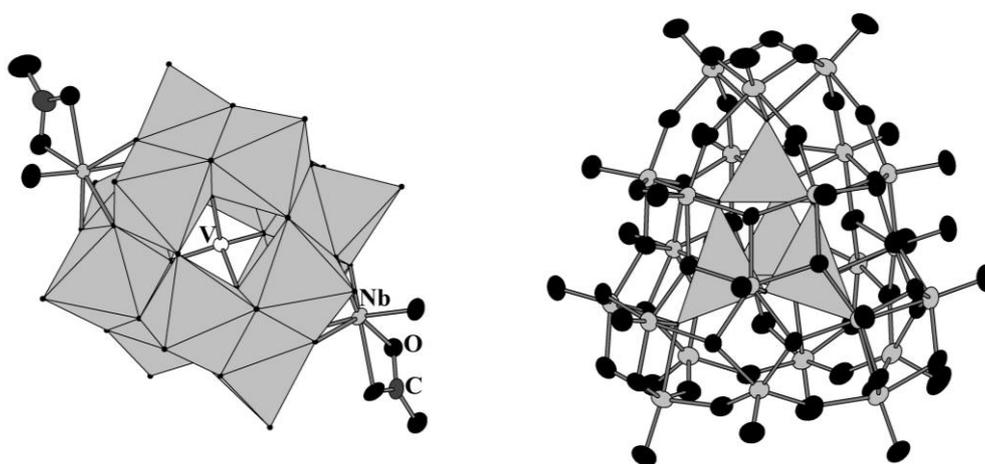


Рис. 1. Строение полиоксоанионов $[VNb_{14}O_{42}(CO_3)_2]^{13-}$ (слева) и $[K@V_4Nb_{24}O_{76}]^{11-}$ (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-00645).

Исследование магнитных свойств и электронного строения комплексов с РЗМ по данным магнетохимии и рентгеноэлектронной спектроскопии

А. Ю. Андреева, Т. С. Сухих

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

andreeva@niic.nsc.ru

В последние годы активно изучается физика 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 настоящей работе проведено рентгеноэлектронное, магнетохимическое и XANES-изучение полиядерных комплексов $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_4(\text{dbm})_6(\text{OH})_2$, $\text{Ln}_4(\text{O-btd})_6(\text{dbm})_4(\text{OH})_2$ и $\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2$ (где Ln = Er, Yb, Dy, Sm, Eu; dbm = дибензилметанат, O-btd = гидроксобензотиадиазол). С этой целью были изучены рентгеновские спектры поглощения L2-краев лантаноидов, рентгеновские фотоэлектронные линии, измерены магнитные восприимчивости комплексов в низкотемпературном диапазоне. На основании приведенных исследований показано, что температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ подчиняются закону Кюри-Вейсса. Так же в комплексах с Yb(III) наблюдается ферромагнитное обменное взаимодействие при понижении температуры, а в комплексах с Dy(III) – антиферромагнитное. На основании данных XANES и рентгеноэлектронной спектроскопии определено зарядовое состояние ионов лантаноидов, атомов кислорода, азота, углерода и серы. Рентгеноэлектронные O1s-спектры показывают, что в комплексах имеется три типа кислорода. Рентгеноэлектронные S2p-спектры показывают близкое зарядовое состояние атомов серы в разнолигандных комплексах лантаноидов, которое меняется при переходе в ряду лантанидов. Совместное применение вышеуказанных методов позволяет понять механизм обменных взаимодействий в данных комплексах.

Таблица 1. Магнитные данные

Комплексы	$\mu_{\text{эфф}}, \mu\text{B}$ T=300K	$\mu_{\text{эфф}}, \mu\text{B}$ T=80K	C, $\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$	$\Delta\text{C}, \text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$	θ, K	$\Delta\theta, \text{K}$
$\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$	20,55	21,43	51,0	$\pm 0,5$	10	± 2
$\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2$	21,43	22,05	56,27	$\pm 0,66$	6	± 2
$\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$	10,13	8,64	14,8	$\pm 0,3$	-47	± 4
$\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2$	8,68	7,76	10,4	$\pm 0,3$	-30	± 3

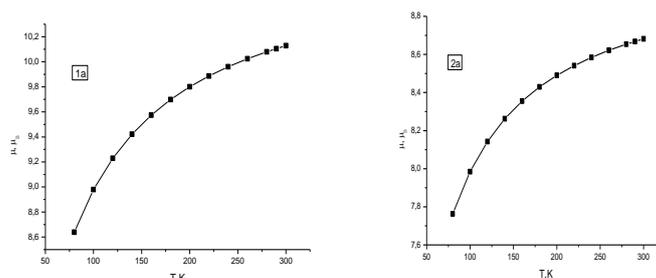


Рис. 1. Графики зависимости магнитного момента (μ_0) от температуры T(K) для комплексов $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (слева) and $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (справа)

First principles investigation of molecular hydrogen physisorption on clear and Li-doped carbon nanotubes

E. V. Anikina, V. P. Beskachko

South Ural State University, Lenina prospect 76, Chelyabinsk 454080
anikate@inbox.ru

Carbon nanotubes (CNTs) are considered one of the most perspective materials for hydrogen storage because of their low density and porosity. However, in spite of high surface area clear CNTs can adsorb only up to 1wt% at room temperature due to the weak bond between H₂ molecules and tube [1]. The possible solution of this problem is more active adsorption sites formation, for instance, by doping of carbon nanotubes with metal atoms. The perspective element for such use is lithium, because it has high nucleation barrier [2, 3]. Recently, Li-doped CNTs have been investigated theoretically and experimentally in search of effective material for Li-ion battery [4]. Much less is known about the interaction of these structures with hydrogen. To fill this knowledge gap ab initio modeling of H₂ physisorption on carbon nanotubes were made.

To assess the effects of concavity and doping on hydrogen uptake and binding energy the adsorption on internal and external surfaces of clear and Li-functionalized CNTs of different radii were investigated. We made density functional calculations with the exchange-correlation functionals PBE and CA using the SIESTA code. Selecting the size and shape of basis set, integration step, K-point mesh we obtained the computational accuracy of binding energy equal to approximately 5 meV. Computer modeling was performed with the SUSU supercomputer "Tornado".

To have effective charging/recharging cycles in hydrogen storages it is necessary that the binding energy between H₂ and adsorbent to be 300-400 meV per molecule. Modeling of H₂ adsorption on clear carbon tubes showed that only in case of internal sorption of up to 4 hydrogen molecules on 4 primitive unit cells of CNT(5,5) energy of adsorption hit the desirable range. But in this case hydrogen uptake is too low and constitutes about 1.6 wt%.

Doping with Li atom increases the adsorption energy of hydrogen molecules up to 30-100 meV. The lowest impact is in the case of internal adsorption (especially inside narrow CNTs). The binding energy of hydrogen to external nanotube's surface increases by 2-3 times but remains insufficient for practical uses. Dependence of adsorption energy on tube's radii is more discernible in case of internal adsorption: when passing from a narrow (5,5) tube to (9,9) a nanotube the energy drops by a factor of 1.5. The binding energy of hydrogen to external CNT's surface becomes slightly greater with tube's radii increasing. In case of functionalized CNTs calculations showed that internal sorption of up to 4 hydrogen molecules per 4 nanotube's primitive unit cells allows to get the needed energy range also on (7,7) nanotube.

To summarize, doping of CNTs with lithium can increase the adsorption energy of hydrogen molecules by several times in comparison with the clean CNTs. Nevertheless, the optimal range of binding energy 300-400 meV per H₂ molecule can be achieved only in case of hydrogen adsorption inside quite narrow (5,5) and (7,7) Li-doped nanotubes.

- [1] A. Anson, M. A. Callejas, A. M. Benito et al., *Carbon*, **2004**, 42 (7), 1243.
- [2] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128 (30), 9741.
- [3] M. Liu, A. Kutana, Y. Liu, B. I. Yakobson, *The journal of physical chemistry letters*, **2014**, 5 (7), 1225.
- [4] S. A. Sozykin, V. P. Beskachko, *Molecular Physics*, **2013**, 111, 930.

Синтез и изучение оптических свойств комплексов Zn и Cd с производными ацетиламинометилпиридина

О. В. Антонова,^a А. С. Берёзин,^a Е. В. Лидер^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

antonova@niic.nsc.ru

Производные ацетиламинопиридина обладают биологической активностью и по способу своей координации к металлу могут образовывать комплексы со строением координационного узла аналогичного цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂], используемого при лечении опухолей, поэтому получение и исследование подобных соединений является актуальным [1, 2].

Синтезирована серия новых комплексов Zn(II) и Cd(II) с лигандами 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридин (L¹) и 2-(N-ацетиламино)-5-метилпиридин (L⁴): [Zn(L¹)Cl₂], [Cd(L¹)Cl₂], [Zn(L⁴)Cl₂], [Cd(L⁴)Cl₂]. Для [Zn(L¹)Cl₂] были подобраны условия синтеза, получены монокристаллы, и определена кристаллическая структура. Все синтезированные комплексные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Были изучены оптические свойства вышеуказанных соединений. Исследования показали, что люминесценция поликристаллического образца (L¹) связана с двумя типами переходов: внутримолекулярными переходами и переходами, связанными с π-π стэкингом. При возбуждении длиной волны λ_{ex} = 319 нм наблюдается широкая полоса с несколькими максимумами в диапазоне 400-500 нм. Наблюдаемое расщепление для этой полосы обусловлено колебательной структурой (квинтет) - Δk_{ср} = 1470 ± 80 см⁻¹. Такое значение является типичным для колебаний пиразольного кольца и согласуется с данными ИК-спектроскопии. Люминесценция поликристаллического образца (L⁴) подобна (L¹) но наблюдается батохромный сдвиг на 60 нм и отсутствует разрешенная колебательная структура.

В спектрах фотолюминесценции комплекса [Zn(L¹)Cl₂] наблюдается одновременно две полосы (λ_{max} = 330 нм, дублет с λ_{max} = 508 и 540 нм), которые обусловлены внутримолекулярными переходами и процессом переноса энергии по типу M/XLCT, соответственно. Обнаружен эффект увеличения квантового выхода люминесценции [Zn(L¹)Cl₂] с 4 до 14% и батохромный сдвиг спектра при внедрении комплекса в мезопористый SiO₂.

Люминесценция комплексов [Zn(L⁴)Cl₂], [Cd(L¹)Cl₂], [Cd(L⁴)Cl₂] обусловлена переходами в пиридиновом фрагменте и π-π стэкингом. Наблюдается батохромное смещение спектров в длинноволновую область относительно люминесценции соответствующих лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00275 мол_а).

[1] W.-H. Sun, W. Zhang, T. Gao, X. Tang, L. Chen, Y. Li, X. Jin., *J. Organometallic Chem.*, **2004**, 689, 917.

[2] G. K.-Y. Ng, J. W. Ziller, A. S. Borovik., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7922.

Микропористые металл-органические координационные полимеры на основе пиридин- и пиазиндикарбоксилатных лигандов

М. О. Барсукова

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

Несмотря на то, что химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) интенсивно развивалась лишь последние пару десятилетий, в этой области было сделано много интересных исследований и открытий, которые сделали этот класс соединений перспективным для создания новых функциональных материалов для каталитических, сорбционных и других приложений.

В данной работе была синтезирована серия координационных полимеров на основе 2,5-пиазиндикарбоновой кислоты (H_2pzc) и 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты (H_2pdc). Взаимодействием $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ с H_2pzc в смеси растворителей H_2O :ДМФА:ТГФ получено соединение $(H_3O)[Sc(pzc)_2]$ (**1**) с каркасной структурой. Нагреванием смеси соли соответствующего металла, H_2pdc и триэтиламина в подкисленном ДМФА были получены изоструктурные координационные полимеры $[Mn_3(pdc)_2(Hpdc)_2]$ (**2**) и $[Mg_3(pdc)_2(Hpdc)_2] \cdot (3)$.

Координационный полимер **1** является перманентно пористым и гидролитически стабильным в широком диапазоне pH, а также содержит систему полостей диаметром 3 Å и обладает удельной площадью поверхности $800 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Соединение может обратимо сорбировать CO_2 и N_2O , однако, почти не сорбирует CH_4 , N_2 и H_2 . На основе полученных данных, соединение **1** может быть использовано для селективной сорбции CO_2 из газовых смесей.

Соединения **2** и **3** содержат трехъядерные вторичные строительные блоки, соединенные между собой мостиковыми лигандами $Hpdc^-/pdc^{2-}$, образуя микропористую структуру с размером каналов 6×3 Å. Оба соединения практически не сорбируют N_2 , но могут обратимо сорбировать CO_2 . Более того, для соединения **2** наблюдается значительный гистерезис между кривыми сорбции и десорбции, который, по-видимому, связан с малым размером пор и внутренними взаимодействиями в каркасе. Стоит отметить, что для другой пары изоструктурных соединений $[Mn(HCOO)_2]$ и $[Mg(HCOO)_2]$ не наблюдается такого различия в сорбционном поведении [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14 23 00013).

Автор благодарит научных руководителей: д.х.н. Д.Н. Дыбцева и к.х.н. С.А. Сапченко.

[1] D.N. Dybtsev, H. Chun, S.H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 32.

[2] D.G.Samsonenko, H. Kim, Y. Sun, G.-H. Kim, H.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, 484.

Исследование оптических и магнитных свойств галогенидов марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином

А. С. Берёзин,^a К. А. Виноградова,^a В. А. Надолинный,^a М. Б. Бушуев,^a Т. С. Сухих,^a
В. П. Кривопапов,^b Е. Б. Николаенкова^b

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

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

berezin@niic.nsc.ru

Комплексные соединения на основе 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидина (L) интересны для оптоэлектроники, т.к. на их основе были созданы OLED устройства, обладающие неплохими техническими характеристиками [1]. С другой стороны, в последнее время активно развивается направление влияния магнитного поля на OLED [2], для улучшения их технических характеристик. С этой целью был предложен подход, заключающийся в синтезе комплексов на основе L и парамагнитного иона Mn(II), обладающих как оптическими, так и магнитными свойствами.

В данной работе синтезированы комплексы фторида, хлорида и бромида марганца(II) с L. Для хлорида марганца(II) определены структуры – $[MnL_2Cl_2] \cdot H_2O$, $[MnL_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$, $[MnL_2Cl_2] \cdot Me_2CO$. По данным ЭПР спектроскопии в X- и Q-диапазонах, Mn(II) находится в высокоспиновом состоянии ($^6S_{5/2}$), причем расщепление в нулевом поле ($D = -3980(50)$ МГц, $E = -780(30)$ МГц) имеет отрицательный знак, приводя к снятию вырождения по проекции спина с нижней по энергии проекцией $m = \pm 5/2$. Наличие ромбического искажения связано с цис-расположением хлорид-ионов в искажённо-октаэдрическом окружении иона Mn(II). Параметры ЭПР, полученные методом DFT с помощью пакета программ Amsterdamdensityfunctional (BP86, TZP), хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Комплекс $[MnL_2Cl_2] \cdot H_2O$ при 300 К обладает фотолюминесценцией с максимумами эмиссии $\lambda_{Em} = 381(4)$ и $408(4)$; $480(2)$ нм. Понижение температуры до 77 К приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины спектральных линий, в результате чего проявляется колебательная структура (секстет) с $\Delta k = 1350 \pm 200$ см⁻¹, причем наиболее интенсивным является 0-1 переход. Спектр комплекса близок к спектру лиганда: при 300 К наблюдается две полосы люминесценции с $\lambda_{Em} = 360(2)$ и $385(3)$ нм (полоса $480(2)$ нм отсутствует), а при 77 К проявляется колебательная структура (квинтет) с $\Delta k = 1350 \pm 200$ см⁻¹ (наиболее интенсивным является 0-0 переход) и появляется линия с $\lambda_{Em} = 480(2)$ нм. Линия с $\lambda_{Em} = 480(2)$ нм наблюдается как в комплексе, так и в лиганде, и связана с переносом возбуждения, вероятнее всего, за счет π - π взаимодействия ароматических колец. Действительно, согласно РСА в структуре лиганда между соседними молекулами может происходить π - π перекрывание, а в комплексе такое перекрывание может происходить внутри молекулы между лигандами. Квантовый выход люминесценции комплекса при 300 К составляет 3% $\lambda_{Ex} = 310$ нм, что меньше чем у лиганда примерно в 8 раз. Это связано с наличием в комплексе процессов переноса возбуждения и сдвигом уровней.

Таким образом, были получены комплексы марганца(II) и исследованы их оптические и магнитные свойства как экспериментально, так и с помощью квантово-химических расчётов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-00878).

[1] Р.Р.Валиев и др., *Известия ВУЗов. Физика*, **2015**, 58, 9, 3.

[2] Y. Goto et al., *Organic Electronics*, **2010**, 11, 7, 1212.

Гидроксокомплексы родия, платины и палладия

Д. Б. Васильченко,^{a,b} С. Н. Бердюгин,^a С. В. Ткачев^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

vasilchenko@niic.nsc.ru

В результате недавних исследований, была обнаружена высокая каталитическая активность гидроксокомплексов металлов платиновой группы (МПГ) в реакциях образования амидов карбоновых кислот из соответствующих альдегидов, селективного окисления спиртов в альдегиды, а также в ряде реакций присоединения [1-4]. В качестве стартовых реагентов в указанных исследованиях использовались хлорокомплексы металлов, которые для получения целевых гидроксокомплексов обрабатывали концентрированными растворами щелочей. В тоже время, процессы гидролиза хлорокомплексов МПГ в сильнощелочных средах изучены лишь поверхностно, и могут приводить к разнообразным комплексным формам, отличающимся по своей активности в роли каталитических центров.

В данной работе проведено систематическое исследование процессов, происходящих в щелочных растворах хлорокомплексов платины(IV) и родия(III), методами спектрофотометрии, спектроскопии ЯМР и химического анализа. Установлены комплексные формы МПГ, существующие в таких растворах, зависимость распределения по формам от концентрационных условий и температуры. Кроме того, получены экспериментальные данные об образовании гидроксокомплексов палладия(II) и платины(II) в сильнощелочных растворах.

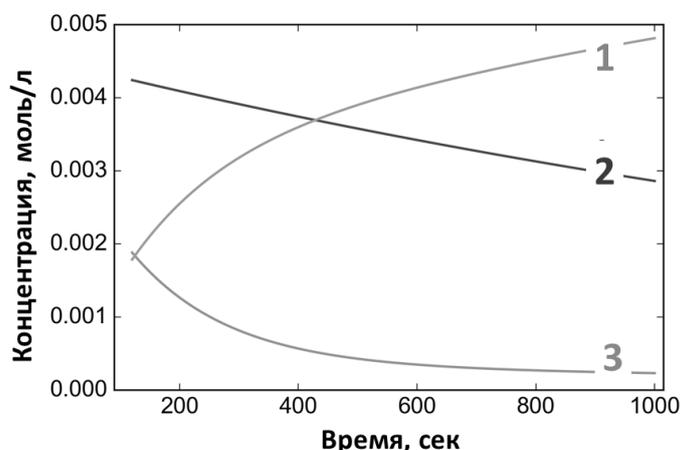


Рис. 1. Изменение во времени концентрации форм родия в щелочном растворе K_3RhCl_6 ($C(Rh) = 7.98 \cdot 10^{-3} M$, $C(NaOH) = 1.1 M$, $T = 8.5^\circ C$): 1 — $[Rh(OH)_6]^{3-}$, 2 — $[RhCl_6]^{3-}$, 3 — $[RhCl_5(OH)]^{3-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00549 а).

- [1] Fujiwara, H.; Ogasawara, Y.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2007**, 27, 5202.
- [2] Xu, L.; Li, N.; Peng, H. G.; Wu, P. *ChemCatChem*, **2013**, 5 (8), 2462.
- [3] Hara, T.; Fujita, N.; Ichikuni, N.; Wilson, K.; Lee, A. F.; Shimazu, S. *ACS Catal.* **2014**, 11, 4040.
- [4] Hara, T.; Ishikawa, M.; Sawada, J.; Ichikuni, N.; Shimazu, S. *Green Chem.*, **2009**, 11 (12), 2034.

Синтез, структура и магнитные свойства гидридов и нитридов на основе сплавов Sm-R-Fe-V, где R=Ho, Er

С. В. Веселова, А. Н. Куимов

МГУ имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы 1, Москва 119991
sv-veselova@mail.ru

На протяжении последних десятилетий активно ведутся исследования в направлении улучшения магнитных характеристик соединений R_2Fe_{17} (R – РЗМ) – важнейших представителей высокоэнергоемких материалов для постоянных магнитов. Данные соединения обладают максимальным значением намагниченности насыщения среди всех бинарных R-T (T – переходный металл) интерметаллидов. Тем не менее, они имеют относительно низкие значения температуры Кюри, поскольку расстояния Fe-Fe значительно меньше некоторого критического значения 2,45 Å, необходимого для ферромагнитного обмена и магнитную анизотропию типа «легкая плоскость». Во всех соединениях результирующая магнитная анизотропия оказывается плоскостной по причине того, что анизотропия подрешетки железа превалирует над значением анизотропии подрешетки РЗМ (даже в случае одноосной анизотропии для Sm, Er, Tm, у которых фактор Стивенса является положительным). Таким образом, с учетом отмеченных выше недостатков рассматриваемых материалов необходимо повысить общую анизотропию и температуру Кюри в R_2Fe_{17} . Анизотропия подрешетки РЗМ может быть улучшена посредством правильного выбора РЗМ, принимая во внимание кристаллическую структуру и параметры кристаллического поля, или уменьшением анизотропии подрешетки железа с помощью замещения железа немагнитным элементом. Известно, внедрение в структуру металлической подрешетки легких атомов (N, C, H) также обуславливает трансформацию магнитных свойств Sm_2Fe_{17} .

Целью данной работы является изучение структуры и магнитных свойств гидридов и нитридов на основе сплавов Sm-R-Fe-V, где R=Ho, Er.

Исследуемые материалы получены сплавлением шихты из исходных компонентов (металлы высокой степени чистоты) в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере особо чистого аргона, давление которого в рабочей камере после вакуумного обезгаживания составляло до 1,5 атм. Для компенсации частичной потери самария дополнительно вводился избыток этого элемента в количестве 5 %. После выплавки литых сплавов с целью контроля их химического состава проводился количественный анализ образцов на рентгенфлуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Слитки подвергались отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в вакуумной печи с последующей закалкой в воде. Продолжительность гомогенизирующего отжига составляла 100-120 часов при температуре 1000°C.

Полученные образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO EVO-50 XVP (Karl Zeiss) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Фазовый состав сплавов, их гидридов и нитридов на основе Sm-Ho-Fe-V и Sm-Er-Fe-V изучался с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 (V = 40 кВ, I = 30 мА) в $CoK\alpha$ -излучении. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. Синтез гидридов и нитридов осуществлялся на установке гидрирования/азотирования при давлении до 40 атм в условиях нагрева до 200 и 500 °С, соответственно. Содержание водорода и азота в синтезированных образцах рассчитывалось по модифицированному уравнению Ван-дер-Ваальса. Магнитные измерения гистерезисных свойств синтезированных материалов выполнялись в вибромагнитометре Model VSM-250 в полях до 20 000 Э при комнатной температуре.

Авторы благодарят научного руководителя профессора, д.х.н. Вербецкого В.Н.

Синтез и строение комплексов меди(I) и серебра(I) с производными пиридина. Термохромизм люминесценции

К. А. Виноградова,^a А. С. Берёзин,^a М. И. Рахманова,^a В. П. Кривопапов,^b
Е. Б. Николаенкова,^b Н. В. Первухина,^a Д. Ю. Наумов,^a Н. А. Шеховцов,^a М. Б. Бушуев^a

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

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

vinogradova@niic.nsc.ru

Важным направлением координационной химии является синтез и исследование люминесцирующих комплексов Cu(I) и Ag(I). Комплексы иодида меди(I) являются наиболее интенсивно исследуемыми среди комплексов одновалентной меди. Это вызвано их склонностью к формированию многоядерных структур – ромбоидных димеров, кубанов, открытых кубанов, лестничных и других полимерных структур. Как правило, для кластерных структур, помимо механизмов перехода в возбуждённое состояние с переносом заряда металл-лиганд, характерны механизмы, связанные с металл-центрированными переходами и с внутрикластерным переносом заряда. В этой работе для синтеза люминесцирующих комплексов были использованы производные 2-аминопиридина. Несмотря на то, что это достаточно простые и доступные соединения,

комплексы Cu(I) с данными лигандами не изучались. Кроме этого, выбор пиридинового остова связан также и с тем, что этот остов является природным флуорофором,

и использование монодентаных лигандов небольших размеров может позволить иодиду меди(I) построить разнообразные многоядерные структуры.

Цель данной работы – синтез комплексов иодида Cu(I) с производными 2-аминопиридина (схема 1 и 2), исследование их структуры и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств при разных температурах.

Комплексы $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_n$ ($\text{L} = \text{Pym}^{\text{I}}, \text{Pym}^{\text{II}}$) получены по реакции CuI и L при мольном соотношении Cu:L = 1:1 в MeCN (схема 1). Комплексы имеют схожее лестничное полимерное строение. При проведении аналогичной реакции между CuI и Pym^{III} был выделен двухъядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_2\text{I}_2]$. С целью получения более эффективных люминофоров мы попробовали синтезировать комплексы Cu(I) с Pym^{I} и с координированным PPh_3 .

Реакция между CuI, Pym^{I} и PPh_3 в MeCN приводит к получению двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{I}})_2(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2]$. Комплекс

$\text{AgPym}^{\text{III}}\text{NO}_3$ получен по реакции AgNO_3 и Pym^{III} в MeCN/EtOH/ CHCl_3 при мольном соотношении Ag: $\text{Pym}^{\text{III}} = 1:1$. Из маточного раствора выделен $[\text{Ag}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_4(\text{NO}_3)_2]$.

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

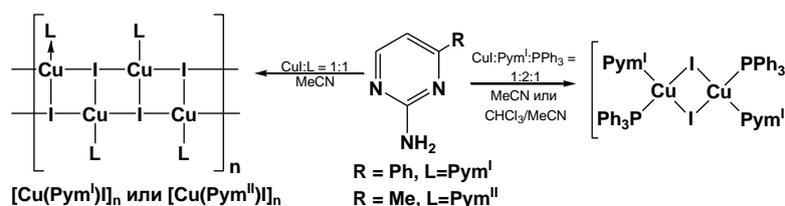


Схема 1. Синтез комплексов иодида меди(I) с Pym^{I} и Pym^{II}

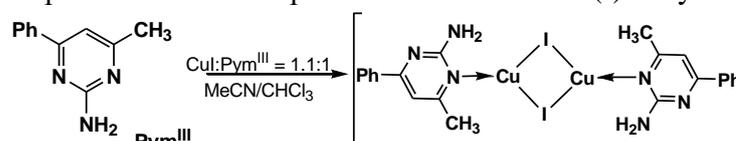


Схема 2. Синтез комплекса $[\text{Cu}_2(\text{Pym}^{\text{III}})_2\text{I}_2]$

Высоколюминесцентные кластерные комплексы молибдена с ароматическими сульфонатными лигандами и материалы на их основе

Ю. А. Воротников,^a К. А. Брылев,^{a,b} М.А. Шестопапов,^{a,b} Ю.В. Миронов^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

vorotnikov@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ (где X – внутренние галогенидные лиганды и L – внешние органические или неорганические лиганды) активно исследуются в течение последних десятилетий благодаря проявлению ярко-выраженных люминесцентных свойств, а также способности выступать в роли сенсбилизатора в процессах генерации синглетного кислорода. Вышеописанные свойства позволяют говорить о возможном применении комплексов в качестве допантов для получения люминесцентных материалов. Например, материалы на основе полиметилметакрилата (ПММА), благодаря его оптической прозрачности, устойчивости и относительно невысокой цене, в настоящее время находят ряд применений в таких областях, как лазерные технологии, световоды, люминесцентные солнечные концентраторы и др. Таким образом, включение комплексов в полимерную матрицу с целью получения функциональных материалов является крайне интересной задачей.

Относительно недавно в литературе было показано, что присоединение остатков сильных кислот к комплексу значительно повышает его люминесцентные свойства [1], поэтому для выполнения поставленной задачи на первом этапе был получен ряд комплексов с сильными анионами сульфокислот состава $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}L_6]$, где X = Cl, Br или I; L = $CH_3C_6H_4SO_3^-$ (OTs⁻) и $C_6H_5SO_3^-$ (PhSO₃⁻). Изучение люминесцентных свойств комплексов показало, что наиболее высокими фотофизическими характеристиками обладает комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$: квантовый выход ($\Phi_{эм}$) – 65%, время жизни люминесценции ($\tau_{эм}$) – 305 мкс. Таким образом, данный комплекс был выбран для дальнейшего включения в полимерную матрицу.

Следующим этапом работы стало получение материала на основе комплекса $[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]^{2-}$ и ПММА. В качестве метода получения материала был выбран метод сополимеризации, при котором в составе лиганда или катиона комплекса присутствует функциональная группа, способная вовлекаться в процесс полимеризации. Для этого был получен комплекс состава $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$, где dMDAEMA = [2-(метакрилоилокси)этил]диметил-додециламмоний, содержащий в своем составе полимеризуемую C=C связь. Затем методом свободно-радикальной полимеризации был получен ряд материалов, содержащих различное количество комплекса. Было показано, что при включении комплекса в матрицу люминесцентные свойства несколько уменьшаются, но все же остаются весьма высокими ($\Phi_{эм} \sim 20\%$) в большом диапазоне концентраций. Методом электроспиннинга из материалов были получены волокна. Морфология волокон была изучена с помощью СЭМ и конфокальной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации (МК 180.2017.3)

[1] M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 8437.

Кислород-чувствительные материалы на основе органических полимеров и люминесцентных кластерных комплексов молибдена

Н. А. Воротникова,^{а,б} А. А. Рядун,^а А. Ю. Алексеев,^б М. А. Шестопалов^{а,б}

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

^бНИИКЭЛ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630060

^бНИИЭКМ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630117

vorotnikova@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена [$\{Mo_6X_8\}L_6$] ($X = Cl, Br$ или I, L – внешний лиганд, который может быть как органической, так и неорганической природы) широко известны своими высокими показателями люминесценции с временами жизни люминесценции до нескольких сотен микросекунд. В литературе известно большое количество кластерных комплексов, у которых внешний лиганд представлен остатками кислот.

Основная задача, на выполнение которой направлена данная работа, сводится к получению кислород-чувствительных материалов на основе различных органических матриц и люминесцентных кластерных комплексов. Способность кластерных комплексов генерировать кислород в совокупности с кислород-проницаемой матрицей позволяет говорить о применении таких материалов в различных областях, например, в качестве самоочищающихся поверхностей в больницах и на мясокомбинатах, чувствительных датчиков на кислород для изучения океана и пр. На первом этапе в качестве модельной матрицы был взят полистирол, который в последствии был допирован (методом пропитки и методом синтеза «one pot» при помощи радикальной полимеризации) кластерным комплексом [$\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6\}^{2-}$] [1, 2]. Однако, должного эффекта по сохранению люминесцентных показателей кластерных комплексов и их способности генерировать синглетный кислород не было достигнуто. Далее в рамках нового этапа работы был впервые получен и охарактеризован кластерный комплекс состава [$\{Mo_6I_8\}(OOC(CF_2)_6CF_3)_6\}^{2-}$], также записаны спектры люминесценции и рассчитаны значения квантовых выходов. Представленный кластерный комплекс хорошо растворим в сложных эфирах, таких как этилацетат и бутилацетат. В качестве матрицы был использован кислород-проницаемый фторированный полимер, который обладает чрезвычайно высокими показателями стойкости в условиях агрессивных сред. В ходе работы были получены люминесцентные материалы в виде пленок, волокон и наноразмерных частиц с высоким содержанием кластерного комплекса. Была изучена морфология полученных материалов с помощью сканирующей и просвечивающей электронных микроскопий. Также были проведены первичные биологические тесты, которые показывают антибактериальную активность материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации (проект №МК-180.2017.3).

[1] O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, A. J. Sutherland, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 6021.

[2] N. A. Vorotnikova, O. A. Efremova, A. R. Tsygankova, K. A. Brylev, M. V. Edeleva, O. G. Kurskaya, A. J. Sutherland, A. M. Shestopalov, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, *Polym. Adv. Technol.*, **2016**, 27, 7, 922.

Разработка методики выращивания кристаллов Li_2MoO_4 низкоградиентным методом Чохральского

В. Д. Григорьева

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

Для исследований в области физики редких событий интерес представляют соединения с высоким содержанием молибдена для изучения двойного бета-распада, включая чрезвычайно редкий безнейтринный бета-распада на ядрах изотопа Мо-100. Li_2MoO_4 считается перспективным соединением для применения в качестве криогенного болометра не только из-за высоко содержания молибдена (55.19 масс.%), но и благодаря наличию люминесценции при низких температурах и крайне низкому радиационному фону. Ранее кристаллы Li_2MoO_4 были выращены традиционным методом Чохральского, для этих кристаллов была зарегистрирована рентгенолюминесценция при 10 К (максимум 580 нм) [1].

В рамках данной работы кристаллы Li_2MoO_4 выращивались из расплава низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz). Особенностью данного метода являются чрезвычайно низкие градиенты температуры (менее 1 град/см), что позволяет подавить процессы улетучивания компонентов расплава и снизить термические напряжения в выращиваемых кристаллах. Выращивание проводилось на ориентированную в направлении [101] затравку со скоростями кристаллизации для разных процессов от 0.3 до 2.5 мм/ч. Была определена зависимость механизма роста от скорости кристаллизации, а также их влияние на формообразование на фронте растущего кристалла и его качество. При высоких скоростях кристаллизации (1 мм/ч и более) реализуется послойный механизм роста, фронт кристалла выполнен совокупностью мелких граней, пирамидок роста и округлых участков. На границах между округлыми и гранными участками происходит захват включений и образование других дефектов, что пагубно отражается на качестве кристалла. При уменьшении скорости кристаллизации наблюдается переход к нормальному механизму роста с получением полностью округлого фронта кристалла. Кристалл получается полностью прозрачным, без видимых включений, что указывает на высокое оптическое качество.

Была изучена морфология фронта кристаллов Li_2MoO_4 , выращенных с нормальным или смешанным механизмом роста. На фронте можно различить грани ромбоэдра {101}, гексагональной призмы {110} и пинакоида {001}.

Крупные монокристаллы Li_2MoO_4 высокого оптического качества были выращены при низкой скорости кристаллизации с реализацией нормального механизма роста и полностью округлым фронтом. Максимальный размер кристалла составил 100 мм в длину и 55 мм в диаметре. Были проведены исследования люминесцентных и болометрических свойств, показавших высокую перспективность Li_2MoO_4 как криогенного болометра для поиска безнейтринного двойного бета-распада. После изучения свойств кристаллов Li_2MoO_4 были выращены изотопно-обогащенные монокристаллы $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$, которые полностью соответствуют требованиям международного проекта LUCINEU.

Автор благодарит научных руководителей: к.х.н. В. Н. Шлегеля и д.г.-м.н. Т. Б. Беккер.

[1] O. P. Barinova, F. A. Danevich, V. Ya. Degoda, S. V. Kirsanova, V. M. Kudovbenko, S. Pirro, V. I. Tretyak, *Nucl Instrum. Methods Phys. Res. A.*, 2010, 613(1), 54–57.

Композит на основе теллурида олова и восстановленного оксида графена: синтез, морфология и электрохимические свойства в составе анодов литий-и и натрий-ионных аккумуляторов

Д. А. Гришанов,^a А. А. Михайлов,^a А. Г. Медведев,^a А. В. Чураков,^a
Т. А. Трипольская,^a П. В. Приходченко,^a О. Лев^b

^aИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

^bИнститут химии, Иерусалимский университет, Гиват Рам, Иерусалим 91904
grishanovdm@gmail.com

В последние годы растет интерес исследователей к разработке и изучению композиционных электродных материалов для источников тока, обладающих улучшенными электрохимическими характеристиками. Используемые в настоящее время коммерческие литий-ионные аккумуляторы характеризуются значением удельной энергии более 200 Вт•ч/кг, но, несмотря на это, современные производители ищут пути повышения величины данного параметра с целью обеспечения потребностей мобильных электронных устройств.

В связи с высокой проводимостью материалы на основе Те могут применяться в качестве анодов и катодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1,2]. Однако, теллур и его соединения (главным образом теллуриды) до недавнего времени практически не исследовались в качестве электродных материалов. В связи с этим, получение новых электродных материалов на основе соединений теллура и исследование их электрохимических свойств является актуальной задачей.

Нами были получены новые композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и теллурида олова(II) (SnTe-rGO). Данные композиты были синтезированы с использованием пероксосоединений теллура [3] и олова в качестве исходных соединений. Так как данные пероксокомплексы образуются при аналогичных условиях, можно проводить их совместное осаждение на поверхность частиц оксида графена простым добавлением антирастворителя (этанол).

Полученные композитные наноматериалы были исследованы в составе электродов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Данные материалы продемонстрировали хорошую стабильность при циклировании в полужайках с литиевым и натриевым противоэлектродами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-13-00110).

- [1] Zhang, J.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, 7, 27838.
- [2] Ying Liu, Jianwei Wang, Yunhua Xu, Yujie Zhu, David Bigio and Chunsheng Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 12201.
- [3] Mikhaylov, A.A.; Medvedev, A.G.; Churakov, A.V.; Grishanov, D.A.; Prihodchenko, P.V.; Lev, O., *Chemistry A European Journal*, **2016**, 22, 2980.

Синтез, строение и исследование биологической активности и магнитных свойств координационных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолами

И. И. Дюкова

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ira.dukova.94@mail.ru

В настоящее время внимание исследователей привлекают конденсированные системы на основе бензимидазола, в которых по связи 1-2 к молекуле бензимидазола присоединен другой азольный цикл. Это обусловлено тем, что комплексы металлов с данными лигандами потенциально могут обладать несколькими интересными свойствами. В частности, комплексы переходных металлов с бензимидазолом и его производными обладают широким спектром фармакологических свойств, а комплексы с 1,2,4-триазолом и его производными проявляют как биологическую, так и выраженную магнитную активность. Вследствие этого, 1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолы являются перспективным классом лигандов для синтеза комплексов 3d-металлов, обладающих как биологической активностью, так и нетривиальными магнитными свойствами.

Разработаны методики синтеза комплексных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 2-метил- и 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолами (L^1 , L^2) состава $[Co(L^1)_2Cl_2] \cdot 0,5H_2O$ (I), $[Ni(L^1)_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (II), $Cu_2(L^1)_4(\mu-Br)_2Br_2$ (III), $Co(L^2)_2Cl_2$ (IV), $Cu(L^2)_2Hal_2$ ($Hal = Cl$ (V); $Hal = Br$ (VI)). Соединения идентифицированы и исследованы с помощью методов элементного анализа, электронной (спектры диффузного

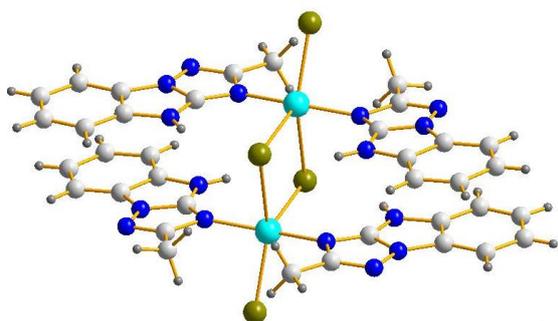


Рис. 1. Структура $Cu_2(L^1)_4(\mu-Br)_2Br_2$

отражения (СДО)) и ИК-спектроскопии, РФА. Для комплексов I-V были получены монокристаллы, и их структуры определены методом РСА (Рис. 1).

Исследовано цитотоксическое действие лигандов и комплексов на Нер-2 клеточную линию (клетки рака гортани) с помощью технологии HighContentAnalysis с применением метода двойного окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst и PropidiumIodide,

позволяющего выявлять живые, апоптотные и мертвые клетки. Результаты исследований показывают, что действие L^1 , L^2 приводит к небольшой гибели раковых клеток (до 10%), тогда как комплексообразование меди(II) с ними способствует усилению цитотоксичности. Наблюдается появление значительной клеточной гибели (в частности, для III уже при концентрациях $> 5 \mu M$), что говорит о перспективности исследований полученных комплексных соединений в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

Изучение $\mu_{эфф}(T)$ показало, что в комплексе VI проявляются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами меди(II) при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-53-00020). Автор благодарит научного руководителя д.х.н., проф. Л.Г. Лавренову.

Исследование рентген- и фотолюминесценции октаэдрических кластерных комплексов вольфрама

Д. В. Евтушок,^a А. Р. Мельников,^{b,6} Н. А. Воротникова,^{a,2} Ю. А. Воротников,^{a,2}
А. А. Рядун,^a Н. В. Куратьева,^{a,2} Ю. В. Миронов,^{a,2} Д. В. Стась,⁶ М. А. Шестопапов^{a,6,2}

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

⁶НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

²ИХКГ, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

^cНИИКЭЛ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630060

evtushok@niic.nsc.ru

В настоящее время разрабатывается рентгеновская люминесцентная компьютерная томография, как метод биовизуализации [1]. Перспективно использование данного метода в фотодинамической терапии, так как применение рентгеновского возбуждения сможет позволить лечить опухоли глубоко под кожей. Облучение сенсibilизатора приводит к образованию цитотоксичного синглетного кислорода.

Недавно для октаэдрического кластерного комплекса молибдена $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC-1-адамтан})_6]$ была показана возможность возбужденной оптической рентгенлюминесценции [2]. Известно, что сенсibilизаторы на основе более тяжелых атомов обладают большим сечением поглощения рентгеновского излучения. Поэтому мы исследовали октаэдрические кластерные комплексы вольфрама.

В данной работе проводилось сравнение рентген- и фотолюминесцентных свойств октаэдрических комплексов вольфрама: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]$ (**1**), новых комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ (**2**), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (**3**) и $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Новые полученные комплексы охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа, структура подтверждена методом РСА на монокристалле.

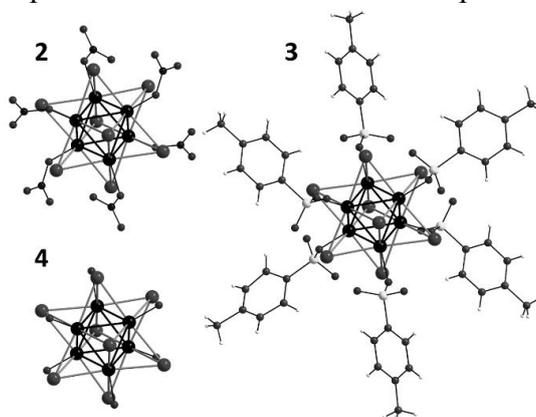


Рис. 1. Структура комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ **2**, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ **3** и $[\{\text{W}_6\text{I}_8\}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **4**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-14-00192).

[1] G. Zhang, F. Liu, J. Liu, J. Luo, Y. Xie, J. Bai and L. Xing, *IEEE Trans. Med. Imaging*, **2017**, 36, 225.

[2] K. Kirakci, P. Kubát, K. Fejfarová, J. Martinčík, M. Nikl and K. Lang, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 803.

[3] A. A. Krasilnikova, M. A. Shestopalov, K. A. Brylev et al., *J. Inorg. Biochem.*, **2015**, 144, 13.

Синтез, структура и цитотоксическая активность разнолигандных комплексов Cu(II) с азотсодержащими гетероциклами

Ю. А. Еремина,^{a,б} Е. В. Лидер,^{a,б} Е. В. Воронцова^б

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^бНИИМББ СО РАМН, ул. Тимакова 2/12, Новосибирск 630060

julia1995@ngs.ru

Координационные соединения привлекают к себе внимание как перспективные фармацевтические препараты для диагностирования и лечения опухолевых заболеваний. Несмотря на успешное применение цисплатина и его производных потребность в разработке новых противоопухолевых лекарственных средств все еще существует и объясняется многочисленными недостатками существующих препаратов, такими как серьезные побочные эффекты и неэффективность в отношении устойчивых к платине опухолей. Среди неплатиновых соединений комплексы Cu(II) являются привлекательными в качестве противоопухолевых агентов, поскольку предполагается, что комплексы эндогенных металлов (Cu, Fe, Zn, Co) могут обладать меньшей токсичностью.

В рамках данной работы синтезирована серия разнолигандных комплексов меди(II) с производными тетразола – 5-фенилтетразолом (HL¹), 5-метилтетразолом (HL³) и 1,3,3,5-тетраakis(тетразол-5-ил)пентаном (H₄L²), а также 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином состава [Cu₂(2,2'-bipy)₂(L¹)₄], [Cu₂Phen₂(L¹)₄], {[CuPhen(L³)₂·H₂O]_n} и {(H₅O₂)[Cu₂Phen₂(μ₃-H₂L²)(μ₃-HL²)·H₂O]_n}. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ЭПР и ИК-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Исследование цитотоксической активности полученных соединений и лигандов проводилось на клеточной линии Нер-2 (клетки рака гортани) с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200. Жизнеспособность клеток оценивали через 48 часов. Цитотоксичность исследована для полученных комплексов, а так же для исходных лигандов и солей металлов. Среди полученных соединений самой высокой цитотоксичностью обладает комплекс {(H₅O₂)[Cu₂Phen₂(μ₃-H₂L²)(μ₃-HL²)·H₂O]_n} (Рис.1).

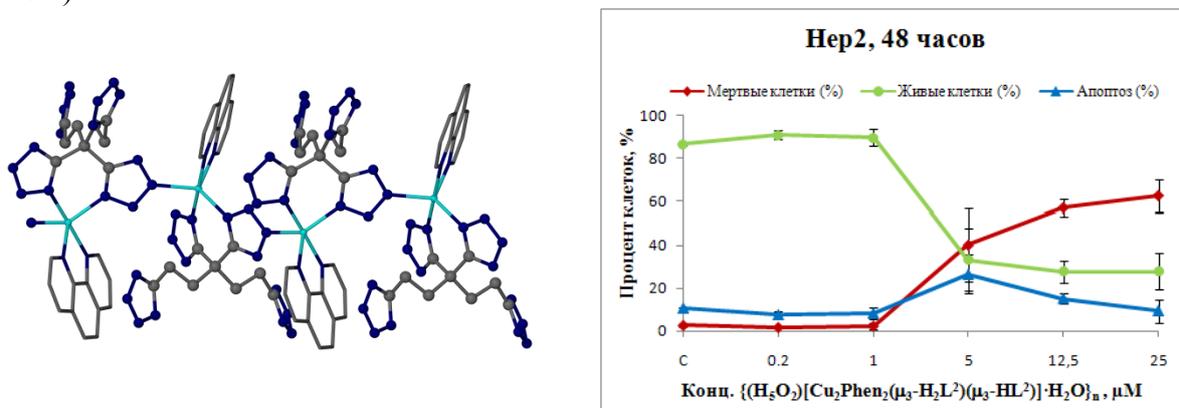


Рис. 1. Структура и цитотоксичность комплекса {(H₅O₂)[Cu₂Phen₂(μ₃-H₂L²)(μ₃-HL²)·H₂O]_n} по данным IN Cell Analyzer 2200

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-53-00047).

Получение координационных полимеров на основе октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения и соединений меди(I)

А. В. Ермолаев,^a А. И. Смоленцев,^{a,b} Ю. В. Миронов^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ermolaev@niic.nsc.ru

В последние годы возрастает интерес к получению новых металл-органических координационных полимеров, исходя из соответствующих предшественников – «строительных блоков», обладающих определенным набором характеристик, обеспечивающих успешное конструирование твердых тел с заданным строением и физико-химическими свойствами и возможным применением в различных прикладных областях, таких как катализ и сорбция газов. Важным классом подобных «строительных блоков» являются октаэдрические кластерные комплексы рения. Октаэдрические кластерные халькогенидные цианокомплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se, Te) являются объектами систематических исследований, начиная с 1995 года, когда были получены первые примеры таких соединений [1, 2]. Такие кластерные комплексы обладают уникальным набором структурных, электронных и фотофизических свойств: имеют сравнительно большие геометрические размеры (линейные $\sim 10 \text{ \AA}$); электронное строение позволяет претерпевать электрохимические и химические обратимые одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения, при этом сохраняя линейные и объемные характеристики; диамагнитные кластерные комплексы люминесцируют в области $\sim 550\div 1000 \text{ нм}$ с микросекундным временем жизни (фосфоресценция) в растворе и твердом состоянии и могут генерировать синглетный кислород. Недавно реакцией $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se) с KCN в кипящем водном растворе были получены смешаннолигандные кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, содержащие два типа терминальных лигандов – CN^- и OH^- [3, 4]. Примечательно, что соотношение CN^- и OH^- лигандов зависит от атома халькогена Q в составе кластерного ядра $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$: в случае Q = S наблюдается соотношение 1:2, тогда как в случае Q = Se соотношение является обратным. Характерной особенностью данных комплексов является способность образовывать полимерные мостики типа $-\text{CN}-\text{M}-\text{CN}-$ с катионами d-металлов, а также возможность замещения лабильных OH^- -лигандов многими другими молекулами и ионами. Все это делает кластерные цианогидроксикомплексы рения достаточно привлекательными объектами для исследования.

В данной работе представлены новые высокоразмерные координационные полимеры на основе комплексных катионов меди(I) и октаэдрических анионных цианогидроксикомплексов рения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$. Соединения синтезировали в гидротермальных условиях при 150°C с использованием в качестве прекурсоров, помимо упомянутых цианогидроксикомплексов, цианида меди(I), 4,4'-бипиридила (bpy) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (dpe). Были получены координационные полимеры сложного каркасного строения: $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bpy})_3][\{\text{Cu}_{14}(\mu\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6\text{bpy}$, $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-dpe})(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Cu}(\mu\text{-dpe})\}_2\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}]$. Соединения исследовали набором физико-химических методов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00195 мол а).

[1] A. Slougui, Y.V. Mironov, A. Perrin, V.E. Fedorov, *Croat. Chem. Acta*, **1995**, 68, 885.

[2] Y.V. Mironov, A.V. Virovets, V.E. Fedorov, N.V. Podberezskaya, *Polyhedron*, **1995**, 14, 3171.

[3] Y.V. Mironov, K.A. Brylev et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 370, 363.

[4] Y.V. Mironov, K.A. Brylev et al., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 60808.

Взаимодействие октаэдрических кластерных комплексов рения с расплавами органических лигандов

А. А. Иванов,^а А. И. Смоленцев,^а Н. В. Куратьева,^{а,б} М. А. Шестопапов,^{а,б,в}
Ю. В. Миронов^{а,б,в}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИИКЭЛ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630060

ivanov338@niic.nsc.ru

В последнее время химия октаэдрических кластерных комплексов рения, с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ (Q = S, Se, Te), интенсивно развивается. Данные соединения обладают рядом перспективных физико-химических свойств (люминесценция в видимой и ближней ИК областях, рентгеноконтрастность и окислительно-восстановительные свойства), благодаря которым они могут быть использованы как агенты для биологии и медицины, а также в качестве люминесцентных материалов. В свою очередь, чтобы использовать кластерные комплексы в данных областях, они должны обладать функциональными группами для возможных дальнейших модификаций, например, карбоксильными или гидроксидными. Однако получение с высокими выходами и в одну стадию комплексов с органическими лигандами в растворе представляется сложным.

В настоящей работе представлен удобный метод получения октаэдрических кластерных комплексов рения с высокими выходами, а именно реакции в расплаве лиганда. Так в качестве исходных комплексов были использованы $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{X}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{X}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I), содержащие лабильные галогенидные или гидроксидные лиганды, а в качестве органических лигандов выступали пиразин, 4,4'-бипиридин, пиразол, 3-метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, имидазол, бензимидазол, 4-фенилимидазол, 4-аминопиридин, имидазо[1,2-а]пиридин, изоникотинамид, 3-(дифенилфосфино)пропионовая кислота, *трис*-(гидроксиметил)фосфин, 1,1-бис(дифенилфосфино)метан, трифенилфосфин, 1,2,3-триазол. Все реакции проводили в запаянных стеклянных ампулах в избытке органического лиганда при температуре 150-200°C. В ходе реакций происходило замещение галогенидных лигандов с образованием четырех или шести замещенных комплексов в зависимости от вводимого в реакцию лиганда. Все полученные соединения были охарактеризованы рядом физико-химических методов, таких как рентгеноструктурный, рентгенофазовый, элементный и термогравиметрический анализы, ИК- и ЯМР-спектроскопии и т.д.

Исходя из полученных данных была выдвинута теория образования четырех или шести замещенных кластерных комплексов с органическими лигандами в зависимости от способности последнего донировать протон, т.е. кислотных свойств. Все полученные в данной работе соединения согласуются с выдвинутой теорией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00140).

**Синтез и исследование свойств комплексов
галогенидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с
1,2,4-триазоло[1,5-а]- и 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-бензимидазолами**

А. Д. Иванова,^{а,б} Л. Г. Лавренова,^{а,б} А. И. Смоленцев,^{а,б} Л.А. Шелудякова,^{а,б}
Е. В. Воронцова^б

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИИ МББ, ул. Тимакова 2/12, Новосибирск 630117

alina1901@ya.ru

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения являются перспективными лигандами для синтеза комплексов, обладающих нетривиальными магнитными свойствами и биологической активностью.

Нами проводятся исследования по получению и изучению свойств комплексов 3d-металлов с 1,2,4-триазоло[1,5-а]- и 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-бензимидазолами. Были синтезированы координационные соединения с 4Н-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом (L^1) и 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-бензимидазолом (L^2) состава $Cu(L^1)_2Cl_2 \cdot 0,5H_2O$ (I), $Cu(L^1)_2Br_2 \cdot H_2O$ (II), $Co(L^1)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (III), $Ni(L^1)_2Cl_2$ (IV), $Cu(L^2)Cl_2$ (V), $[Cu(L^2)_2Cl]Cl \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$ (VI), $Cu(L^2)Br_2$ (VII), $Cu(L^2)_2Br_2 \cdot H_2O$ (VIII), $Co(L^2)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (IX), $Ni(L^2)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ (X). Соединения изучены с помощью РФА, РСА, электронной (спектры диффузного отражения) и ИК-спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Полученные данные свидетельствуют о том, что L^1 координируется к металлу монодентатно атомом азота N(4) 1,2,4-триазольного цикла, а L^2 – по бидентатно-циклическому типу атомами N(1) имидазольного цикла и N(2) цикла пиразола (Рис. 1).

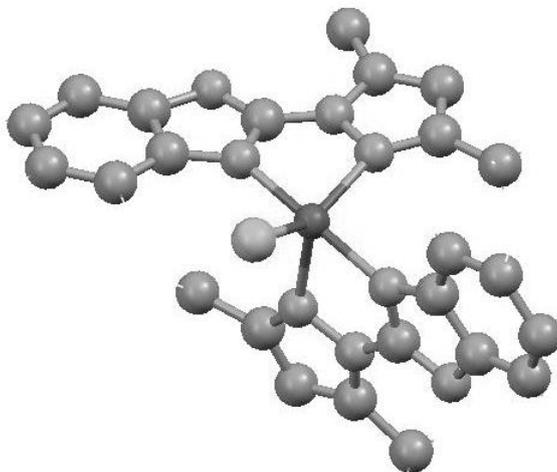


Рис. 1. Строение координационного узла $[Cu(L^2)_2Cl]^+$

Проведено исследование влияния растворов лигандов и комплексов меди(II) на клеточную линию Нер-2 с использованием метода двойного окрашивания флуоресцентными красителями. Найдено, что комплексообразование Cu(II) с L^1 и L^2 приводит к усилению цитотоксичности.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-53-00020 Бел_а).

Полиядерные цинк-лантанидные комплексы с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными гетероциклическими лигандами: синтез, структура и люминесцентные свойства

С. Р. Кираев,^a С. А. Николаевский,^a И. В. Ананьев,^b Е. А. Вараксина,^{b,в,г}
И. В. Тайдаков,^{b,в,г} М. А. Кискин,^a А. А. Сидоров,^a И. Л. Еременко^a

^aИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119071

^bИНЭОС РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119334

^вФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, Москва 119333

^гМФТИ, Институтский пер. 9, Московская область, Долгопрудный 141707

skiraev@yandex.ru

Гетерометаллические комплексы лантанидов с ионами диамагнитных металлов, таких как Cu^{I} , Zn^{II} , Cd^{II} и др. привлекают интерес исследователей, поскольку сочетание иона лантанида и фрагмента, содержащего ароматический лиганд и ион металла, по совокупности ряда причин может способствовать усилению фотолюминесценции 4f-иона. Таким образом, целью нашего исследования является поиск новых фотоактивных гетерометаллических 3d-4f карбоксилатных комплексов, установление факторов пространственной и электронной структуры, способствующих усилению люминесцентной активности и построения корреляций по типу «структура – свойство».

Ранее в нашей лаборатории был получен трехъядерный комплекс $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ ($\text{Piv} = ^-\text{O}_2\text{CCMe}_3$) (**1**), в котором терминальные молекулы MeCN могут быть замещены как монодентатными, так и бидентатными хелатирующими лигандами [1]. С целью изучения влияния стерических напряжений на структурообразующие характеристики подобных комплексов и на их фотофизические свойства, в качестве терминального лиганда нами был использован 2-фенилпиридин (2-PhPy) и получена серия комплексов состава $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{-PhPy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, La–Nd, Sm–Lu). Систематический ряд молекулярных координационных соединений позволил осуществить детализированное рентгеноструктурное исследование влияния радиуса иона лантанида на структурные особенности и упаковку комплексов.

Действие 1-нафтилуксусной кислоты (1-naphacH) и N-донорных гетероциклических лигандов на комплекс **1** приводит к перестройке металлоостова исходного соединения с трёхъядерного $\{\text{Zn}_2\text{Ln}\}$ до тетраядерного $\{\text{Zn}_2\text{Ln}_2\}$. Таким способом были получены тетраядерные координационные соединения $[\text{Zn}_2\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_2(1\text{-naphac})_8(\text{L})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb; $\text{L} = 4,4'$ -дитретбутил-2,2'-бипиридин). Использование избытка пиридина (Py) в аналогичной реакции позволяет полностью удалить из состава целевых продуктов $(\text{NO}_3)^-$, что приводит к получению комплексов состава $[\text{Zn}_2\text{Ln}_2(1\text{-naphac})_{10}(\text{Py})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb, Gd, Nd, Dy). Этот результат является важным, поскольку ранее нами было показано, что при прочих равных условиях наличие $(\text{NO}_3)^-$ в координационной сфере гетерометаллических соединений вызывает заметное снижение квантового выхода фотолюминесценции [2]. Использование Py как в качестве органического основания, так и в качестве лиганда, позволяет осуществлять одностадийный синтез тетраядерных гетерометаллических соединений, исходя из нитратов цинка и РЗЭ.

Основное внимание в докладе будет уделено методам синтеза, результатам рентгеноструктурных исследований, а так же фотолюминесцентным свойствам полученных координационных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (14-23-00176 и 16-13-10537).

[1] Егоров Е.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А. и др., *Изв. АН, Сер.хим.*, **2013**, 2141.

[2] A. Goldberg, M. Kiskin, S. Nikolaevskii et al, *Chem. Asian J*, **2016**, 11, 604 – 612.

Структурные особенности пленок незамещенного и фторзамещенных фталоцианинов цинка, изучение их сенсорных свойств

Д. Д. Клямер, А. С. Сухих, Т. В. Басова

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

В связи с быстро развивающимися технологиями, промышленностью, перед учеными стоит задача по разработке экспресс-методов определения анализируемого компонента в смеси, данные устройства имеют широкое применение во многих отраслях науки и промышленности. Для этого необходим поиск материалов, пригодных для создания химических сенсоров на различные газы-загрязнители окружающей среды, необходимо чтобы они имели высокую чувствительность и селективность, а устройства были компактны и просты в использовании.

Пленки фталоцианинов металлов успешно используются в качестве активных слоев сенсорных устройств. Они дают обратимый сенсорный отклик, достаточно просты в использовании, селективны и чувствительны как к газам-восстановителям, так и к газам-окислителям.

Известно, что можно изменять и оптимизировать свойства фталоцианинов как путем варьирования центрального металла-комплексобразователя, так и заместителей в ароматическом макроцикле. Известно, что введение во фталоцианиновое кольцо электроно-акцепторных заместителей, таких как атомы F и Cl приводит к увеличению чувствительности пленок к газам электроно-донорной природы. Если пленки незамещенных фталоцианинов металлов, получаемые из газовой фазы, изучены довольно широко, то данных по исследованию свойств пленок галогензамещенных фталоцианинов металлов в литературе существенно меньше.

В данной работе пленки незамещенного (ZnPc) и тетрафторзамещенного (ZnPcF₄) фталоцианинов цинка(II) были получены методом вакуумного термического осаждения, проведено исследование их структурных особенностей и возможности применения в качестве активных слоев химических сенсоров на аммиак. Исследование структурных особенностей пленок проводилось методами оптической спектроскопии поглощения, РФА, атомной силовой микроскопии. Показано, что в отличие от ZnPc в пленках ZnPcF₄ фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую при нагревании до 300°C не наблюдается. Методом измерения адсорбционно-резистивного отклика проведено исследование сенсорных свойств пленок фталоцианинов на пары аммиака в интервале концентраций от 1 до 50 ppm. Изучено влияние фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце на величину сенсорного отклика. Показано, что фторзамещенные фталоцианины проявляют больший сенсорный отклик на пары аммиака, чем незамещенные. Экспериментальные результаты согласуются с данными квантовохимических расчетов по оценке энергии связи между молекулой аммиака и фталоцианина. Природа связывания аммиака с фталоцианинами была изучена методом ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 15-13-10014

Квазиодномерные халькогениды переходных металлов в наноструктурированном состоянии

М. Н. Козлова,^а Е. Д. Грайфер,^а А. Н. Еняшин,^б В. Е. Федоров^{а, б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^сИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург 620990

kozlova@niic.nsc.ru

В последнее время, в особенности после открытия уникальных свойств графена, значительное внимание уделяется получению и изучению свойств наноматериалов на основе неорганических соединений со слоистой и цепочечной структурой. К таким наноматериалам можно отнести графен (и мультислойные графеновые материалы), нанолиты гексагонального нитрида бора, а также слоистые и квазиодномерные халькогениды переходных металлов. Несмотря на повышенный интерес к этой тематике, соединения последнего типа в наноразмерном состоянии изучены явно недостаточно.

Квазиодномерные халькогениды переходных металлов, такие как трихалькогениды ниобия, тантала и циркония, тетрахалькогениды (тетрасульфид ванадия), полупроводниковые халькогениды молибдена и ниобия и др. в объемном состоянии активно изучались в конце прошлого века в связи с их интересными физическими свойствами, такими как сверхпроводимость, возникновение волн зарядовой плотности и Пайерлсовских переходов и пр. Как недавно было показано в нашей лаборатории, трихалькогениды переходных металлов (NbS_3 , $NbSe_3$, TaS_3 и др.) способны диспергироваться с образованием коллоидных дисперсий при ультразвуковой обработке в полярных органических средах, подобно дихалькогенидам переходных металлов.

В данной работе мы изучали процессы диспергирования порошков тетрасульфида ванадия (VS_4) и полупроводникового сульфида молибдена (Mo_2S_3). Кристаллическую структуру VS_4 можно описать как квазиодномерную с металлоцепочками, связанными слабыми ван дер Ваальсовыми силами. Мы установили, что в коллоидных дисперсиях, получаемых в результате диспергирования, содержатся частицы стержнеобразной морфологии (толщина стержней вплоть до 10 нм). Mo_2S_3 имеет более сложную структуру, зигзагообразные металлоцепочки обуславливают квазиодномерный характер проводимости. Саму структуру можно описать как квазислоистую, причем слои, содержащие цепочки, связываются как посредством ван дер Ваальсовых, так и ковалентных взаимодействий. Несмотря на отсутствие в его структуре обособленных слабо взаимодействующих слоев, в условиях жидкофазного диспергирования вещество способно переходить в коллоидное состояние с образованием нанолитов толщиной вплоть до нескольких нанометров. Механизмы дробления Mo_2S_3 изучены с помощью квантовохимических расчетов и подтверждены экспериментально.

Тонкие пленки были получены фильтрованием дисперсий через пористые фильтры с размером пор 0,02 мкм и изучены комплексом физико-химических методов. В частности, было показано, что частицы в коллоидных дисперсиях соответствуют изначальной кристаллической фазе. Были изучены электрофизические свойства как пленочных образцов, так и таблеток, полученных прессованием порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-13-00674).

Исследование структуры и электронного состояния германий-вакансионного дефекта в алмазе

А. Ю. Комаровских,^{а,б} В. А. Надолинный,^а М. И. Рахманова,^а Ю. Н. Пальянов^{б,в}

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

^бИГМ СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск 630090

^вНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

komarovskikh@niic.nsc.ru

Оптически активные центры в алмазе, такие как азот-вакансионный и кремний-вакансионный центры, представляют интерес с точки зрения возможности их использования в приложениях квантовой оптики, в частности, в качестве источников одиночных фотонов. Недавно был обнаружен германий-вакансионный центр в алмазе, который может также стать перспективными в практических приложениях.

В настоящей работе были исследованы кристаллы алмаза, синтезированные при высоких давлениях и температуре (1700°C, 7 ГПа) в системе Mg-Ge-C. В спектрах фотолюминесценции образцов была обнаружена бесфонная линия 602 нм, отнесённая ранее к проявлению отрицательно заряженного германий-вакансионного дефекта. В спектрах ЭПР образцов помимо азотного центра P1 и кремний-вакансионного центра SiV⁰ был обнаружен неизвестный ранее парамагнитный центр (Рис. 1). Исследование нового центра показало, что он характеризуется аксиальной симметрией с осью параллельной <111> и описывается следующими параметрами спин-гамильтониана: $S=1$, $g_{\parallel}=2.0024(1)$, $g_{\perp}=2.0027(1)$, $D=803(5)$ Гс, $E=0$. Дополнительно были проведены ростовые эксперименты с использованием германия, обогащенного изотопом ⁷³Ge ($I=9/2$). Для полученных образцов удалось зарегистрировать СТС от одного атома ⁷³Ge ($A\approx 16(1)$ Гс), относящуюся к новому спектру.

Поскольку симметрия и спиновое состояние нового парамагнитного дефекта аналогичны симметрии и спиновому состоянию нейтрального дефекта со структурой атом кремния в двойной полувакансии (SiV⁰), было предположено, что новый спектр относится к нейтральному дефекту со структурой атом германия в двойной полувакансии (GeV⁰). Дополнительно было выполнено моделирование GeV⁰ дефекта в алмазе по теории функционала плотности. Рассчитанные параметры спин-гамильтониана нового центра хорошо согласуются с экспериментально полученными параметрами, что подтверждает предполагаемую модель GeV⁰ центра.

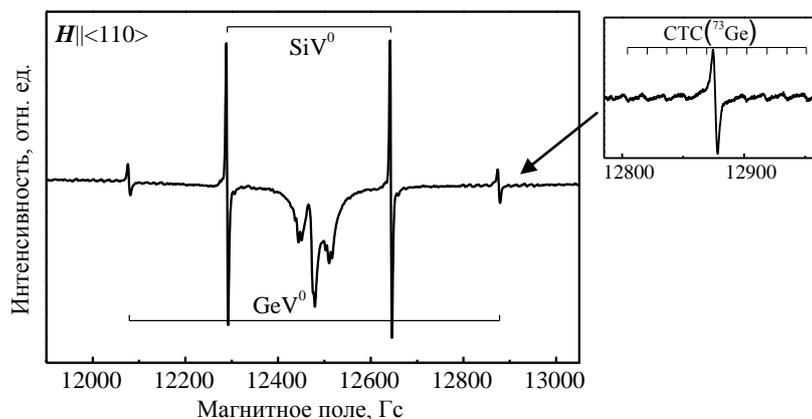


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg–Ge–C с использованием германия, обогащенного изотопом ⁷³Ge ($I=9/2$) (температура записи спектра 300К). На вставке показана сверхтонкая структура одного атома германия ⁷³Ge

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

Синтез халькогенидных комплексов V, Ni и исследование их реакций с лантаноценами

А. Ю. Конохова,^{a,б} М. Ю. Афонин^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

kon-an-yu-97@yandex.ru

Химия координационных соединений лантаноидов — это активно развивающаяся область исследований. При этом халькогенидные комплексы лантаноидов (т.е. соединения, в которых присутствует связь Ln-Q (Q = S, Se, Te)) на данный момент недостаточно изучены. В то же время они обладают уникальными химическими и физическими свойствами, которые обусловлены сочетанием «высокоионного» металла и «высококовалентного лиганда». В результате такого сочетания могут появиться неожиданные структурные мотивы, уникальные электронные, магнитные, и люминесцентные свойства. В этом плане вызывают особый интерес гетерометаллические халькогенидные комплексы, содержащие лантаноид и d-металл.

В данной работе мы получили новые халькогенидные комплексы ванадия с $[\text{HC}(\text{CMeN}[2,6\text{-диизопропилфенил}]_2)]^-$ (наспас). Комплексы, содержащие серу и селен, изоструктурны, в них атомы халькогена занимают мостиковые и терминальные положения. Теллур в образующемся соединении координируется только по мостиковому типу.

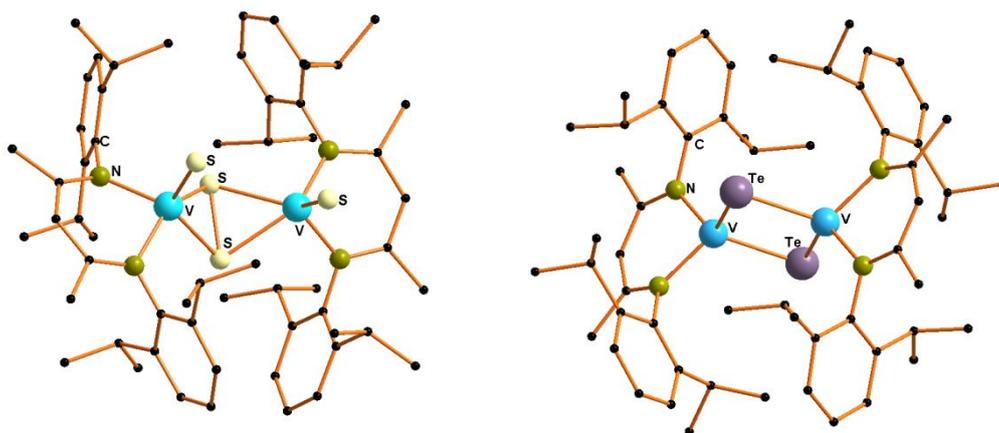


Рис. 1. Кристаллическая структура полученных комплексов ванадия с серой (для селена структура аналогичная) и теллуrom (атомы водорода скрыты для наглядности).

В дальнейшем мы ввели полученные комплексы в реакции с $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf})_2$ и $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{thf})_2$. Были получены и структурно охарактеризованы комплексы с иттербием $\text{Cp}^*_2(\text{thf})\text{Yb}(\mu\text{-Q})\text{VQ}(\text{наспас})$ (Q=S,Se). В исходном соединении рвутся две связи ванадий-халькоген, образующийся фрагмент $\{\text{VQ}_2(\text{наспас})\}$ координируется через один из атомов халькогена к Yb.

Также нами была проведена реакция $[(\text{Ni}(\text{наспас}))_2\text{S}_4]$ с $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf})_2$, в результате выделить гетерометаллические комплексы не удалось, а были получены уже известные соединения $(\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf}))_2\text{S}$ и $[(\text{Ni}(\text{наспас}))_2\text{S}_2]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №16-13-10294.

Изучение ступенчатого замещения лигандов в полости кеплерат-анионов

В. С. Корнев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

wkorenev@niic.nsc.ru

Соединения с пористой структурой в настоящее время рассматриваются в качестве молекулярных фильтров и ловушек для молекул заданного размера, а также и как наноразмерные контейнеры или реакторы. Известны многочисленные примеры пористых материалов, которые существуют в виде протяженных структур, тогда как дискретные нанопористые соединения изучены в значительно меньшей степени.

Примером таких соединений являются наноразмерные сферические капсулы кеплератов [1-3], которые имеют поры значительного диаметра и легко функционализируемую внутреннюю полость. Размер капсулы и заряд также могут варьироваться в широком интервале. Данные свойства определяют потенциальную возможность включения гостей различного размера и природы, а также позволяют изучать поведение вещества в ограниченных размерах полости условиях.

При этом в большинстве случаев кеплераты первоначально получают в виде комплексов с ацетатными лигандами. Дальнейшая их модификация связана с замещением лигандов, координированных во внутренней полости. В настоящей работе методом ЯМР спектроскопии были изучены такие процессы, показана возможность ступенчатого замещения лигандов.

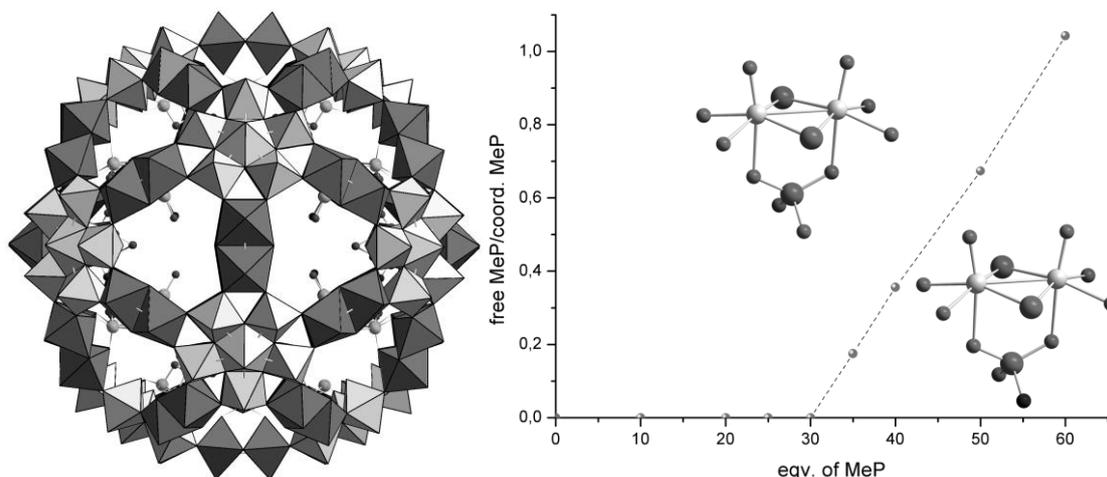


Рис. 1. Строение кеплерат-аниона (слева) и ступенчатое замещение координированных сульфатных лигандов на метилфосфонатные (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-1683.2017.3).

[1] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Botar, M. O. Talismanova, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2085.

[2] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3360.

[3] A. Müller, *Science* **2003**, 300, 749 P. Saini, V. Choudhary, B. P. Singh, R. B. Mathur, S. K. Dhawan, *Mat. Chem. Phys.*, **2009**, 113, 919.

Изменение химического состояния и концентрации железа в азотсодержащих углеродных нанотрубках вследствие воздействия импульсного ионного пучка

П. М. Корусенко, С. Н. Несов

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

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются предметом интенсивных исследований в связи с их уникальной электронной структурой, электрическими и механическими свойствами. Обычно при синтезе УНТ методом CVD в качестве катализатора роста применяются переходные металлы (Fe, Co, Ni). При этом частицы катализатора, встроенные в структуру УНТ, взаимодействуют со стенками нанотрубок и могут значительно влиять на электронную структуру и свойства нанотрубок (повышать адсорбцию кислородсодержащих групп на их поверхности, изменять активность углеродных слоев нанотрубок в различных окислительных реакциях). С другой стороны, во многих случаях наличие частиц металлического катализатора в УНТ является нежелательным. Имеется большое количество работ, направленных на удаление металлических частиц с использованием методов мокрой химии (например, кислотная обработка в H_2SO_4/HCl) или термической обработки в инертных средах. Широкие возможности для модифицирования свойств многостенных УНТ (МУНТ) возникают при использовании импульсного ионного пучка высокой удельной мощности [1]. За счет введения большого количества энергии ($> 10^7$ Вт/см²) за время действия импульса (~ 120 нс) возникают высокие градиенты температуры и давления, способные изменять морфологию и воздействовать на электронную структуру материала, а также формировать новые структурно-фазовые состояния.

В настоящей работе объектом исследования являлись слои N-МУНТ, облученные импульсным углерод (C^+ – 85%)-протонным (H^+ – 15%) пучком на ускорителе ТЕМП-4М [1] в ТПУ с энергией 250 кэВ, длительностью импульса 120 нс, плотностью энергии 0.5-1.5 Дж/см². В результате проведенных исследований с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и энергодисперсионного анализа показано, что использование импульсного ионного пучка позволяет, в зависимости от режимов облучения, влиять на химическое состояние железа, его распределение и концентрацию в N-МУНТ. Установлено, что облучение N-МУНТ с плотностью энергии импульсного пучка 0.5 Дж/см² способствует формированию на их боковых поверхностях структур с размером (2-10 нм), состоящих из металлического железа, инкапсулированного в углеродную оболочку. Наличие таких частиц, распределенных по поверхности углеродных нанотрубок, может иметь практическое применение в гетерогенном катализе или в технологии изготовления литий-ионных батарей. Зафиксировано, что повышение плотности энергии до 1-1.5 Дж/см² инициирует снижение количества железа в слое N-МУНТ. При этом удаление частиц катализатора (железа) из вершин углеродных нанотрубок приводит к открытию их концов за счет увеличения объема частиц катализатора, обусловленного нагревом.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00763 а, 15-42-04308-р_сибирь_а).

Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. В.В. Болотова.

[1] P.M. Korusenko, V.V. Bolotov et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **2015**, 358, 131.

Потенциал межатомного взаимодействия основанный на алгоритмах машинного обучения

И. А. Круглов,^{a,б} А. Р. Оганов,^{a,б,в,г,д} О. В. Сергеев,^{a,б} А. В. Янилкин^{a,б}

^aВНИИА им. Духова, Москва 127055

^бМФТИ ГУ, Долгопрудный 141700

^вСколковский институт науки и технологий, Москва 143026

^гDepartment of Geosciences, Stony Brook, NY 11794-2100 USA

^дNorthwestern Polytechnical University, Xian 710072 China

ivan.kruglov@phystech.edu

Метод молекулярного моделирования используется в разных научных областях, в том числе в материаловедении. С его помощью становится возможным предсказать поведение и свойства сложных систем (тысячи атомов) при заданных условиях. В ходе моделирования динамика атомов описывается либо эмпирическими потенциалами взаимодействия, либо квантовомеханическими моделями. Модели первого класса вычислительно эффективны, однако их точность зачастую недостаточна. Использование моделей второго класса позволяет получать результаты с высокой точностью, однако такие модели чрезвычайно затратны. Для решения многих задач требуется точная и одновременно высокопроизводительная модель межатомного взаимодействия.

Нами предложен метод, позволяющий быстро и с высокой точностью предсказывать энергию структуры и силы, действующие на каждый из атомов. Каждая структура описывается вектором из экспоненциальных функций с разными параметрами (вектор признаков). Энергии и силы ищутся как произведения некоторых коэффициентов на вектор признаков. Оптимальный выбор таких коэффициентов осуществляется методом линейной регрессии. В работе приводится методика оптимального подбора числа параметров потенциала и размера обучающей выборки.

Были построены потенциалы взаимодействия для алюминия и различных фаз урана. Также сам алгоритм реализован в программном пакете LAMMPS. Точность предсказания сил с использованием разработанного потенциала для кристаллических и жидких фаз урана выше, чем у ранее опубликованных потенциалов (Рис. 1). На основе полученных потенциалов была построена фазовая диаграмма урана при давлениях до 1 ТПа и температурах до 15000 К.

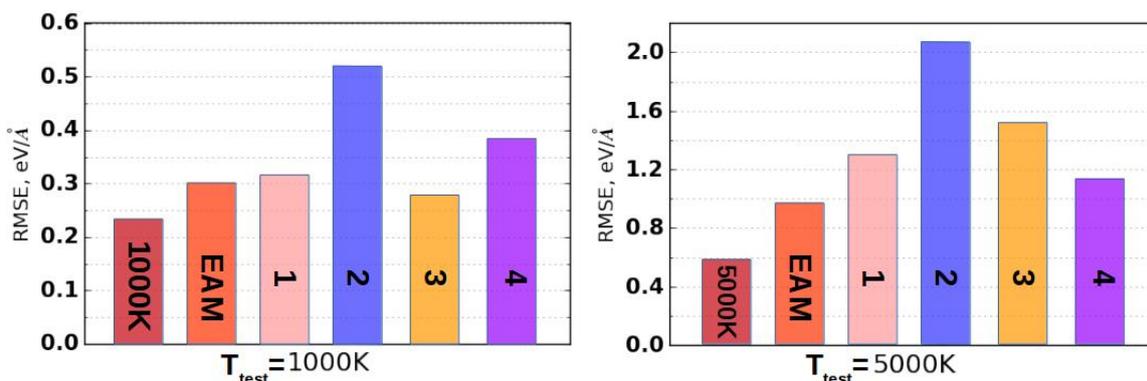


Рис. 1. Сравнение различных потенциалов для урана при 1000 К и 5000 К, где «1000К» и «5000К» - обученные нами потенциалы, «EAM» - потенциал, обученный при помощи force matching на той же базе данных, [1] - D. Smirnova et al., Journal of Physics: Condensed Matter, 2011, [2] - D. Smirnova et al., Journal of Nuclear Materials, 2015, [3] - D. Smirnova et al., Model. and Sim. in Mat. Sci. and Eng., 2013, [4] - K. P. Migdal et al., AIP Conference Proceedings, 2017

Электрофизические свойства композитных плёнок на основе малослойного графена в полимерной матрице

В. А. Кузнецов,^{a,б} Б. Ч. Холхоев,^в В. Г. Макотченко^а

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

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

^вБИП СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ 670047

vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

Композиты на основе проводящих наполнителей в диэлектрических полимерных матрицах последнее время привлекают внимание широкого круга исследователей, что обусловлено способностью наполнителей изменять различные функциональные свойства полимеров. В качестве таких наполнителей широкое распространение получили углеродные наноструктурированные материалы [1]. Выбор же полимеров обуславливается требованиями к функциональным свойствам конечного объекта. Так, для областей применения, где требуется устойчивость материалов к продолжительным нагрузкам, целесообразно выбирать полимеры с отличительными механическими характеристиками. Одной из таких областей является тензометрия. На сегодняшний день опубликовано большое количество работ, посвящённых исследованиям композитов на основе широкого ряда различных полимеров с углеродными наполнителями в качестве тензорезистивных элементов, однако практически нет исследований полибензимидазола для этих целей, несмотря на его выдающиеся термические и механические характеристики.

В данной работе экспериментально исследован тензорезистивный эффект в композиционных плёнках на основе поли-2,2'-п-оксифенилен-5,5'-бис-дибензимидазола (ОПБИ) и малослойного графена (МСГ) в качестве наполнителя. Коллоидные дисперсии были получены ультразвуковой обработкой МСГ в растворе ОПБИ в N-метил-2-пирролидоне. Экспериментальные образцы с 0,75 и 2% (масс.) содержанием МСГ были получены методом полива из раствора. Для исследования зависимости электрического сопротивления образцов от продольной деформации прямоугольные образцы крепились к балкам равного сопротивления изгибу. Диапазон значений деформации был от -0,12 до +0,12%. Сопротивление плёнок измерялось двух- и четырёхконтактными методами. Удельные сопротивления плёнок равны 2880 и 250 Ом·см для 0,75 и 2% (масс.) содержания МСГ, соответственно. Было установлено, что один из главных параметров тензорезистивного эффекта – коэффициент тензочувствительности, представляющий собой отношение относительного изменения сопротивления проводника к его продольной деформации, одинаков для исследованных массовых содержаний наполнителя, несмотря на существенную разницу в удельном сопротивлении плёнок, и равен 21, при этом его величина не зависит от выбранного метода измерения сопротивления. Величина коэффициента сравнима с литературными данными для схожих объектов. Тот факт, что значение коэффициента тензочувствительности одинаково для композитов с исследованными массовыми содержаниями МСГ, и независимость его от выбранного метода измерения сопротивления позволяет говорить о перспективности дальнейших исследований таких композитов для применения в качестве тензорезистивных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-00674).

[1] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 1350.

Физико-химические свойства гибридных материалов, содержащих фталоцианинаты кобальта

И. А. Кузьмин, М. И. Разумов, А. С. Вашурин, О. А. Голубчиков

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, пр. Шереметьевский 7, Иваново 153000*

wonderful_37@list.ru

Создание гибридных материалов на основе ранее изученных соединений позволяет получать новые вещества с уникальными свойствами. Закрепление металлофталоцианинов, на поверхностях полимерных матриц придает данным соединениям химическую устойчивость и хорошие физико-механические свойства. Варьируя тип полимерной матрицы-носителя или металлокомплекса на поверхности, можно создавать материалы с заранее заданными свойствами. Следует отметить, что закрепление макрогетероцикла на поверхности монослоем, позволяет избежать самоассоциации данных соединений в растворе и тем самым повысить доступность центрального катиона металла.

Закрепление металлофталоцианинов проводилось после предварительной активации органической полимерной матрицы торцевым или тлеющим разрядом в жидкофазной фталоцианиновой системе. При этом варьировались как pH среды, так и время активации. Контроль степени иммобилизации макроцикла осуществлялся по электронным спектрам поглощения промывных растворов и ИК-спектрам материалов. Состояние макрогетероциклических комплексов на поверхности было установлено при помощи атомно-силовой микроскопии.

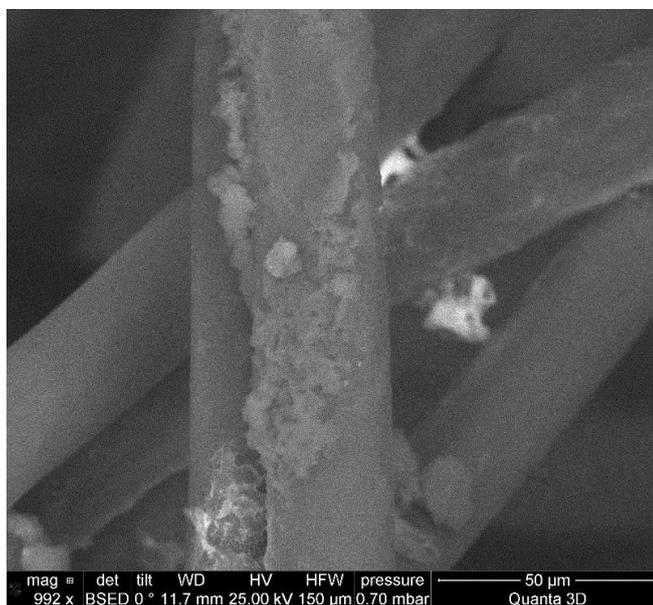


Рис. 1. АСМ поверхности нетканого полимерного материала после плазмохимической обработки в жидкофазной системе

В полученной серии гибридных материалов было установлено состояние закрепившихся макрогетероциклов на поверхности полимерной матрицы и установлена зависимость степени закрепления от способа предварительной активации поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-161.2017.3)

РЭС, РФЭС и квантово-химическое изучение электронного строения каликс- и тиакаликсаренфосфиноксидов

С. А. Лаврухина, А. Д. Федоренко, Г. И. Семушкина

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

Разработке технологий молекулярного распознавания (МР) на основе применения макроциклических соединений, селективным к отдельным комплексным формам металлов, в настоящее время уделяется большое внимание. МР-технологии используются при экстракционном выделении из высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) ряда основных групп актинидов и лантанидов, а также осколочных платиноидов (Pd, Rh, Ru) [1-3]. Перспективными молекулярными платформами для МР-технологий являются функционализированные каликс[4]арены (КА) и тиакаликсарены (ТКА), представляющие собой макроциклические соединения. Варьирование структуры данных соединений путем изменения размера и конформации макроциклической платформы, а также введение различных функциональных групп в виде заместителей позволяет в широких пределах изменить селективность и эффективность связывания различных субстратов [4], что позволяет их применять в процессах экстракции.

Рассматриваемые нами каликсаренфосфиноксиды (КФО) и тиакаликсаренфосфиноксиды (ТКФО) относятся к группе экстрагентов и имеют в своем составе несколько пространственно-разделенных донорных центров, что говорит о большой перспективности их использования в процессах совместной экстракции элементов группы А и элементов группы Б. Закономерности процессов экстракции могут быть поняты на основе рассмотрения электронного строения реагирующих веществ.

Методы рентгеновской эмиссионной (РЭС), рентгеновской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) являются высоко характеристическими и эффективными методами изучения электронной структуры различных химических соединений. В настоящей работе рассмотрены результаты применения методов РЭС и РФЭС совместно с методами квантовой химии для изучения электронного строения КФО и ТКФО. Показано, что ВЗМО изученных молекул КФО и ТКФО построены с большим парциальным вкладом $2p$ -АО атомов кислорода фосфорильной и гидроксильной групп, локализованных в верхнем и нижнем ободах молекул КА. В случае ТКА и его фосфорилированных производных имеется вклад $3p$ -АО мостиковых атомов серы в пограничные ВЗМО. Рассмотрено взаимное влияние нижнего и верхнего ободов КФО и ТКФО. Рассматривается связь рентгеноэлектронных данных о зарядовом состоянии отдельных атомов в КА с характером распределения МЭП в изучаемых молекулах.

Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. Л. Н. Мазалова, а также д.х.н. В.Г. Торгова и д.х.н. Г.А. Костина, В.И. Кальченко и А.Б. Драпайло (ИОХ НАН Украины, г. Киев) за предоставленные образцы, А.В. Калинкину за РФЭС спектры.

- [1] В.Г. Торгов, Л.Н. Мазалов, Г.А. Костин, Т.В. Ус, Т.М. Корда, Н.А. Крючкова, Е.В. Коротаев, А.Д. Федоренко, А.В. Драпайло, *Журн. структ. химии.*, **2011.**, 52,738
- [2] Л.Н. Мазалов, Н.А. Крючкова, Е.В. Коротаев, А.Д. Федоренко, В.Г. Торгов, Г.А. Костин, В.И. Кальченко, *Журн. структ. химии.*, **2011**, 52, № 7, S40
- [3] G.A. Kostin, N.A. Kruchkova, L.N. Mazalov et al., *J. Mol. Struct.* **2001**, 1006, 502
- [4] Г.А. Евтюгин, Е.Е. Стойкова, Р.В. Шамагсумова, *Усп. хим.*, **2010**, 79(12), 1164

Рост доменов олова на квазидвумерных нанокристаллах халькогенидов кадмия

Е. П. Лазарева, Р. Б. Васильев

МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119234
home.cactus@gmail.com

Уникальные функциональные свойства полупроводниковых наночастиц связаны с квантово-размерным эффектом, что позволяет находить им применение в различных областях – в качестве материалов для солнечных батарей, биологических меток и светоизлучающих диодов. В последнее время большое внимание исследователей привлекают полученные растворными методами квазидвумерные частицы, в отличие от квантовых точек обладающие узкими полосами поглощения и люминесценции, положение которых определяется толщиной пластин – количеством монослоев.

Электронные свойства нанокристаллов могут быть модифицированы не только через варьирование их размера, но с помощью создания гетероструктур ядро-оболочка и наночастиц твердого раствора.

Исходные квазидвумерные наночастицы CdSe и CdTe получены коллоидным методом с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора и ацетата кадмия, отвечающего за формирование частиц с двумерной морфологией. Рост доменов олова проведен в среде тетрагидрофурана с использованием восстановления соли двухвалентного олова тетрабутиламмоний боргидридом.

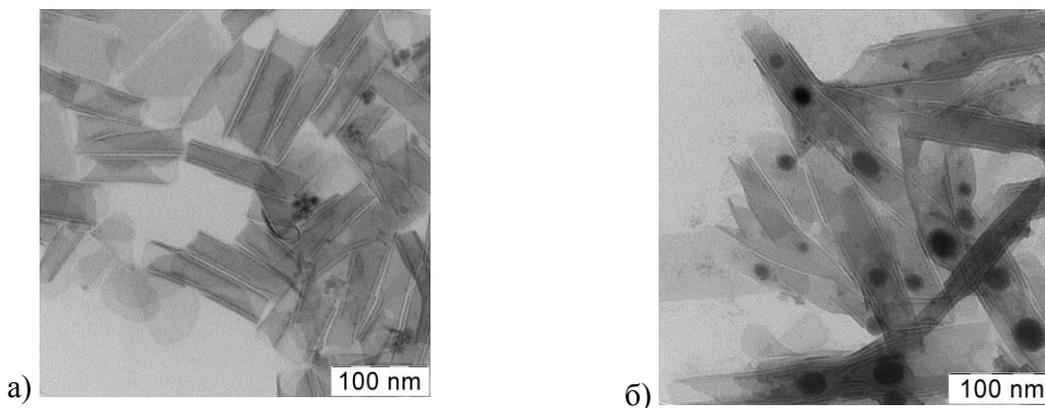


Рис. 1. Данные ПЭМ для квазидвумерных наночастиц CdSe: а) индивидуальные пластины, б) после роста доменов олова

По данным ПЭМ исходные наночастицы имели латеральные размеры 100-200 нм, причем наночастицы CdSe были свернуты в свитки (Рис. 1а). Наблюдалось формирование доменов олова с размером 10-20 нм; на поверхности наночастиц CdTe можно выделить плохо различимые домены, однако, в случае свернутых наночастиц CdSe домены олова росли с формой, близкой к сферической (Рис. 1б) во внутренней полости. Методом рентгеновской дифракции идентифицировано образование фазы α -модификации олова, при этом фаза сфалерита для халькогенидов кадмия сохранялась; в случае наночастиц CdTe наблюдается образование фазы $CdSn_3Te_4$. В спектрах поглощения наблюдалось уширение экситонных полос, отвечающих квазидвумерным наночастицам, однако спектральное положение полос практически не изменялось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект РФФИ № 16-03-00704)

Кластеры $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$) с лигандами на основе бипиридина — потенциальные контрастирующие агенты

Ю. А. Ларичева,^a А. Л. Гущин,^{a,b} И. С. Довыденко,^c Е. К. Апарцин,^c Е. И. Рябчикова,^c
А. Е. Григорьева^c

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^cИХБФМ СО РАН, пр. Лаврентьева 8, Новосибирск 630090

laricheva@niic.nsc.ru

Лабильность хлоридных лигандов в комплексах $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$ к дальнейшему замещению может быть использована для координации разнообразных лигандов, в том числе биологических молекул или фрагментов-биомиметиков, например природных жирных кислот, жирных аминов, стероидов и жирорастворимых витаминов. В данной работе мы представляем предварительные результаты, демонстрирующие потенциальную возможность использования комплексов $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$ в качестве контрастирующих агентов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Смесь комплекса $[W_3S_4Cl_3(L^2)_3]^+$ ($L^2 = 4,4'$ -ди-*n*-нонил-2,2'-бипиридин) и фосфолипидов использовали для формирования липосом путем гидратации и обработки ультразвуком липидной пленки. Данные ПЭМ, полученные для таких липосом, говорят о том, что наличие кластера в составе липидной смеси позволяет визуализировать не только внешнюю мембрану липосомы, но и внутренние мембраны в случае многослойных липосом, что позволяет убедиться в наличии внутренней архитектуры частицы (Рис. 1б). При этом наличие кластера в смеси мало влияет на формирование частиц. Стандартные же методики контрастирования не дают информации о внутренней архитектуре частицы.

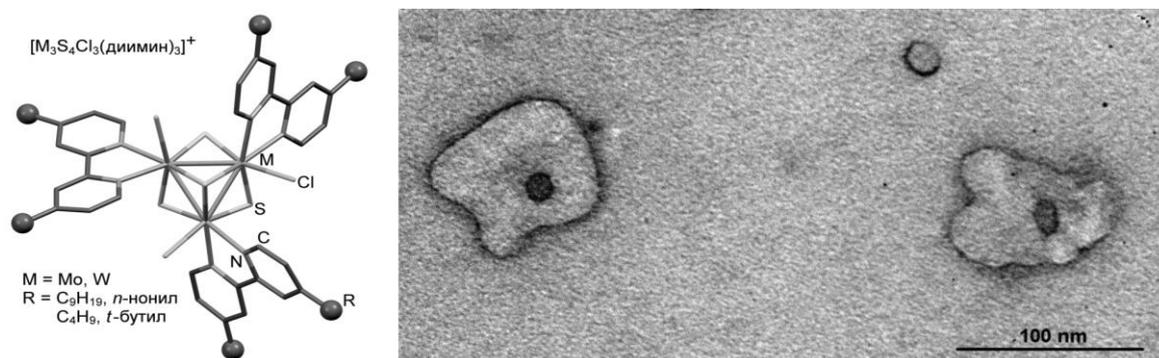


Рис. 1. а) Молекулярная структура комплекса $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$; б) Многослойные липосомы, контрастированные $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$, изображение ПЭМ

Внедрение биомолекул в координационную сферу кластера позволит создавать гибридные материалы с уникальной комбинацией биологической активности, стимул-чувствительности, репортерного сигнала и других свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 15-03-02775 А и 17-03-00663 А).

Атомно-слоевое осаждение тонких плёнок $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ без промежуточного гидроксирования поверхности и их оптические свойства

М. И. Лебедева,^{a,б} М. С. Лебедев,^а В. Н. Кручинин^б

^аИИХ СО РАН пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГТУ, просп. К. Маркса, 20, 630073

^бИФП СО РАН, пр. Лаврентьева 13, Новосибирск 630090

maria.fo31@mail.ru

Предложена методика осаждения пленок с градиентом по площади пластины. Используя физико-химические особенности метода атомно-слоевого осаждения, были получены пленки $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ с монотонно изменяющимся составом по длине образца. Систематическое исследование толщины и оптических свойств полученных пленок методами монохроматической сканирующей и спектральной эллипсометрии позволило оценить диапазон концентраций Hf и Ti, который возможно варьировать при использовании предложенной методики, а также получить дополнительную информацию о химических процессах, протекающих при молекулярном насаивании такого типа.

Пленки $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ с постоянным и монотонно изменяющимся по длине образца составом были получены на Si(100)-подложках при температуре осаждения $T_{\text{dep}}=250^\circ\text{C}$ на установке *Sunale R-200 Picosun OY, Finland*. В качестве предшественников Hf и Ti использовались тетракис(этилметиламид) гафния(IV) (общепринятое сокращение – ТЕМАН) и тетрахлорид титана(IV), соответственно. Пары воды использовались в качестве источника кислорода. Дисперсионные зависимости комплексного показателя преломления $N(E)=n(E)-i*k(E)$ и коэффициента поглощения $\alpha(E)$ пленок TiO_2 , HfO_2 и $\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ рассчитывались по данным спектральной эллипсометрии. Спектральные зависимости эллипсометрических параметров Ψ и Δ были измерены на спектральном эллипсометре “*ELLIPS 1771 SA*” в диапазоне энергий фотонов 1.12-4.96 эВ.

Для получения образца с градиентом состава по длине использовались условия процесса, где за полуциклом ТЕМАН (доза, не обеспечивающая полного насыщения реакционной камеры, известна из предварительных экспериментов) следовал реакционный цикл $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Обратный порядок подачи (полуцикл TiCl_4 , цикл ТЕМАН (недостаточная доза) + H_2O) или достаточная доза ТЕМАН приводили к формированию равномерных пленок.

Анализ зависимостей $n(E)$ и $k(E)$, рассчитанных с применением дисперсионных моделей Коши, Таука-Лоренца и приближения эффективной среды Бруггемана позволил оценить важные физико-химические параметры пленок. Результаты представлены в табл. 1

Таблица 1. Результаты анализа спектроэллипсометрических данных

№	Условия получения	Пленка	n ($\lambda=632.8$ нм)	E_g , эВ	Объемная доля TiO_2 , q	Hf/Ti	Толщина d, нм
1	ТЕМАН + H_2O	HfO_2	2.08	>4.96	0	1/0	64 ± 1
2	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$	TiO_2	2.46	3.1	1	0/1	42.0
3	ТЕМАН (недост.) + $\text{TiCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	$\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ с градиентом	2.21-2.46	3.1-3.55	0.335-1	2/1- 0/1	32-51
4	TiCl_4 + ТЕМАН (недост.) + H_2O	$\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	2.29	3.36-3.39	0.560-0.577	1/2	39 ± 1
5	ТЕМАН (дост.)+ + $\text{TiCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	$\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	2.19	3.27	0.293	2/1	51 ± 1

Новые тройные молибдаты $K_5RZr(MoO_4)_6$ ($R = Cr, Fe, In, Sc$)

А. В. Логвинова, Ж. Г. Базарова

БИП СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан – Удэ 670047

Logvinova_Alexsandra@bk.ru

Особое внимание ученых за последние годы уделяется изучению тройных молибдатов, содержащих катионы одно-, трех- и четырехвалентных металлов.

В настоящей работе изучено фазообразование в системах $K_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ ($R = Cr, Fe, In, Sc$) в субсолидусной области 450 – 620°C методом «пересекающихся разрезов». Образцы для исследования готовили твердофазным синтезом по обычной керамической технологии. В системах выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция.

В данных системах установлено образование новых фаз состава $K_5RZr(MoO_4)_6$ (молярное соотношение исходных компонентов 5:1:2) ($R = Cr, Fe, In, Sc$). Новые тройные молибдаты состава $K_5RZr(MoO_4)_6$ ($R = Cr, Fe, In, Sc$) получали при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей K_2MoO_4 , $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Cr, Fe, In, Sc$) и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400 – 550°C при ступенчатом повышении температуры с шагом 50°C и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки. Достижение однофазности образцов контролировали рентгенографически. По данным РФА, КР- и ИК-спектроскопии синтезированные молибдаты $K_5RZr(MoO_4)_6$ ($R = Cr, Fe, In, Sc$) изоструктурны между собой и ранее изученному тройному молибдату $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ [1], кристаллизуются в гексагональной сингонии, пр.гр. $R\bar{6}_3$, $Z=2$. Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек полученных фаз проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$. Вычисление выполняли по однозначно проиндексированным линиям порошковых рентгенограмм тройных молибдатов с помощью пакета программ TOPAS 4.2. Термические характеристики полученных соединений изучены дифференциально-сканирующей калориметрией в интервале температур 25 – 750°C на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. На кривых ДСК выявленных соединений фиксируются по два эндотермических эффекта. Первые эндоэффекты следует отнести к наличию полиморфных переходов в образцах. Вторые эндоэффекты на кривых ДСК соответствуют температурам плавления. Соединения плавятся инконгруэнтно.

Электрофизические свойства синтезированных соединений изучали на керамических образцах. Приготовленные твердофазным синтезом тройные молибдаты в виде порошков были спрессованы под давлением в таблетки в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 – 2 мм. Эти таблетки были отожжены при 550 – 600°C в течение 10 ч. Перед проведением измерений путем вжигания платиновой пасты на поверхности дисков были нанесены электроды. Частотные зависимости диэлектрических характеристик изучены на переменном токе в области 120 Гц – 1 МГц и в интервале температур 298 – 900 К с помощью измерителя иммитанса Е7 – 20. Соединения обладают высокими значениями проводимости порядка 10^{-2} См·см⁻¹ при температурах 450 – 600°C, сравнимыми с электропроводностью суперионных проводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № II.2П/В.45 - 15

[1] Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, А. Д. Цырендоржиева, Л. А. Глинка, Ж. Г. Базарова, *Журн. структур. химии*, **2001**, 45, 1038.

Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

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

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

lundovskaya@niic.nsc.ru

Высокоочищенный кадмий и его оксид широко используются в качестве прекурсоров для синтеза различных функциональных материалов, например, полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, оксидных монокристаллов и др. В ИИХ СО РАН низкоградиентным методом Чохральского выращивают уникальные скантлляционные монокристаллы $CdWO_4$ (CWO), которые находят широкое применение в лазерной физике, фотокатализе и электронике [1]. Для создания монокристаллов CWO высокого качества особое внимание уделяют характеристике химического состава прекурсоров. Поскольку влияние отдельных элементов-примесей на функциональные свойства кристалла CWO неизвестно, приоритетными методами для анализа таких объектов являются многоэлементные методы, к которым относится метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Этот метод позволяет одновременно определять до 40 элементов-примесей, обладает высокой чувствительностью (до 10^{-10} г), прецизионностью и широким (до 10^6) динамическим диапазоном.

Целью работы являлась оптимизация пробоподготовки и инструментальных условий ИСП-АЭС анализа кадмия и его оксида, выбор аналитических линий элементов-примесей и концентрации матричного компонента и оценка метрологических характеристик разработанной методики. В работе использовали спектрометр высокого разрешения Thermo Scientific iCAP-6500 с распылительной камерой циклонного типа, работающий в диапазоне длин волн 156-847 нм, для достижения наименьших пределов обнаружения (ПО) регистрацию сигнала проводили в аксиальном режиме.

В результате были определены аналитические линии для 39 элементов-примесей, неподверженные спектральным влияниям основы; установлена оптимальная концентрация матричного компонента (20 мг/мл), при которой достигается максимальное значение отношения интенсивности аналитического сигнала к фону; методом «введено-найдено» выполнена проверка правильности результатов анализа. Для построения градуировочных зависимостей использовали образцы сравнения, содержащие добавки многоэлементных стандартных растворов фирмы «СКАТ» и внутреннего стандарта (Sc).

Разработанная ИСП-АЭС методика анализа кадмия и его оксида позволяет определять 39 элементов-примесей с ПО (по 3s-критерию) на уровне $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для: Ba, Be, Mg, Sr, Ti; $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для: Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Re, V, W, Zn, Zr и $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для: Ag, As, Bi, Fe, Ga, Hf, In, K, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Te. Сходимость результатов анализа (s_r) не превышает 0,2.

Разработанная методика превосходит действующий ГОСТ 23116.1-78 [2] по числу определяемых элементов, трудозатратам и экспрессности.

[1] V. V. Atuchin, E. N. Galashov, et al., *J. Solid State Chem.*, **2016**, 236, 24.

[2] ГОСТ 23116.1-78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения алюминия, висмута, железа, индия, кобальта, меди, марганца, мышьяка, никеля, олова, свинца, сурьмы и серебра. М.: Издательство стандартов, **1978**. С. 1-7.

Кристаллизация фосфатов кальция в присутствии хитозана

Т. В. Маликова, О. А. Голованова, Е. С. Чиканова

Омский Государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
пр. Мира 55а, Омск 644077
tanya_14.63@mail.ru

В последние годы значительное внимание было уделено композиционным материалам на основе хитозана и их применению в области инженерии костной ткани. Хитозан и гидроксиапатит являются одними из лучших биологически активных биоматериалов в инженерии костной ткани и известны своей превосходной биосовместимостью со средой человеческого тела.

В работе используется метод получения композитов, основанный на осаждении из водных растворов. Композит брушит-хитозан получают смешением разбавленных растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония с эквимольными концентрациями и добавки хитозана при комнатной температуре. После отстаивания растворов в течение 3 суток осадок отфильтровывают и высушивают в сушильном шкафу до полного удаления воды. Осадок гидроксиапатита получили аналогичным способом. Все осадки были взвешены и сфотографированы под микроскопом для определения размеров кристаллов. Видно, что с увеличением массы хитозана в исходной пробе размер кристаллов брушита и гидроксиапатита в полимерной матрице хитозана увеличивается (Рис. 1 а, б).

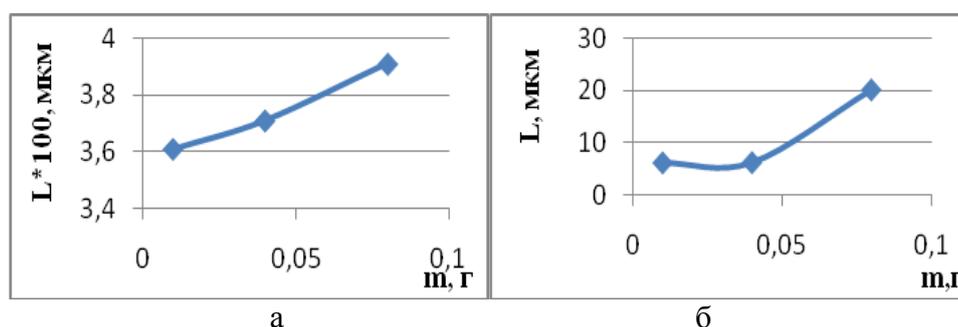


Рис. 1. Зависимость средней длины кристалла L от массы хитозана в исходном растворе (а – кристаллы брушита, б – гидроксиапатита)

С целью получения дополнительной информации о составе синтезированных образцов, использовали метод инфракрасной спектроскопии. Полученные ИК-спектры содержат характерные полосы для брушита, гидроксиапатита и хитозана.

На следующем этапе была проведена термическая обработка полученных твердых фаз. Прокаливание осадков проводилось при температурах 200, 400, 600°C. Выявлено, что деструкция твердой фазы происходит в температурном интервале 200 - 400°C.

Полученные пробы синтетических образцов фосфатов кальция с различным содержанием хитозана растворяли в 0,9 % NaCl, моделирующим внеклеточную жидкость организма. С увеличением содержания хитозана в пробе, растворимость композита брушит-хитозан и гидроксиапатит-хитозан увеличивается.

Синтез и термическое разложение новых фторсодержащих соединений *транс*-[Ru(NO)Py₄(X)]F₂ (где X = OH или F)

А. Н. Махиня,^{а,б} М. А. Ильин,^{а,б} А. А. Михайлов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

sas.fen@mail.ru

Интересной особенностью нитрозокомплексов рутения является их способность к изменению типа координации нитрозогруппы к металлу при облучении видимым светом. При этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов (например, двойных комплексных солей) на основе нитрозокомплексов рутения, сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [1]. Наибольшим достигнутым выходом фотоизомеризации (~92% для MS1 и 56% для MS2 на монокристалле) на данный момент обладает *транс*-[Ru(NO)Py₄Cl](PF₆)₂·0,5H₂O [2].

В биологических условиях нитрозокомплексы рутения являются источниками монооксида азота, кроме того они обладают цитотоксичностью к клеточным линиям рака, и активны против некоторых паразитозов – например болезни Чагаса [3].

Перечисленными свойствами в некоторой степени обладают любые комплексные соединения нитрозорутения, в том числе фторидные, но для изучения этих свойств необходима разработка эффективных методов синтеза фторидных солей вида *транс*-[Ru(NO)Py₄(OH)]F₂ и *транс*-[Ru(NO)Py₄F]F₂.

Целевые соединения получены с высокими выходами из *транс*-[Ru(NO)Py₄(OH)]Cl₂. Изучены процессы их термического разложения, образующиеся продукты охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, РФА и CHN-анализа. Методом РСА установлено кристаллическое строение для *транс*-[Ru(NO)Py₄F](ClO₄)₂·H₂O (**I**), методом ИК-спектроскопии получены предварительные данные о фотоизомеризации этого соединения (Рис. 1).

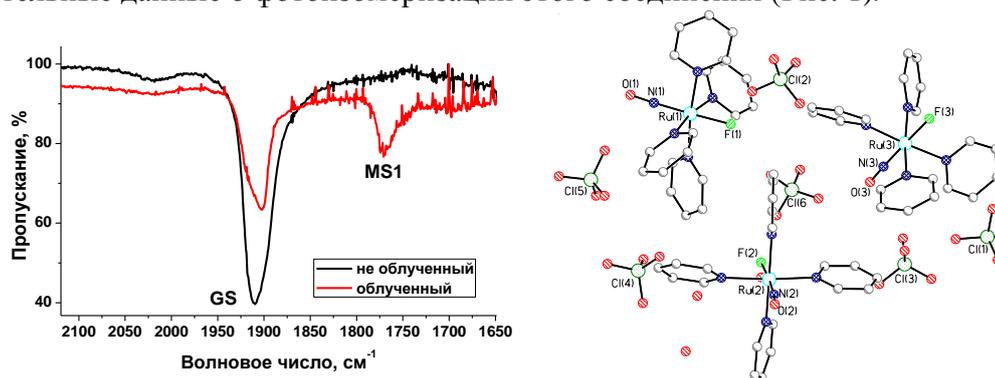


Рис. 1. ИК-спектры охлажденного **I** до и после облучения (450 нм, 100 мВт, 80 К) (в области валентных колебаний нитрозогруппы), а также фрагмент кристаллической структуры для **I**

[1] D. Schaniel, T. Woike, L. Kusch, E. Yagubskii, *Chem. Phys.* **2007**, 340, 211.

[2] B. Cormary, S. Ladeira, K. Jacob, P. G. Lacroix, T. Woike, D. Schaniel, I. Malfant, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7492.

[3] E. Tfouni, D.R. Truzzi, A. Tavares, A.J. Gomes, L.E. Figueiredo, D.W. Franco, *Nitric Oxide.* **2012**, 26, 38.

Созревание частиц на основе диоксида олова, индуцированное пероксидом водорода, и их применение в газовых сенсорах

А. Г. Медведев,^а А. А. Михайлов,^а В. С. Попов,^а А. С. Мокрушин,^а Д. П. Крутько,^б
О. Лев,^в П. В. Приходченко^а

^аИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

^бМГУ, ул. Ленинские горы 1/3, Москва 119234

^вИнститут химии, Иерусалимский университет, Гиват Рам, Иерусалим 91904
medvedev.chem@gmail.com

Частицы гидропероксостанната натрия (Рис. 1а) и частицы диоксида олова «желток-оболочка» (Рис. 1б) впервые получены негидротермальным методом из водно-пероксидных систем. Выполнено исследование растворимости гидроксостанната натрия в системе $H_2O_2-H_2O$ в широком интервале концентраций. Исследование равновесий и процессов в водно-пероксидных системах [1-2], содержащих гидроксостаннат натрия, выполнено методами ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn , рентгеноструктурного анализа, динамического рассеяния света (DLS) и электронной микроскопии. Рост частиц пероксостанната натрия осуществляется по механизму созревания Оствальда и подтверждается экспериментами по динамическому рассеянию света. Дальнейшая обработка частиц гидропероксостанната в кислоте приводит к вымыванию натрия и образованию частиц «желток-оболочка» диоксида олова. Выполнены измерения свойств газовых сенсоров на основе частиц диоксида олова (Рис. 1б).

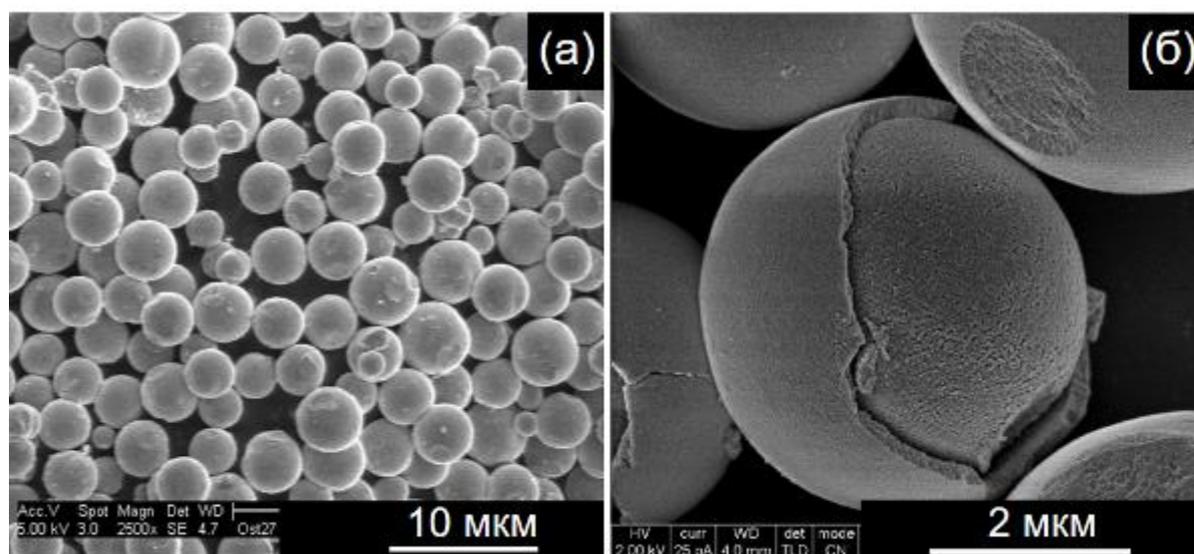


Рис. 1. Частицы пероксостанната натрия (а) и диоксида олова (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-00110).

[1] S. Sladkevich, V. Gutkin, O. Lev, E. A. Legurova., D. F. Khabibulin, M. A. Fedotov, V. Uvarov, T. A. Tripol'skaya, P.V. Prikhodchenko, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 50, 229.

[2] A.V. Churakov, S. Sladkevich, O. Lev, T.A. Tripol'skaya, P.V. Prikhodchenko, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4762.

Использование различных методов по измерению концентрации кислорода в пленках α -SiO_x:H

И. Е. Меркулова,^{а,б} Е. А. Баранов,^{а,б} А. О. Замчий,^{а,б} С. Я. Хмель^{а,б}

^аИТ СО РАН им. Кутателадзе, пр. Лаврентьева 1, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

merkulova.ie@gmail.com

Пленки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния (α -SiO_x:H) широко применяются в качестве базового материала в тонкопленочных транзисторах (ТПТ) в микроэлектронике, а также в качестве пассивирующего и буферного слоев в солнечных элементах. На свойства и характеристики таких пленок существенное влияние оказывает концентрация кислорода. В настоящее время, развитие и улучшение методов диагностики дает возможность получать более детальную информацию о структуре и составе тонких пленок субоксида кремния.

Методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой были получены тонкие пленки α -SiO_x:H в зависимости от расхода моносилана (SiH₄) при постоянном расходе аргона (Ar). Как показали измерения, увеличение расхода моносилана приводит к увеличению скорости роста и уменьшению концентрации кислорода в пленках.

Для определения концентрации кислорода в пленках использовались следующие методы: спектроскопия в ИК-диапазоне (FTIR), спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (RBS) и дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны (WDS).

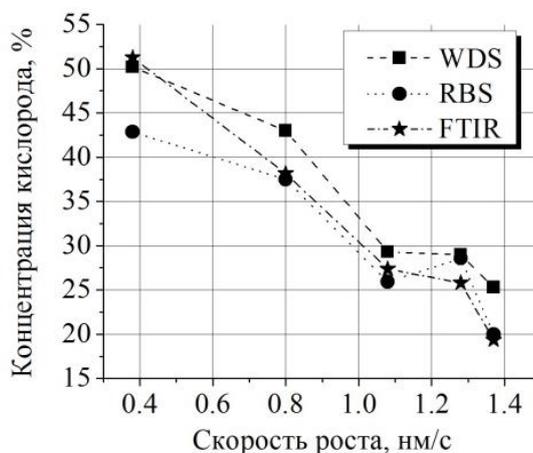


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от скорости роста пленок

На Рис. 1 представлены данные по концентрации кислорода в зависимости от скорости роста. Видно, что данные полученные разными методами, хорошо согласуются между собой. Значения концентрации кислорода для метода WDS, лежат несколько выше, что говорит о градиентном распределении кислорода по толщине пленки. На концентрацию кислорода, полученную методом FTIR, могут влиять особенности обработки спектров (проведение базовой линии, разложение спектра на гауссианы) и точность измерения толщины пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-08334-а.

Синтез и функционализация полиоксокомплексов, содержащих рутений и осмий

А. А. Мухачева

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

anna-mukhacheva@mail.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы, структурной основой которых являются атомы переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta) в высшей степени окисления, связанные через мостиковые атомы кислорода. Характерным свойством ПОМ является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя атомы различных металлов. Среди особенно интересных комплексов такого типа можно выделить группу комплексов ПОМ с благородными металлами, которые, несмотря на малую изученность, представляют особый интерес в первую очередь благодаря тому, что сочетание «ПОМ-благородный металл» должно обеспечить синергетический эффект, делая их высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций.

В данной работе были найдены методы получения полиоксоанионов типа Кеггина, содержащих рутений и осмий, с количественными выходами. В случае рутения анион представляет собой $[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{4-}$, в котором к атому рутения координирован дополнительный NO лиганд. В случае осмия это $[PW_{11}O_{39}\{OsN\}]^{4-}$, в котором атом осмия имеет степень окисления 6+ и координирует дополнительный нитридный лиганд. Оба продукта были охарактеризованы методом ^{31}P ЯМР, масс-спектрометрически и методом ЦВА. В настоящее время активно проводятся исследования по изучению реакционной способности этих координированных лигандов.

В результате взаимодействия $Na_8[TeW_9O_{33}]$ и $K_2[OsNCl_5]$ происходит окислительно-восстановительный процесс, в котором Os^{6+} окисляет Te^{4+} с перестройкой полиоксоаниона. В результате реакции образуется анион $[TeW_{17}O_{59}\{Os(H_2O)\}]^{9-}$, который был выделен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа в виде калиевой соли и методом масс-спектрометрии в виде тетрабутиламмонийной соли.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-333.2017.3.

Автор благодарит научного руководителя к.х.н. П. А. Абрамова.

Гидротермальный синтез и изучение свойств системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

М. Ю. Петрушина

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

mapet1003@mail.ru

Основным преимуществом системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) является изотропный отрицательный коэффициент термического расширения в широком температурном интервале (для кубической модификации ZrW_2O_8 от 0.3 К до 1050 К и для кубического $ZrMo_2O_8$ между 11 и 573 К) [1]. Основное применение данные материалы находят в качестве добавки для компенсации теплового расширения в композиционных материалах для оптико-механической, электронной и инженерной промышленности [2].

К сожалению, у чистого кубического ZrW_2O_8 наблюдается фазовый переход при 428 К. Этот процесс приводит к увеличению коэффициента термического расширения. Более того, кубический $ZrMo_2O_8$ является метастабильным во всем диапазоне температур. В связи с этим, интересной для исследования становится система твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), которая одновременно содержит W и Mo. Традиционно такие материалы получают методом совместного осаждения из растворов, содержащих Zr, W и Mo. Данный метод имеет ряд недостатков: время синтеза (более 10 дней), агломерация частиц [3]. В рамках данной работы впервые был синтезирован полный ряд твердых растворов (содержание W от 0 до 100% с шагом 10 мол.%) наиболее эффективным гидротермальным методом. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры фазовых переходов для полного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) (Рис. 1 а, б). Методом высокотемпературного рентгенофазового анализа определены области существования кубических модификаций твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).

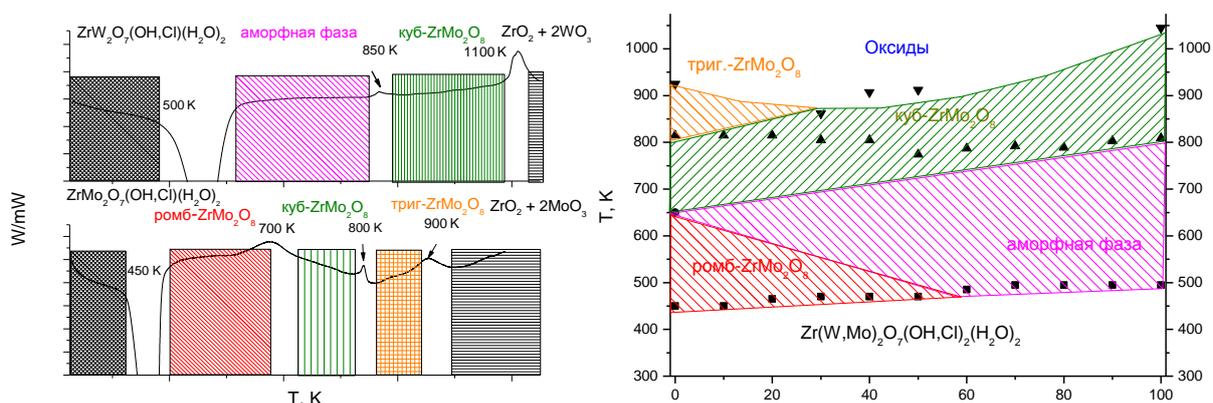


Рис. 1. а) ДСК прекурсоров $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrMo_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$, б) Теоретические границы фазовых переходов и температуры термических эффектов, полученных с использованием ДСК (\blacktriangle , \blacktriangledown – экзо, \blacksquare – эндо) прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_8 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

[1] J.S.O. Evans et al., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2809.

[2] Lind Cora, *Materials*, **2012**, 5, 1125.

[3] C. Closmann, A. W. Sleight and J. C. Haygarth, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 139, 424.

Автор благодарит ВР Р.Л.С. за финансовую поддержку в виде гранта на исследовательский проект "Исследование синтеза вольфрамата циркония (ZrW_2O_8) для создания сверхпрочных композиционных материалов с заданным тепловым расширением".

Формирование композитов на основе МУНТ и оксида олова с использованием ионного облучения в качестве метода предварительной функционализации

С. Н. Несов, П. М. Корусенко

ОНЦ СО РАН, пр. Маркса 15, Омск 644024
nesov55@mail.ru

Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида олова являются перспективными для их использования в газовой сенсорике, а также в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов [1,2]. В данной работе исследована атомная и электронная структура композитов SnO_x/МУНТ сформированных методом CVD, при использовании в качестве метода предварительной функционализации облучения массивов МУНТ ионами Ag⁺ с энергией 15 кэВ. Результаты рентгеноэлектронных исследований композита методами XPS и XANES показали, что в составе внешних стенок облученных МУНТ присутствует большое количество углерод-кислородных химических связей: карбоксильных и карбонильных групп (C=O, COOH), а также функциональных групп, содержащих одинарные углерод-кислородные связи, таких как гидроксильные (C-OH), эпоксидные (C-O-C) и карбонатные (CO₃) группы. Результаты анализа показывают, что данные группы закрепляются с участием вакансий и вакансионных кластеров, формирующихся в результате облучения.

Сравнительный анализ XPS и XANES спектров композитов, сформированных на исходных и облученных МУНТ, показал увеличение адгезии оксида олова к поверхности облученных углеродных трубок в результате химического взаимодействия дефектного нестехиометрического оксида олова с кислородсодержащими функциональными группами. В частности, экспериментальные результаты позволяют говорить, что формирование Sn-O-C связей на межфазных границах композита протекает с участием гидроксильных (C-OH) и эпоксидных групп (C-O-C). При этом формирование ковалентных связей на межфазных границах композита приводит к искажению кристаллической структуры оксида олова при осаждении на поверхность предварительно облученных МУНТ.

Результаты программных расчетов с использованием модели DFT в приближении GGA PBE показали, что энергия формирования химической связи при взаимодействии кластера дефицитного оксида олова Sn-O-Sn (реакционный центр Sn) и атома кислорода, химически связанного с 2-координированным атомом углерода в составе вакансионного кластера sp²-структуры углерода, составляет ~439 кДж/моль. Такое значение энергии связи является характерным для большинства известных одинарных химических связей и свидетельствует о термодинамической устойчивости Sn-O-C цепочек.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00763 а, № 15-42-04308 р_сибирь_а и № 15-48-04134 р_сибирь_а).

Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. В. В. Болотова.

[1] M. Li, W. Yan, H. Zhu, Z. Guo, Z. Tang, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 51953.

[2] M. Alaf, U. Tocoglu, F. Kayis, H. Akbulut, *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*, **2016**, 24, 630.

Новые смешаннолигандные октаэдрические кластерные комплексы молибдена с лабильными органическими лигандами

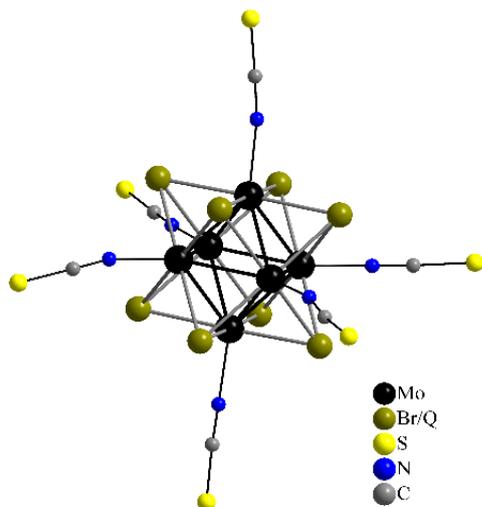
А. А. Петуниц,^{a,б} Н. А. Воротникова,^{б, в} А. И. Смоленцев,^б Ю. В. Миронов,^{б, в}
М. А. Шестопапов^{б, в}

^aНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

^вНИИКЭЛ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630060

nachtmahr@yandex.ru



Структура кластерного аниона
 $[\text{Mo}_6\text{Q}_2\text{Br}_6](\text{SCN})_6^{3-}$

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена имеют ряд свойств, таких как флюоресценция и рентгеноконтрастность, привлекающих к себе внимание научного сообщества. В литературе чаще всего описываются комплексы с галогенидными внутренними лигандами, а именно $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]$, где X = Cl, Br или I, а L – внешний лиганд, который может быть как органической, так и неорганической природы. Кроме того, кластерное ядро может состоять и из халькогенов, таких как S, Se, Te, а так же быть смешанного состава. По литературным данным известно, что комплексы, имеющие в кластерном ядре два халькогена (S или Se) и шесть галогенов проявляют магнитные свойства, которые до сегодняшнего дня детально не изучены ввиду сложности разделения различных структурных изомеров. Такую

глобальную проблему мы начали решать с синтеза кластерных комплексов.

В данной работе были получены и структурно охарактеризованы комплексы состава $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Mo}_6\text{Q}_2\text{Br}_6\}(\text{L})_6]$ (L = SCN, N₃; Q = S, Se), имеющие, как ожидается, 23-электронное состояние кластерного ядра. Исходным соединением для синтеза были выбраны комплексы состава $\text{Cs}_4[\{\text{Mo}_6\text{Q}_2\text{Br}_6\}\text{Br}_6]$ (Q = S, Se) [1], с которыми были проведены реакции в присутствии стехиометрических количеств роданида калия или азиды натрия с последующей заменой катионной части на $(\text{Bu}_4\text{N})^+$. Для комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\{\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6\}(\text{SCN})_6]$ были записаны спектры люминесценции (в твёрдой фазе и в растворе), однако, квантовый выход посчитать не удалось. Наличие люминесценции говорит о частичном (или полном) присутствии кластерного комплекса с ядром в 24-электронном состоянии, которое может быть описано формулой $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{H}[\{\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6\}(\text{SCN})_6]$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00140).

[1] S. Cordier, N.G. Naumov, D. Salloum, F. Paul and C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 219.

Гибридные и композитные материалы на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов: синтез, структурные особенности, сенсорные свойства

М. С. Поляков, Т. В. Басова

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

Исследования газовых сенсоров на основе фталоцианинов металлов является актуальной задачей в области молекулярной электроники. Возможность использования плёнок фталоцианинов в качестве сенсоров обусловлена их полупроводниковыми и оптическими свойствами, которые значительно изменяются при взаимодействии с различными газами (NO_x , NH_3 , CO , H_2S и т.д.). Известно, что одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) также могут быть использованы в качестве сенсорных слоёв для хемирезистивного определения малых концентраций различных веществ, однако ввиду их крайне малой растворимости трудно получить равномерные плёнки SWCNT. Кроме того, сенсоры на основе углеродных материалов, как правило, низкоселективны. Комбинация практически важных свойств углеродных нанотрубок (псевдоодномерная электронная структура, высокая проводимость, большая площадь поверхности), и жидкокристаллических фталоцианинов металлов (высокая чувствительность к газам, хорошая растворимость) позволит создать сенсорный слой с улучшенными характеристиками.

Целью данной работы является получение и исследование структурных особенностей и сенсорных свойств гибридных и композитных материалов, полученных на основе одностенных углеродных нанотрубок и замещённых фталоцианинов металлов, проявляющих термотропные жидкокристаллические свойства.

Гибридные материалы были получены путём функционализации поверхности SWCNT с помощью нековалентных взаимодействий между молекулами фталоцианина и поверхностью углеродного материала. Для функционализации SWCNT использовались асимметрично замещённые фталоцианины МРс-ру ($M = 2\text{H}$, Co (II) , Cu (II)), содержащие пиреновый заместитель в качестве линкера для увеличения π - π взаимодействий с углеродными нанотрубками. Адсорбция молекул фталоцианинов на поверхность углеродных нанотрубок подтверждалась методами КР-спектроскопии, термогравиметрии и сканирующей электронной микроскопии. Полученные гибридные материалы были протестированы в качестве активных слоёв сенсоров на пары аммиака при концентрациях близких к ПДК. Показано, ряд чувствительности на пары аммиака чистых фталоцианинов МРс-ру ($M = 2\text{H}$, Co (II) , Cu (II)) несколько отличается от ряда чувствительности гибридных материалов SWCNT/МРс-ру. Если для гибридных материалов величина сенсорного отклика согласуется с количеством молекул фталоцианинов, адсорбированных на поверхности SWCNT, то величина сенсорного отклика для чистых фталоцианинов, согласно данным DFT-расчётов, коррелирует с величиной энергии взаимодействия между молекулой аммиака и комплексом фталоцианина.

На основе исследуемых фталоцианинов также были получены композитные материалы путём добавления небольших количеств SWCNT (0,5-2 мас.%) к растворам МРс-ру ($M = 2\text{H}$, Co (II) , Cu (II)). Показано, что композитный материал не утрачивает термотропных жидкокристаллических свойств, при этом значительно возрастает электрическая проводимость плёнок композитных материалов, которая становится сопоставимой с проводимостью плёнок гибридных материалов на основе SWCNT.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-13-10014.

Концентрированные органозоли металлов и перспективы их использования в качестве чернил для печатной электроники

П. С. Поповецкий

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

Широкое распространение различных электронных устройств, таких как смартфоны и планшетные компьютеры, повлекло за собой развитие печатной электроники, области электроники, позволяющей создавать компоненты электронных устройств при помощи стандартного печатного оборудования. Возможности рынка подобных технологий сложно переоценить. Чернила для печатной электроники представляют собой коллоидную дисперсию с регламентированными параметрами по вязкости, поверхностному натяжению, адгезии к подложке и прочим. Наибольший интерес в области создания проводящих компонентов электронных схем представляют дисперсии на основе наночастиц серебра и золота – металлов с высокой коррозионной устойчивостью и электрической проводимостью. Также большое количество исследований направлено на получение таких чернил на основе наночастиц меди – более доступного металла, который практически не уступает серебру и превосходит золото по электрической проводимости. Основные сложности состоят в получении стабильных (не менее полугода) частиц малого размера (до 50 нм) в высокой концентрации (20-80% масс.). В случае меди сложности состоят также в препятствовании ее окислению кислородом воздуха.

Наиболее простым и широко используемым методом получения наночастиц является микроэмульсионный синтез (синтез в обратных мицеллах поверхностно-активных веществ). Он позволяет получать частицы малого размера с узким размерным распределением, но в очень низкой концентрации. Для увеличения содержания металла в микроэмульсии развита методика концентрирования с использованием неводного электрофореза и получены органозоли серебра, золота, меди, а также смеси серебра и меди, стабилизированные АОТ (бис-2(этилгексил)сульфосукцинат натрия), с содержанием металла до 2 М. При прямом микроэмульсионном синтезе такое содержание металла недостижимо. Методом динамического рассеяния света исследованы изменения структуры адсорбционного слоя наночастиц при увеличении концентрации АОТ, моделирующие процесс испарения растворителя из микроэмульсии. Показано, что для подобных систем в процессе испарения растворителя наблюдается утолщение поверхностного слоя наночастиц за счет адсорбции обратных мицелл АОТ, приводящее в итоге к формированию устойчивых композитов из наночастиц в матрице АОТ. Обработка подобных композитов полярными растворителями (смесь этанола и воды) приводит к удалению стабилизатора, что вызывает быструю коагуляцию наночастиц. В результате между частицами формируются омические контакты, и пленки становятся электропроводящими. Термолиз композитов в окислительной атмосфере также позволяет частично удалять стабилизатор и повышать содержание металла. Комбинацией химической и термической обработки удалось получить пленки, содержащие до 95% массовых металла. Электропроводность полученных пленок не изменяется в диапазоне температур от 4.2 до 300 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-13-00080).

Исследование взаимодействия между адсорбированным газом и металл-органическим каркасом методом ЭПР спектроскопии

А. С. Порываев,^{a,б} А. М. Шевелева,^{a,б} Д. Л. Кузьмина,^{a,б} Д. И. Колоколов,^{б,в}
С. С. Арзуманов,^{б,в} А. Г. Степанов,^{б,в}, А. А. Аникеенко,^г П. А. Демаков,^{б,д}
Д. Н. Дыбцев,^{б,д} L. Li,^е S. Yang,^е M. Shroeder,^е М. В. Федин^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

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

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

^еSchool of Chemistry, University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom;

poruyvaev@tomo.nsc.ru

В последние десять лет количество статей, посвященных синтезу и исследованию МОК, постоянно увеличивается. В основном это связано с возможностью легко изменять размер пор и варьировать химические свойства, вводя линкеры различной природы (органические молекулы, соединяющие узлы образованные координационными полиэдрами на основе металла) и меняя металлы, содержащиеся в координационных полиэдрах. Благодаря вышеуказанным свойствам, МОК имеют множество перспективных применений, таких как селективная адсорбция газов из сложных смесей, разделение изомеров, катализ и адресная доставка лекарственных препаратов.

Для исследования диамагнитных металл-органических каркасов методами ЭПР спектроскопии необходимо ввести парамагнитную метку или зонд. При исследовании различных структурных эффектов вызванных в каркасе изменением внешних условий или введением молекул гостя удобным является введение спинового зонда. Первая часть данной работы посвящена изучению влияния адсорбируемых газов (N_2 , O_2 , CO_2) на подвижность спинового зонда помещенного в полость ZIF-8.

При изучении ориентации адсорбированного газа внутри поры наиболее подходящим является введение парамагнитного металла в узел каркаса. Во второй части работы были исследованы механистические аспекты адсорбции изотопно-меченных газов (углекислый газ, водород, метан) в металл-органический каркас $Zn_{2-x}Cu_x(bdc)_2(DABCO)$, синтезированного коллегами из ИНХ СО РАН. На основании данных импульсной ЭПР спектроскопии была получена информация о предпочтительной ориентации молекул газа.

Заключительная часть работы посвящена исследованию металл-органического каркаса, предоставленного коллегами из Манчестера. Данный МОК образует парамагнитные частицы при адсорбции молекул гостя. Было изучено влияние природы адсорбируемой молекулы на возможность протекания данной реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-3272.2017.3).

Гибридные сорбенты на основе мезопористого углерода и гуминовых кислот для сорбции ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из разбавленных водных растворов

А. К. Сагидуллин, Б. С. Смоляков, Л. М. Левченко

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

Для извлечения токсичных металлов (ТМ) из водных растворов наибольшее распространение получили сорбционные методы. Повышение эффективности данных методов может быть достигнуто путем создания новых гибридных сорбентов с увеличенным количеством поверхностных функциональных групп (ПФГ), способных эффективно связывать катионы ТМ в разбавленных растворах. В работе исследованы гибридные сорбенты, полученные на основе мезопористого углеродного материала (НУМС) и гуминовых кислот (ГК) методом механохимической активации. Гуминовые кислоты были дополнительно модифицированы окислением пероксидом водорода.

Сорбенты охарактеризованы методами БЭТ, ИК- и КР-спектроскопии, титриметрии. Изучены закономерности сорбции ионов Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) из разбавленных водных растворов при различных значениях pH.

Показано, что концентрация ПФГ возрастает с 0,1-0,5 ммоль/г на исходном НУМС до 1,24 ммоль/г при модификации ГК. Дополнительное окисление ГК 5% пероксидом водорода привело к увеличению концентрации ПФГ до 1,75 ммоль/г. Это способствует росту сорбционной емкости модифицированных материалов по сравнению с исходным НУМС (таблица 1), а разнообразие ПФГ кислотно-основной природы с рК от 3,9 до 9,5 определяет увеличение сорбционной емкости гибридных сорбентов с увеличением pH.

Таблица 1. Сорбционная емкость материалов при pH 6

Емкость, мг/г	НУМС	НУМС-ГК	НУМС-ГК (5%)
Cd	3,5	22,1	39,0
Cu	7,9	53,2	62,8
Pb	15,5	107,5	135
Zn	3,3	24,4	30,1

В ходе кинетических экспериментов установлено, что на гибридных материалах более 90% металлов сорбируется в первые 5-10 минут. Кривые сорбции лучше соответствуют уравнению 2-го порядка, а изотермы сорбции – модели Лэнгмюра. Исходя из этого, сделан вывод о том, что основным механизмом сорбции катионов ТМ является хемосорбция.

Полученные гибридные сорбенты опробованы для извлечения Cd, Cu, Pb и Zn из разбавленных водных растворов в последовательных циклах сорбции с эффективностью 98-99% и десорбции с 0,05М HNO₃. Это свидетельствует об их высокой химической устойчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект N 17-05-00623-а).

Создание функциональных материалов на основе полиметаллофенилсилоксанов и исследование сорбционных свойств

М. А. Самусь, С. Г. Красицкая, М. И. Баланов, В. В. Грибова

ДВФУ, п. Аякс 10, о. Русский, Владивосток 690922
samusiha@mail.ru

В литературе описано получение функциональных материалов с заранее заданным набором характеристик и активных свойств, состав и структура которых регулируются в процессе синтеза и определяются свойствами используемых исходных матриц [1].

Целью нашего исследования явилось получение синтетических сорбентов и исследование их сорбционной активности. Роль матрицы отведена элементарноорганическому полимеру, который обеспечивает контроль пористой структуры сорбента в момент его синтеза.

Синтетические сорбенты получили, частично расщепляя силоксановую связь в полиалюмофенилсилоксане $\{(\text{PhSiO}_{1,5})_3\text{AlO}_{1,5}\}_n$ ($\text{Si}/\text{M} = 3$) растворами NaOH заданной концентрации. Нами была исследована зависимость свойств полученных сорбентов от условий получения, а именно от концентрации NaOH в растворе. Исходное соединение и полученные материалы были охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии, РФА, сканирующей электронной микроскопии, изучены удельная поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) (по методу БЭТ) и распределение пор по размерам (по методу Дубинина - Астахова) [2].

Исследования сорбционной активности по методике в соответствии с ГОСТ 4453-74 [3] по метиленовому синему и метиленовому оранжевому показали повышение сорбционной активности в зависимости от увеличения концентрации гидроксида натрия в реакционной смеси при получении функционального материала (Рис. 1).

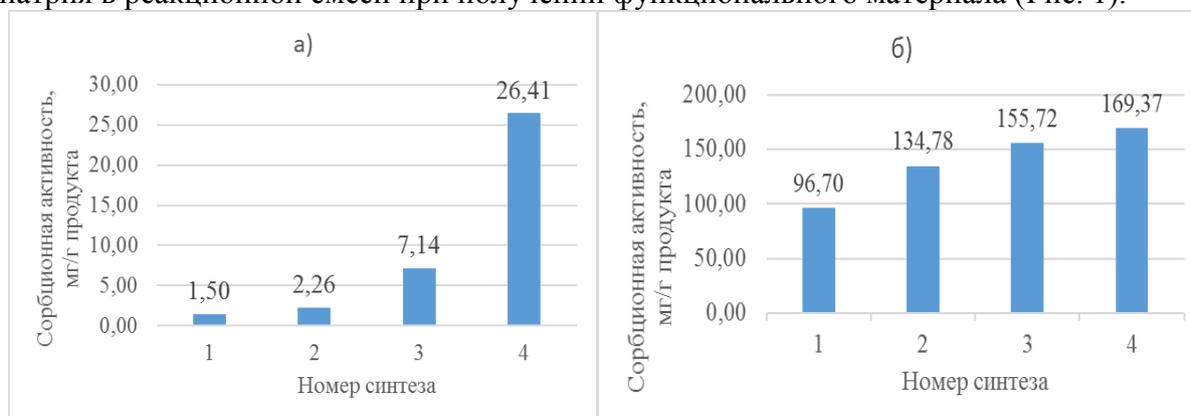


Рис. 1. Сорбционная активность по метиленовому оранжевому (а) и метиленовому синему (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект № 4.8063.2017/БЧ

[1] Драньков А.Н., Папынов Е.К., Портнягин А.С., Перфильев А.В., Авраменко В.А. Синтез гидрофобных нефтесорбентов на основе силан-силоксановой микроэмульсии // Тез. докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, **2016**, 4, 59.

[2] М. А. Самусь, С. Г. Красицкая, Изучение физико-химических и сорбционных свойств синтетических сорбентов, полученных на основе полиалюмофенилсилоксана // Тез. докладов г. Стерлитамак, 16 декабря **2016**, 166.

[3] ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. – Введ. 01.01.1976. – М. : Изд-во стандартов, 1999. – 24 с.

Рациональный синтез и исследование металл-органических координационных полимеров на основе предсинтезированных карбоксилатных комплексов

А. А. Сапьяник

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

Область химии металл-органических координационных полимеров появилась достаточно недавно, но получила широкое развитие благодаря практически неограниченным возможностям их структурного дизайна. Несмотря на это, наиболее простые подходы к синтезу пористых каркасов, например, усложнение органического лиганда, являются уже хорошо изученными методами, поэтому встает вопрос о поиске новых путей развития синтетических методик.

Концепция пошагового получения координационных полимеров на основе предсинтезированных комплексов является перспективной, но недостаточно изученной альтернативой. В отличие от большинства известных подходов, где полиядерные координационные полимеры получают самосборкой из простых солей, такая концепция позволяет более рационально осуществлять дизайн соединений с требуемым строением. Так, предложенные в данной работе гетерометаллические пивалатные комплексы стали источниками 5 новых строительных блоков, на основе которых уже получено более 20 координационных полимеров.

Использование для синтеза таких хорошо изученных органических лигандов, как терефталат-анион и 4,4'-бипиридил, дало возможность варьировать функциональность внутренней поверхности пор за счет терефталат-аниона с различными заместителями в бензольном кольце. Серия координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R-bdc})_3(\text{bpy})]$ (где R- H, Br, NO₂, NH₂; bdc²⁻ – терефталат-анион; bpy – 4,4'-бипиридил), полученных на основе таких линкеров, обладает уникальными люминесцентными и сорбционными свойствами, которые в большой степени варьируются в зависимости от заместителей. Также для полученной серии пористых каркасов была изучена возможность селективной сорбции и разделения газовой смеси в паре CO₂/CH₄. В целом, все 4 соединения обладают определенной селективностью сорбции диоксида углерода по отношению к метану, однако по удельной емкости наилучшим значением обладает полимер, где R – NO₂ [1].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14 23 00013).
Автор благодарит научного руководителя чл.-к. РАН В. П. Федина.*

[1] A.A. Sapiyanik, E.N. Zorina-Tikhonova, M.A. Kiskin, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, D.N. Dybtsev, A.J. Blake, S.P. Argent, M. Schroder, V.P. Fedin, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 1599.

Осаждение фторполимерных покрытий с регулируемыми гидрофобными свойствами методом HWCVD

А. И. Сафонов,^а К. В. Кубрак,^а В. С. Суляева^б

^аИТ СО РАН, пр. Лаврентьева 1, Новосибирск 630090

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

safonov@itp.nsc.ru

Модификация поверхности путём осаждения тонкой пленки фторполимера придаёт ей новые функциональные свойства, которые могут быть востребованы во многих отраслях науки и техники. Поверхности с тонкой фторполимерной пленкой, обладающей хорошими гидрофобными и диэлектрическими свойствами могут защищать от агрессивных сред, интенсифицировать теплообмен при конденсации, придать поверхности хорошие диэлектрические и антифрикционные свойства и т.д. Вышеперечисленные свойства фторполимерных покрытий зависят от строения поверхности получаемой пленки. Таким образом, существует потребность в развитии методов управления строением поверхности осаждаемой пленки.

Существуют два основных подхода к получению пленок полимеров: из растворов и газовой фазы. Использование жидкофазных методов для получения фторполимера затруднено его плохой растворимостью. Методы нанесения фторполимерных пленок из газовой фазы, такие как: плазменная полимеризация перфтормономеров, магнетронное, ионное и лазерное распыление мишени, активация газа-предшественника на каталитической поверхности с последующим осаждением фторполимера на подложке нуждается в совершенствовании и изучении происходящих при этом процессов.

Представленная работа направлена на развитие метода осаждения фторполимерных пленок из газовой фазы, активированной горячим проволочным катализатором (hot wire chemical vapor deposition - HWCVD) [1,2]. Метод позволяет управлять строением получаемой плёнки изменением параметров процесса её осаждения. К таким параметрам относятся: температура нити активатора, температура подложки, давление газа предшественника во время процесса осаждения, расстояние до подложки.

Проведённые исследования показали существенное влияние параметров процесса осаждения (температура активатора, температура поверхности подложки, давление газа предшественника во время процесса осаждения) на строение осаждающейся фторполимерной пленки. В качестве материалов подложки для осаждения были использованы нержавеющая сталь, медь, стекло, кремний.

Изучение гидрофобных свойств полученных образцов показало, что полученные пленки в зависимости от их строения показывают, как гидрофильные, так гидрофобные и супергидрофобные свойства.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-5052.2016.8.

[1] K. K. Lau, Y. Mao, H. Lewis, S. Murthy, B. Olsen, L. Loo, K. Gleason, *Thin Solid Films*, **2006**, 501, 211.

[2] A. A. Uvarov, S. E. Aleksandrov, *Russian journal of general chemistry*, **2013**, 83, 1607.

Синтез и исследование свойств материалов на основе кластерных комплексов молибдена и декстранов

Е. В. Свеженцева,^{a, б} Ю. А. Воротников,^a А. О. Соловьева,^б
М. А. Шестопапов,^{a, б, в} Ю. В. Миронов^{a, б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИИЭКМ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630117

esvezhentseva@gmail.com

В настоящее время химия кластерных соединений молибдена бурно развивается. Большой интерес к соединениям с общей формулой $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ (где X = Cl, Br, I, а L = органический/неорганический терминальный лиганд) вызван тем, что они обладают потенциально полезными свойствами. Благодаря, например, люминесценции с высокими фотофизическими характеристиками (время жизни и квантовый выход), способности генерировать синглетный кислород данные комплексы являются перспективными агентами для клеточной биовизуализации и фотодинамической терапии. Однако, для применения в живых системах кластерные комплексы должны быть стабильны в водном растворе и обладать низкой цитотоксичностью. Один из возможных путей достижения данной цели – включение комплекса в водорастворимую биосовместимую матрицу.

В данной работе роль водорастворимой биосовместимой матрицы выполняет природный органический полисахарид декстран с молекулярной массой 70 кДа (DEX70) и его окисленные формы – декстран полиальдегид (DPA70-2 и DPA70-15). В качестве исходного кластерного комплекса было выбрано соединение с лабильными нитратными терминальными лигандами состава $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$. Включение кластерного комплекса в матрицы проводили в растворе ДМСО. В ходе реакции были получены водорастворимые материалы.

В полученных соединениях было определено содержание молибдена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Были изучены люминесцентные свойства для данных материалов (Рис. 1).

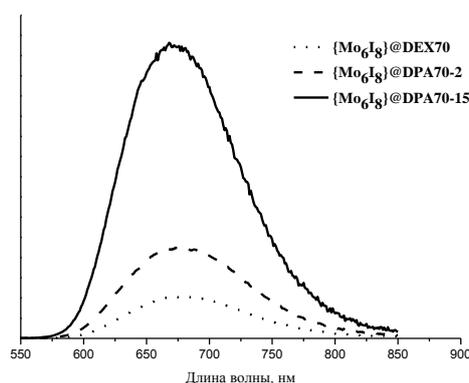


Рис. 1. Спектры люминесценции для $\{Mo_6I_8\}@DEX70$, $\{Mo_6I_8\}@DPA70-2$, $\{Mo_6I_8\}@DPA70-15$

С помощью МТТ-теста на раковых клетках линии Нер2 была изучена темновая и фотоиндуцированная цитотоксичность полученных соединений. Клеточное проникновение было оценено с помощью сканирующей конфокальной микроскопии и проточной цитофлуориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-15-10006).

Координационные полимеры цинка с бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканами

Е. Ю. Семитут,^{a,б} Т. С. Сухих,^{б,в} А. И. Смоленцев,^б Е. Ю. Филатов,^{б,в} А. А. Рядун,^б
А. С. Потапов^а

^аТПУ, пр. Ленина 30, Томск 634050

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

^вНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

semitut@niic.nsc.ru

Координационные соединения переходных металлов, содержащие в своем составе «гибкие» азолсодержащие битопные лиганды, изучаются достаточно давно. В обзоре [1] приведены основные области применения подобных соединений. В связи с наличием нескольких вариантов координации использование азолсодержащих битопных лигандов позволяет получать широкий ряд координационных полимеров различного состава и строения.

В настоящей работе были синтезированы координационные полимеры цинка различной топологии, на основе бистриазолил алканов (метана – btrm, пропана – btrp, гексана – btrh) и терефталат-анионов (bdc²⁻). Варьируя условия синтеза, удалось синтезировать девять новых координационных полимеров. Синтезы проводили в сольвотермальных условиях при температурах 90–110°C в диметилформамиде (DMF). Методом РСА установлены структуры всех синтезированных соединений и выявлены структурные особенности их кристаллических упаковок. Проведенные эксперименты показали, что в зависимости от соотношения Zn²⁺ : L: bdc²⁻, времени и температуры можно получить 3D полимеры различного состава и строения [Zn₃(bdc)₃(L)]·nDMF и [Zn(bdc)(L)]·nDMF. В случае с L – btrp удалось выделить 1D полимер ([Zn(btrp)₃](NO₃)₂), не содержащий bdc²⁻ в качестве лиганда. Интересно отметить, что при высокой температуре (110°C) (соотношение Zn²⁺ : L: bdc²⁻ = 3:1:3) был получен полимер, содержащий в качестве лиганда только терефталат-анионы. Соединение содержит заряженный 3D каркас [Zn₃(bdc)₄]²⁻ и диметиламмоний, образовавшийся, вероятно, в результате разложения DMF, в качестве противоионов. Координационное соединение с btrh с соотношением 1:1:1 ([Zn(btrh)(bdc)]·nDMF), в отличие от комплексов с btrm и btrp, которые образуют 3D каркасы, является слоистым полимером. К центральному атому координированы два bdc, которые образуют зигзагообразные цепи, как и в случае [Zn(btrp)(bdc)]_n, и два btrh. Однако последние связывают соседние катионы Zn²⁺ не в цепи, а попарно, что препятствует образованию трехмерной структуры.

Синтезированные соединения исследованы методами термического анализа в инертной и окислительной атмосферах. Исследованы люминесцентные свойства координационных полимеров и проведена оценка квантовых выходов. Для некоторых 3D-полимеров ([Zn₃(bdc)₃(L)]·nDMF, где L – btrm, btrp) исследованы сорбционные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 15-13-10023).

[1] С. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Reviews*, **2005**, 249, 663.

Влияние продуктов нефтепереработки и других вспомогательных веществ на разложение гидрата метана

А. С. Стопорев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
stopor89@niic.nsc.ru

В данной области была проведена поисковая работа с целью выявления функциональных групп/классов соединений, обеспечивающих проявление самоконсервации гидрата метана. Проводилось смешивание чистого гидрата со степенью превращения близкой к 100% (без льда) с органической вмещающей средой под давлением [1]; полученный образец анализировался методом термоволюмометрии. Таким образом, было определено влияние на разложение гидрата метана следующих соединений и субстанций: асфальтены, выделенные из Южно-филиппинского и Западно-сибирского месторождений, смолы (Южно-филиппинское месторождение нефти), их смесь, многослойные углеродные нанотрубки (как чистые, так и с окисленной поверхностью), мета-гидроксibenзойная кислота и продукты нефтепереработки. Исключение составлял лишь этиленкарбонат, в случае которого образец гидрата синтезировался непосредственно из раствора данного вещества в воде [2]. Полученные данные сравнивались с аналогично проведенными экспериментами для гидрата, помещенного в нефть и раствор асфальтено-смоло-парафиновых отложений в толуоле, в которых наблюдается проявления эффекта самоконсервации. Можно отметить, что индивидуальные компоненты нефти (смолы, асфальтены) практически не оказывают влияния на процесс разложения гидрата метана. Образцы с добавкой этих природных соединений ведут себя схожим образом и разлагаются без самоконсервации. Многослойные углеродные нанотрубки проявляют аналогичное асфальтенам влияние, тогда как влияние мета-гидроксibenзойной кислоты практически совсем отсутствует. Этиленкарбонат же вовсе выступает в роли термодинамического промотора разложения гидрата, что приводит к полному разложению гидрата при более низкой температуре (ниже равновесного значения для чистого гидрата в условиях эксперимента). Было обнаружено, что некоторые продукты нефтепереработки проявляют близкую с нефтями эффективность в отношении к самоконсервации гидрата метана, что может быть использовано для снижения газопотерь при создании технологии транспортировки газа в гидратном состоянии.

[1] A. S. Stoporev, A. Yu. Manakov, L. K. Altunina, L. A. Strelets, *Energy Fuels*, **2016**, 30 (11), 9014.

[2] A. P. Semenov, V. I. Medvedev, P. A. Gushchin, M. S. Kotelev, V. S. Yakushev, A. S. Stoporev, A. A. Sizikov, A. G. Ogienko, V. A. Vinokurov, *Fluid Phase Equilib.*, **2017**, 432, 1.

CVD синтез и свойства тонких пленок ZrB_2 и многослойных структур ZrB_2/BC_xN_y

В. С. Суляева, В. А. Шестаков, Ю. М. Румянцев, М. Л. Косинова

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

В настоящее время пленки диборида циркония ZrB_2 и карбонитрида бора BC_xN_y являются перспективными материалами для использования в различных областях техники, так как обладают набором полезных функциональных свойств – механической прочностью, химической и термической стойкостью, высокой микротвердостью, пленки BC_xN_y – прозрачностью в широком диапазоне длин волн. Свойства пленок карбонитрида бора можно изменять в широких пределах путем изменения условий их синтеза. Целью данной работы является синтез пленок ZrB_2 , изучение возможности формирования многослойных структур на основе пленок ZrB_2 , BC_xN_y и изучение их функциональных свойств.

В данной работе механохимическим методом синтезирован предшественник для CVD процесса осаждения пленок ZrB_2 - тетрагидроборат циркония $Zr(BH_4)_4$. Проведено термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах $Zr-B-(N)-H$ и $Zr-B-(N)-H-O$ в широком температурном интервале 100 - 2500°C и при различных соотношениях парциальных давлений в исходной смеси $p(H_2)/p(Zr(BH_4)_4)$, $p(NH_3)/p(Zr(BH_4)_4)$. Разработан процесс синтеза пленок диборида циркония разложением $Zr(BH_4)_4$ двумя методами LPCVD и PECVD, а также методика синтеза многослойных структур с чередующимися слоями ZrB_2 и BC_xN_y . В ходе данных экспериментов варьировали соотношение реагентов в исходной газовой смеси и температуру осаждения.

Пленки ZrB_2 . С ростом температуры осаждения пленок наблюдалось увеличение скорости роста, что характерно для процессов LPCVD. Значения скорости роста пленок при этом изменялись в интервале 1-3 нм/мин. Показатель преломления при этом варьировался в интервале 1,57-2,89. Морфология поверхности пленок, синтезированных при низкой температуре, была без особенностей, гладкой. В то время как пленки, осажденные при более высокой температуре синтеза, обладали зернистой поверхностью с размером зерен порядка 150 нм. По данным ЭДС в зависимости от условий осаждения содержание Zr составило 6-19 ат.%, В 80-92 ат.% и О 1-4 ат.%. Типы образующихся связей в пленках борида циркония изучались методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах поглощения пленок регистрировались полосы, соответствующие валентным колебаниям $Zr-B$ ($400-500\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний BH_2 ($1150-1290\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний $B-H$ ($2530-2600\text{ см}^{-1}$).

Структуры ZrB_2/BC_xN_y . На основе полученных данных были синтезированы многослойные структуры ZrB_2/BC_xN_y . Элементный состав структур ZrB_2/BC_xN_y показал наличие Zr 5-18 ат.%, В 37-88 ат.%, С 2-42 ат.%, N 1-18 ат.% и О 0-3 ат.%. По данным ИК-спектроскопии регистрировалось наличие валентных колебаний $Zr-B$, $B-N$ (1380 см^{-1}), $B-C$ (1100 см^{-1}), $C=N$ (1600 см^{-1}), $B-H$, $C-H$ (2900 см^{-1}), $N-H$ (3400 см^{-1}) и деформационных $B-H$, BH_2 , $B-N-B$ (780 см^{-1}). Исследование спектров отражения в интервале длин волн 400-1000 нм показало, что однослойные пленки являются непоглощающими, в то время как отражение света от многослойных структур значительно увеличивается, следовательно, они могут использоваться в качестве оптических светофильтров. Значения твердости, полученные методом наноидентирования, варьировались в интервале 11-24 ГПа в зависимости от условий эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00448 мол_а).

Мультифункциональные гибридные микроконтейнеры для адресной доставки лекарственных препаратов

А. С. Тимин, Г. Б. Сухоруков

RASA центр в Томске, Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050

a_timin@mail.ru

Важнейшей областью современного материаловедения является дизайн и синтез новых неорганических веществ и гибридных материалов на их основе. Одним из перспективных направлений является создание новых полиэлектролитных микрокапсул с их последующей модификацией различными неорганическими матрицами и наночастицами. В дальнейшем такие материалы нашли широкое применение в области фармакологии и наномедицины для адресной доставки необходимых веществ *in vitro* или *in vivo* [1, 2].

В настоящей работе были получены новые гибридные микроконтейнеры на основе биоразлагаемых синтетических полимеров и неорганической матрицы кремнезема (Рис. 1). В ходе проведенных исследований показано, что полученные гибридные микроконтейнеры эффективно инкапсулируют различные лекарственные препараты. Имобилизация наночастиц кремнезема внутрь оболочки полиэлектролитной микрокапсулы обеспечивает высокую устойчивость, увеличивает степень инкапсулирования лекарства. Установлены оптимальные условия получения гибридных микрокапсул. Исследованы и выявлены основные закономерности влияния неорганической матрицы кремнезема на поверхностные свойства (морфологию оболочек) конечных гибридных микрокапсул. Проведен *in vitro* анализ терапевтической эффективности гибридных микрокапсул, содержащих доксорубин, по отношению к раковым клеткам HeLa. Полученные результаты настоящей работы позволяют расширить имеющиеся представления о механизмах систем доставки лекарственных препаратов, что является важным фактором для развития фундаментальных и практических направлений биохимии и фармакологии.

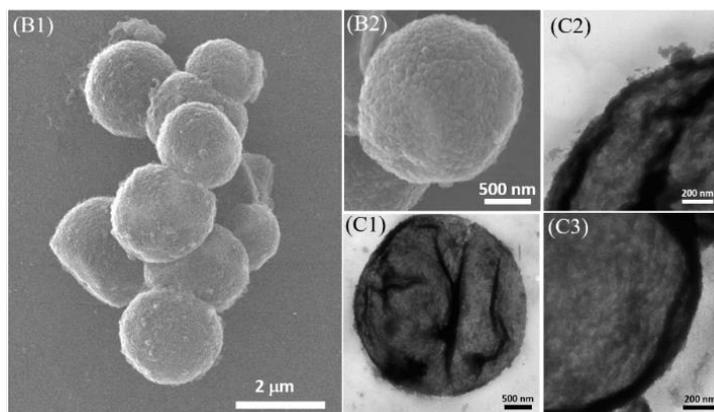


Рис. 1. Электронные микрофотографии гибридных силанизированных капсул (B1–C3)

[1] A. Pavlov et al. *Nanoscale*, **2015**, 7, 9686.

[2] H. Gao et al. *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3, 1888.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00966).

Кристалл двойного литий-магниевого молибдата, $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, — новый перспективный материал для поиска безнейтринного двойного бета-распада ядра ^{100}Mo

В. А. Трифонов,^a А. А. Павлюк,^a Ф. А. Даневич,^b В. Я. Дегода,^c А. Джулиани,^c
Л. Л. Дулгер,^c А. С. Золотарева,^d С. Марниерос,^c П. де Марсильяк,^c В. Новати,^c
К. Нонес,^d Э. Оливьери,^c Д. В. Пода^{b,c}

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

^bИЯИ НАН Украины, пр. Науки 47, Киев 03028

^cКиевский национальный университет, ул. Владимирская 64/13, Киев 01601

^cЦентр ядерной физики и материаловедения, Университет Париж-юг XI,
Университет Сакле, Орсе, Франция

^dКомиссариат по атомной и альтернативным видам энергии, Исследовательский
центр Сакле, Жиф-сюр-Иветт, Франция
trifonov-va@mail.ru

Поиск безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$) атомных ядер представляет большой интерес для физики ядра и элементарных частиц, поскольку он способен ответить на важные вопросы о природе и свойствах нейтрино [1]. Одним из наиболее перспективных для исследования $0\nu 2\beta$ -распада является ядро ^{100}Mo благодаря высокой энергии перехода $Q_{2\beta} = 3034$ кэВ, благоприятным оценкам вероятности распада, доступности и относительно невысокой стоимости обогащенного изотопа [2]. Кристаллы $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ могут быть использованы для исследований $0\nu 2\beta$ -распада благодаря хорошей оптической прозрачности, высокому содержанию молибдена, отсутствию элементов с высокой вероятностью активации под действием космического излучения. Однако из-за инконгруэнтного характера плавления, пригодные для исследований кристаллы $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ возможно получить только из раствора в расплаве ниже температуры плавления. Нами была изучена растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплаве Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, определены составы раствора-расплава и оптимальные параметры процесса выращивания однородных кристаллов в условиях низких градиентов температуры модифицированным методом Чохральского [3] (Рис. 1). Проведенные исследования люминесценции, сцинтилляционного и болометрического отклика при низких температурах подтвердили возможность применения кристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в качестве криогенных сцинтилляционных болометров (Рис. 2).

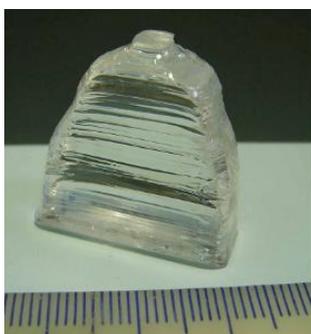


Рис. 1. Кристалл $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$

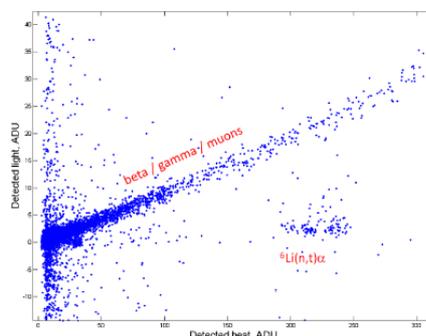


Рис. 2. Двумерное распределение сцинтилляционных и тепловых сигналов, полученное с кристаллом $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$

[1] J. D. Vergados, H. Ejiri, F. Simkovic, *Int. J. Mod. Phys. E*, **2016**, 25, 1630007.

[2] J. W. Beeman, F. A. Danevich, V. Ya. Degoda et al., *Physics Letters B*, **2012**, 710, 318.

[3] В. А. Трифонов, А. А. Павлюк, патент № 2487968, бюллетень изобретения № 20.

Синтез и исследование спектральных свойств новых сульфопроизводных фталоцианината кобальта

А. А. Филиппова, А. А. Чернова, С. А. Знойко, А. С. Вашурин

ИГХТУ, пр. Шереметевский 7, Иваново 153000
anna.filippova96@gmail.com

Синтез новых водорастворимых производных фталоцианина кобальта (Рис. 1) проводили путем сплавления темплатов и соответствующих фталонитрилов с последующим сульфированием. Структуры полученных соединений были охарактеризованы и подтверждены комплексом спектральных методов.

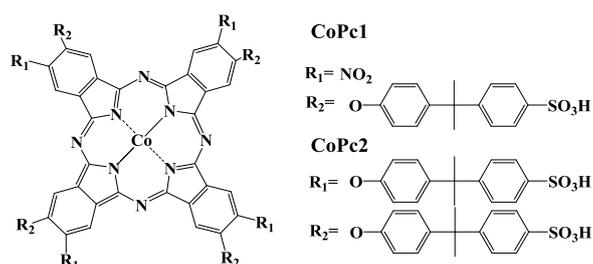


Рис. 1. Объекты исследования

Исследование концентрационной зависимости оптической плотности водно-щелочных растворов металлофталоцианинов показало прямолинейность зависимости закона Ламберта-Бугера-Бера, что говорит о присутствии в растворе хромофоров одного сорта при данной длине волны, макроциклы мономерны (Рис. 2).

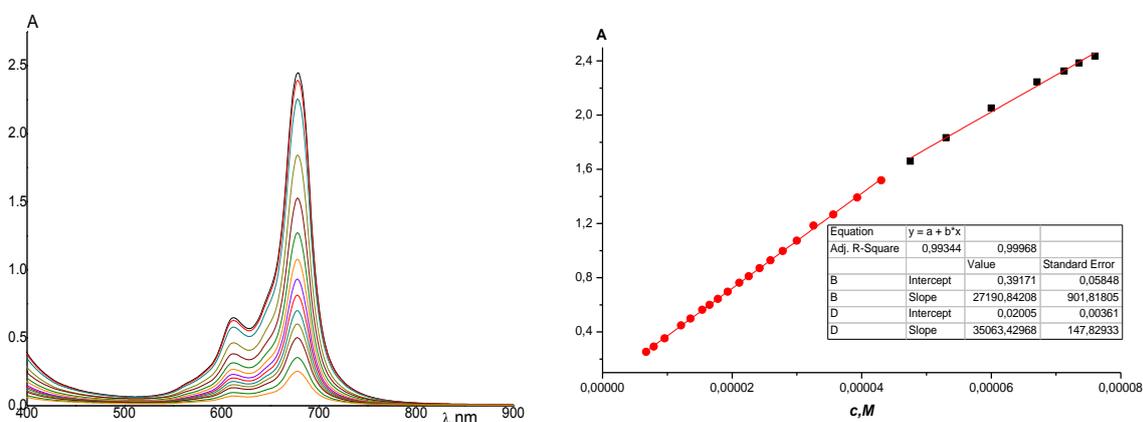


Рис. 2. Изменение ЭСП водно-щелочного раствора CoPc2 при разбавлении, $c_0 = 7.06 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹

Далее было проведено исследование процессов самоассоциации фталоцианина при добавлении в раствор апротонных растворителей. При добавлении к водным растворам CoPc1-2 ДМФА, ДМСО происходит гипсохромный сдвиг Q-полосы на несколько нанометров, что обусловлено конкурирующим действием растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-161.2017.3) и РФФИ (Бел_а 16-53-00100)

Оксо-комплексы ванадия, содержащие хиральные производные дигидрофенантролина и диазофлуорена

Я. С. Фоменко,^a А. Л. Гушин,^{a,c} А. В. Ткачев,^b Е. С. Васильев,^b П. А. Абрамов,^a
М. М. Сыроквашин,^a М. Н. Соколов^{a,c}

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

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

^cНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

fomenko@niic.nsc.ru

В координационной химии ванадия наиболее распространенным типом комплексов является оксо-комплексы, содержащие группировки $V^{IV}=O$ и $V^V=O$. Такие комплексы проявляют каталитические свойства в разнообразных превращениях: эпоксирирование олефинов, ароматизация альфа- и бета-ненасыщенных производных циклогексанона, окисление спиртов и др. Кроме того, они входят в состав таких ферментов, как ванадий-зависимых галогенпероксидаз и нитрогеназ. В химии оксо-комплексов ванадия важное место занимают комплексы с N-донорными диимидами (2,2'-бипиридин (bpy), 1,10-фенантролин (phen) и их производные). В частности, биядерные комплексы $[(VO)_2(L)_2(bta)(H_2O)_2]$ ($L = \text{bpy}, \text{phen}$) катализируют превращение фенола красного до бромфенола синего в присутствии H_2O_2 и Br^- , что имитирует реакции бромирования органических субстратов, катализируемых ванадий-зависимыми галогенпероксидазами. Среди моноядерных комплексов наиболее распространены дизамещенные комплексы общего вида $cis-[V^{IV}O(X)(L_{NN})_2]^+$, где $X=OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, F^-$, $L_{NN} = \text{bpy}, \text{phen}$ и замещенные аналоги. С другой стороны, оксо-комплексы, содержащие одну молекулу диимида, менее характерны.

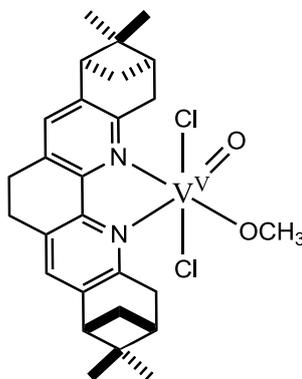


Рис. 1. Строение комплекса $[V^VO(L1)(OMe)Cl_2]$

В данной работе изучались реакции VCl_3 с хиральными производными дигидрофенантролина ((2R,4R,9R,11R)-3,3,10,10-тетраметил-1,2,3,4,6,7,9,10,11,12-гексагидро-2,4,9,11-диметанобензо[b,j][1,10]фенантролин) (**L1**) и диазафлуорена ((1R,3R,8R,10R)-2,2,9,9-тетраметил-2,3,4,7,8,9,10,12-октагидро-1H-1,3:8,10-диметаноциклопента[1,2-b:5,4-b']дихинолин) (**L2**) на воздухе в ацетонитриле, которые приводят к образованию смеси монозамещенных комплексов состава $[V^{III}(L1/L2)(CH_3CN)Cl_3]$ и $[V^{IV}O(L1/L2)(CH_3CN)Cl_2]$, охарактеризованных данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ^{51}V ЯМР и измерений магнитной восприимчивости. В случае **L1** с помощью перекристаллизации продукта из CH_2Cl_2 выделен комплекс $[V^{IV}O(L1)(H_2O)Cl_2]$ в чистом виде. Перекристаллизация из MeOH приводит к полному окислению ванадия с образованием комплекса $[V^VO(L1)(OMe)Cl_2]$ (Рис. 1). Строение комплекса установлено методом РСА и подтверждено с помощью 1H , ^{51}V ЯМР и ИК-спектроскопии. Полученные соединения могут представлять интерес для будущих исследований как катализаторы в стереоселективных синтезах.

Биомиметический синтез Sr-содержащего карбонатгидроксилапатита в белковой матрице желатина

Е. Е. Шаталина, О. А. Голованова, Р. Р. Измайлов

ФГБОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», пр. Мира 55а, Омск 644077
e.e.shatalina@chemomsu.ru

Гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – наиболее подходящий в плане биосовместимости материал для восстановления поврежденных зубов и костей, что объясняется кристаллохимическим подобием искусственного материала костному «минералу» позвоночных. Среди многих катионов, которые могут заменить кальций в структуре гидроксилапатита, стронций вызывает все больший интерес из-за роста данных о его положительном влиянии на формирование костей и предотвращение их резорбции [1], к тому же стронцийзамещенный фосфат кальция имеет потенциал для использования в ортопедической хирургии. Ранелат стронция (препарат Бивалос) – пероральный активный агент, состоящий из двух атомов стабильного стронция и органического остатка ранеловой кислоты. Исследование [2] показывает, что стронция ранелат значительно снижает риск переломов позвоночника и переломов бедра за счет того, что увеличивает образование костной ткани и уменьшает резорбцию.

Высокодисперсные фосфаты кальция часто применяют в виде гранул, которые можно использовать в хирургии для заживления костной ткани, для сращения альвеолярной кости, для коррекции аномальной окклюзии и в качестве средства для адресной доставки лекарств. Одним из методов приготовления таких гранул является метод эмульсий, при котором суспензия порошка гидроксилапатита в растворе желатина смешивается с растительным маслом. В работе использована методика синтеза Sr-замещенного карбонатгидроксилапатита (Sr-КГА) из синовиальной жидкости [3]. Далее разработана методика получения гранулированного Sr-КГА (Рис. 1).

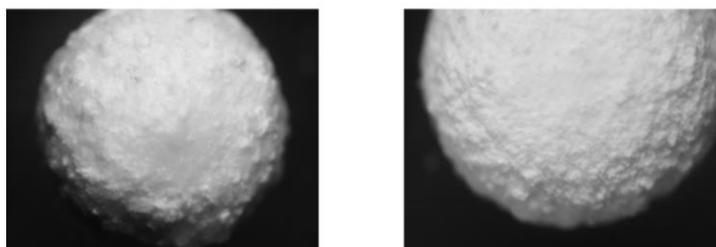


Рис. 1. Гранулированный Sr-содержащий карбонатгидроксилапатит при 4-х кратном увеличении микроскопа

С помощью физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия), дисперсности (ситовой анализ), оптической микроскопии, СЭМ, термической устойчивости и биоактивности (потенциометрический анализ) изучены характеристики полученных гранул.

[1] А. А. Егоров, М. Н. Дровосеков, А. М. Аронов, О.М. Рожнова, *Бюллетень Сибирской медицины*, **2014**, 13, №6, 41.

[2] Zoë Cole, Elaine Dennison, Cyrus Cooper, *Br Med Bull*, **2008**, 86 (1), 129.

[3] Патент №2580633, опубл. 13.01.2016 «Способ получения Sr-содержащего карбонатгидроксилапатита из модельного раствора синовиальной жидкости человека» Авторы: Измайлов Р.Р., Голованова О.А. (10.02.2015)

Плотность тонких пленок карбонитрида бора, полученных методом LPCVD

В. Р. Шаяпов, В. С. Суляева

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

В настоящее время актуальна проблема поиска новых твердых, износостойких, химически инертных пленок, предназначенных для применения в оборудовании, рассчитанном на работу в условиях высоких температур, механических нагрузок, агрессивных сред, окислительной атмосферы. Хорошо изучены и давно используются в этих целях соединения бора с углеродом и азотом: карбид B_4C и нитрид BN . Тонкопленочные материалы тройной системы бор-углерод-азот (B-C-N), называемые карбонитридами бора, начали исследоваться сравнительно недавно. Карбонитриды бора сочетают свойства карбида и нитрида бора, причем с помощью варьирования условий их синтеза можно менять элементный и фазовый состав покрытий в широких пределах. Важнейшей задачей в таких исследованиях является определение физико-химических свойств получаемых покрытий. В то же время, эта задача довольно сложна в силу малого количества исследуемого вещества и влияния подложки. Одним из трудно определяемых свойств для пленок является плотность. Настоящая работа направлена на определение плотности пленок карбонитрида бора, полученных методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD). В качестве исходного вещества применялся триэтиламинборан $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ – летучее борорганическое соединение, содержащее все необходимые для образования пленок B-C-N атомы. Получена серия образцов при разных температурах осаждения от 500 до 750 °С.

Плотность пленок B-C-N определялась методом спектроскопии поверхностных акустических волн (Surface Acoustic Wave Spectroscopy, SAWS). Поверхностные акустические волны – упругие волны, распространяющиеся вдоль поверхности твердого тела и затухающие при удалении от неё. Для случая распространения поверхностной звуковой волны в системе «пленка-подложка» характерна зависимость фазовой скорости звука от частоты (дисперсионная кривая). Данная зависимость в общем случае определяется упругими постоянными, плотностями пленки и подложки, а также толщиной пленки. В настоящей работе для измерения дисперсионных кривых применялась установка LAwave, в которой поверхностные акустические волны возбуждаются мощным импульсом азотного лазера и принимаются на противоположной стороне образца с помощью пьезоэлектрического датчика. Установка разработана в университете Фраунгофера (Германия). Определение плотности пленок осуществлялось путем решения обратной задачи на поиск минимума целевой функции, описывающей отклонение расчетных дисперсионных кривых от экспериментальных. Толщины пленок определялись методом эллипсометрии. В результате получено, что зависимость плотности пленок от температуры их синтеза имеет максимум при 650 °С, достигающий $2,1 \text{ г/см}^3$, при этом на границах интервала температур осаждения плотность пленок равна $1,85\text{-}1,9 \text{ г/см}^3$. Установленные закономерности интерпретированы на основе результатов изучения химического состава пленок с использованием набора современных физико-химических методов исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-7650.2016.8.

Новые способы получения полиоксометаллатов на основе вольфрама и ниобия

А. А. Шмакова

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.shmakova8@g.nsu.ru

Химия полиоксометаллатов (ПОМ) является быстро развивающейся областью координационной химии. Среди огромного количества замещенных ПОМ особый интерес представляют смешанные комплексы на основе ниобия и вольфрама благодаря своим интересным свойствам. Такие ПОМы обладают высокой стабильностью в кислой среде; соединения данного типа демонстрируют фотокаталитическую активность в отношении окислительного разложения воды, а также могут успешно использоваться в качестве катализаторов в гомогенном окислении органических субстратов (например, селективном окислении сложных алкенов). Кроме того, использование реакционной способности кислородных лигандов при атомах ниобия открывает перспективы в функционализации полиоксометаллатов.

Традиционные методы синтеза первых ПОМов, содержащих атомы вольфрама и ниобия, основаны на взаимодействиях пероксокомплексов ниобия, полученных по реакции аниона типа Линдквиста $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ и перекиси водорода с лакунарными полиоксовольфраматами.

В данной работе было показано, что использование в качестве прекурсора пероксокомплекса ниобия является невыгодным из-за особенностей данного соединения, а также найден новый источник ниобия — оксалатный комплекс ниобия. Использование данного прекурсора позволило получить ряд новых смешанных полиоксокомплексов ниобия и вольфрама.

Было показано, что при взаимодействии оксалата ниобия, вольфрамата натрия и фосфорной кислоты возможна самосборка анионов типа Кеггина состава $[\text{PW}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}]^{n-}$ ($x = 1-3$; $n = 4-6$), что подтверждено методом ^{31}P ЯМР, масс-спектрометрии, ЭА и т.д. [1] При взаимодействии лакунарных анионов типа $[\text{XW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ($X = \text{As}, \text{Sb}$) и оксалата ниобия был получен ряд комплексов, в структурах анионов которых два фрагмента $\{\text{XW}_9\text{O}_{33}\}$ связаны группировками $\{\text{NbO}\}^{3+}$ или $\{\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)\}^{3+}$. Полученные соединения были охарактеризованы методом РСА в виде калиевых и тетраметиламмонийных солей. При взаимодействии оксалата ниобия и более крупного аниона $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ был получен комплекс, который содержит анион $[\{\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{O}_4\}_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{36-}$, что было подтверждено методом ^{31}P ЯМР и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-13-00645).

[1] P.A. Abramov, A.A. Shmakova, M. Haouas, G. Fink, E. Cadot, M.N. Sokolov, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 256.

Синтез, строение и свойства {Cd(II)-Ln(III)} комплексов с анионами монокарбоновых кислот

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

ИОНХ РАН, Ленинский проспект 31, Москва 119071
shmelevma@yandex.ru

Карбоксилатные гетерометаллические {Cd(II)-Ln(III)} комплексы привлекают внимание исследователей вследствие проявления необычных фотолюминесцентных свойств. А сравнение химии комплексов путем направленного варьирования N-донорных лигандов и анионов монокарбоновых кислот позволяет выявить закономерности синтеза соединений с заданным строением, одновременно прослеживая изменение их свойств.

Так, при использовании в качестве карбоксилат-аниона 3,5-ди-трет-бутилбензоата (benz) нам удалось выделить трехъядерные {Cd(II)-Ln(III)} комплексы состава $[Cd_2Ln(benz)_7(EtOH)_x(H_2O)_{4-x}]$ (Ln = Eu (1), Tb, Dy, Sm, La). Введение в систему дополнительного N-донорного лиганда позволило получить серию соединений с монодентатными (L = пиридин, 2,4-лутидин, фенантридин), хелатирующими (L = 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин) и мостиковыми (L = пиразин, 4,4'-дипиридил) лигандами на основе трехъядерного фрагмента $\{Cd_2Ln(benz)_7\}$. Также было показано отличие строения {Cd(II)-Ln(III)} комплексов от ранее полученных {Zn(II)-Ln(III)} аналогов. Полученные соединения {Cd(II)-Ln(III)} (Ln = Eu, Tb) обладают фотолюминесцентной активностью.

При введении в реакцию солей 2-фуранкарбоновой кислоты (Hfur) происходит перестроение металлоостова и в присутствии 2,2'-бипиридила (bpy) был выделен тетраядерный комплекс состава $[Cd_2Eu_2(fur)_8(NO_3)_2(bpy)_2]$ (2).

В случае использования солей пентафторбензойной кислоты (fbenz), в аналогичных условиях, нам удалось выделить только гомометаллический комплекс Cd(II) состава $[Cd(fbenz)_2(bpy)(H_2O)]_n$, где пентафторбензоат-анион выступает в качестве мостика.

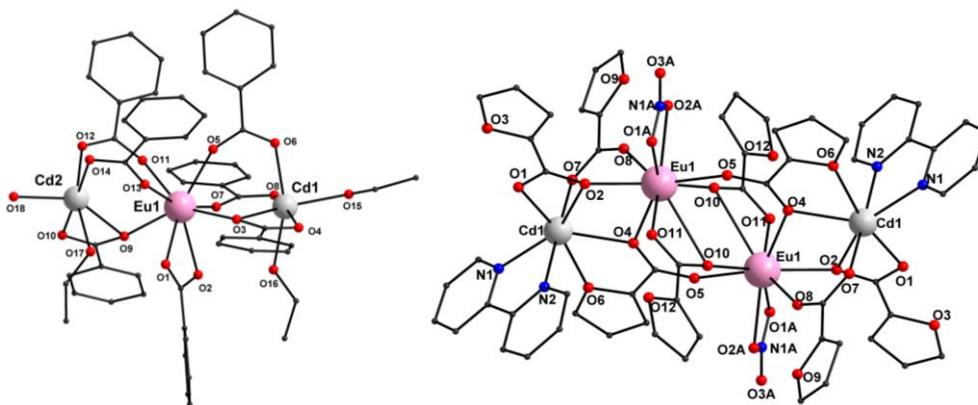


Рис. 1. Строение молекулы комплекса 1 (а) и 2 (б) (трет-бутильные заместители не показаны).

Полученные соединения были охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, CHN-анализа и PCA.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10537).

Синтез сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M=Pd, Pt, Mo$) как катализаторов процесса эффективной утилизации хлоруглеводородов

Ю. В. Шорсткая

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

Разработка методов утилизации токсичных хлорорганических отходов химических производств – одна из важных задач химической науки. Одним из возможных способов решения этой задачи является каталитическое разложение хлорзамещенных углеводородов на металлах подгруппы железа (Ni, Co, Fe) и их сплавах. Данный подход активно разрабатывается в последнее время в связи с тем, что при использовании этого метода образуется ценный материал – углеродные волокна (УВ), обладающие высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью.



В работе разработан удобный и воспроизводимый способ синтеза высокодисперсных сплавов в системах Ni-Pd, Ni-Pt и Ni-Mo и испытаны их каталитические свойства в модельной реакции разложения 1,2-дихлорэтана.

Способ основан на водородном восстановлении специально синтезированных многокомпонентных соединений-предшественников. Получены серии образцов $Ni_{1-x}M_x$, где $M = Pd, Pt, Mo$, с варьированием содержания металла M в пределах 1-10 вес.%. Методом рентгенофазового анализа подтверждено успешное формирование однофазных сплавов во всех полученных образцах (Рис. 1а). Наблюдаемый сдвиг рефлексов (331) указывает на увеличении параметра кристаллической решетки сформировавшихся твердых растворов при увеличении доли металла M . Приготовленные катализаторы обладают пористой структурой, сформированной из связанных перемычками фрагментов диаметром 0.5-1 мкм. Пористая структура сплава позволяет значительно снизить индукционный период при активации катализатора.

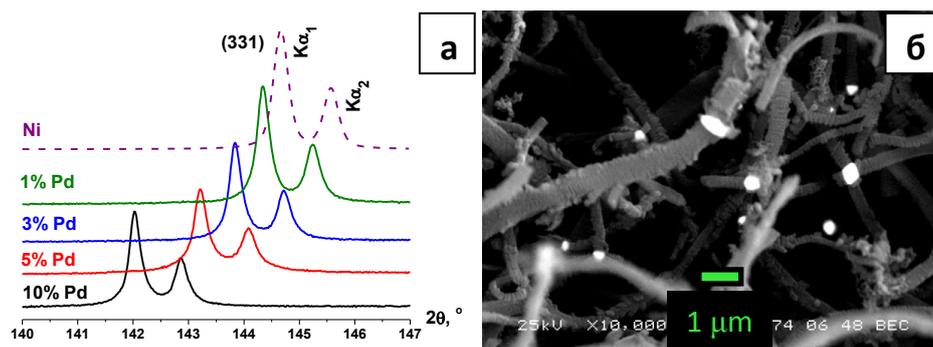


Рис. 1. (а) – Дифрактограммы рефлекса (331) образцов $Ni_{1-x}Pd_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1$); (б) – микрофотография ПЭМ углеродного волокна, полученного при разложении 1,2-дихлорэтана на $Ni_{0.97}Pd_{0.03}$, и частиц самого диспергированного катализатора

Изучена каталитическая активность полученных образцов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением углеродных волокон. По результатам исследований построены зависимости выхода УВ от состава катализаторов. Образующийся в изучаемом процессе углеродный материал характеризуется высокой степенью морфологической однородности (Рис. 1б). Выход углеродного материала в случае исследованных сплавов выше, чем при использовании в качестве катализатора чистого Ni.

Автор благодарит научных руководителей д.х.н. Ю.В. Шубина и к.х.н. П.Е. Плюснина.

Потенциометрическое определение иридия 3+ и 4+ в товарном реактиве IrCl₄ КЗЦМ

Кай Юань Ян

⁶НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090
kai_yuan@ngs.ru

Определение комплексных форм иридия в степенях окисления 3+ и 4+ является достаточно сложной задачей. Как отмечают исследователи «легкость, с которой иногда происходит переход Ir(3+) - Ir(4+) может вызвать досаду у химиков синтетиков». В настоящей работе были предприняты попытки определить соотношение 3+/4+ в IrCl₄•1,66H₂O (товарный реактив КЗЦМ). Исследования образца проводили методами: потенциометрического титрования, термогравиметрического анализа и спектрофотометрии.

Основным и надежным аналитическим методом определения соотношения 3+/4+ в водных растворах хлорокомплексов иридия зарекомендовала себя фотоэлектронная спектроскопия [1]. Исследование образца проводили спектрофотометрией с использованием как хлорокомплексных, так и бромкомплексных форм, при этом были впервые определены коэффициенты экстинкции (ε) для максимумов поглощения водных растворов [IrBr₆]²⁻. Исследование соотношения Ir(III) - Ir(IV) и установление химического состава товарного реактива «хлорид иридия (IV)» КЗЦМ.

Пробоподготовка осуществлялась по нижеследующей методике. Навеску IrCl₄•1,66H₂O растворяли в концентрированной HCl в атмосфере гелия, после чего переносили раствор в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки обезгаженной водой. Концентрацию C(Ir⁴⁺) = 0,0130 ± 0,0002 моль/л устанавливали титрованием раствором соли Мора (C = 0,05 Н). Концентрацию C(Ir³⁺) = 0,029 ± 0,003 моль/л устанавливали титрованием стандартным раствором KMnO₄ (C = 0,100 Н). Точки эквивалентности определяли по дифференциальным кривым титрования. Погрешности определены статистическим анализом. Данные потенциометрического титрования подтверждены фотоэлектронной спектроскопией по полосам характерным для [IrCl₆]²⁻: C(Ir⁴⁺) = 0,0103 моль/л. Концентрация C(Ir³⁺) = 0,0236 моль/л определена по разности между концентрациями Ir(IV) в исследуемом растворе и специально окисленном азотной кислотой.

Содержание воды и иридия устанавливали методом ТГА, проведенного в атмосферах гелия и водорода: ω(H₂O) = 18,90 %; ω(Ir) = 49,35 %.

По результатам анализа предложена химическая формула для исследуемого образца: 2IrCl₃•IrCl₄•9H₂O.

[1] Аналитическая химия металлов платиновой группы под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванов /Москва: Комкнига, 2005 – 592 С

Химически-модифицированные слоистые гидроксиды редкоземельных элементов

А. Д. Япрынцев,^а П. А. Трибунская,^б А. Е. Баранчиков,^а В. К. Иванов^а

^аИОНХ РАН, Ленинский проспект 31, Москва 119991

^бФНМ МГУ, Ленинские Горы 1, Москва 119991

yaprynsev@mail.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (оптических, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и находящихся в их межслоевом пространстве анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений.

Цель данной работы – установление закономерностей формирования слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu-Tb) и их производных, содержащих в межслоевом пространстве анионы различных классов: органические анионы (алифатические и ароматические карбоксилаты и сульфонаты) и неорганические анионы (хлорид, нитрат, *клозо*-додекоборат анионы). Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ использовали, в том числе, методы гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработок. Анализ состава, структуры и морфологии полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), рентгено-спектрального микроанализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии КР, термического и химического анализа.

Показано, что использование метода гомогенного осаждения в условиях гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки позволяет в одну стадию получить слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие хлорид-, нитрат-, *клозо*-додекаборат-, терефталат-анионы, а также анионы сульфоамино- и аминокислот. Анионообменные реакции с участием слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ позволяют получать слоистые гидроксиды РЗЭ с увеличенным межслоевым расстоянием (в 2–4 раза), содержащие анионы алифатических кислот (лаурет- и лаурилсульфат-, олеат-, стеарат-, алкилсульфонат-анионы). Взаимодействие слоистого гидроксида иттрия с пероксидом водорода (как в жидкой, так и в газовой фазе) приводит к формированию достаточно устойчивого пероксопроизводного, содержащего 6.7% активного кислорода, который присутствует в составе этого соединения в виде гидропероксидных (HO_2^-) и пероксидных (O_2^{2-}) групп.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Фазовые превращения и морфология частиц одноядерного комплекса железа(II), обладающего спиновым переходом

К. А. Виноградова,^а И. В. Корольков,^а Е. Б. Николаенкова,^б В. П. Кривопапов,^б
М. Б. Бушуев^а

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

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

kiossar@mail.ru

Комплексы Fe(II) с N-лигандами способны демонстрировать спиновый переход между низкоспиновым состоянием ($S = 0$, low spin, LS) и высокоспиновым состоянием ($S = 2$, high spin, HS). Комплексы, обладающие спиновым переходом с гистерезисом наиболее перспективны для возможных практических приложений. Характер спинового перехода обычно сильно зависит от морфологии и размеров частиц комплексов, поэтому необходимо исследовать влияние этих факторов на переход.

Комплекс $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) ($L = 4$ -(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиримидин) может быть получен в виде нескольких полиморфных/сольватоморфных модификаций. Реакция $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с L в EtOH приводит к получению сольватоморфа $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) в виде игольчатых кристаллов. Эти кристаллы постепенно растворяются и образуется новая фаза, $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (крупные призматические кристаллы). На воздухе фаза $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет молекулы EtOH и трансформируется в новую фазу, β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Термическое циклирование этих фаз в запаянных ампулах приводит к получению фазы $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$ (1^{ALS}), демонстрирующей спиновый переход с гистерезисом шириной до 155 К [1]. Ширина петли гистерезиса практически не зависит от морфологии образца и размеров частиц (Рис. 1). Фаза $1^{\text{ELS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ может быть получена после выдерживания фазы β - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в парах EtOH и последующего термического циклирования в ампуле. Этот сольватоморф проявляет спиновый переход с гистерезисом шириной 10 – 15 К. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ PEG-400 и Triton на фазовый состав и морфологию частиц комплекса. Реакцию $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и L проводили в EtOH в присутствии PEG-400 или Triton. Обнаружено, что реакция, проводимая в присутствии PEG-400, приводит к получению кристаллов фазы $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ размерами до 10 мкм (Рис. 1), тогда как реакция, проводимая в присутствии Triton, позволяет получить смесь $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $1^{\text{ELS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (основная фаза, пластинки толщиной около 100 нм) (Рис. 1). Необходимо отметить, что в отсутствие поверхностно-активных веществ фаза $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется только после длительной кристаллизации, а фаза $1^{\text{ELS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ только после термического циклирования в ампулах.

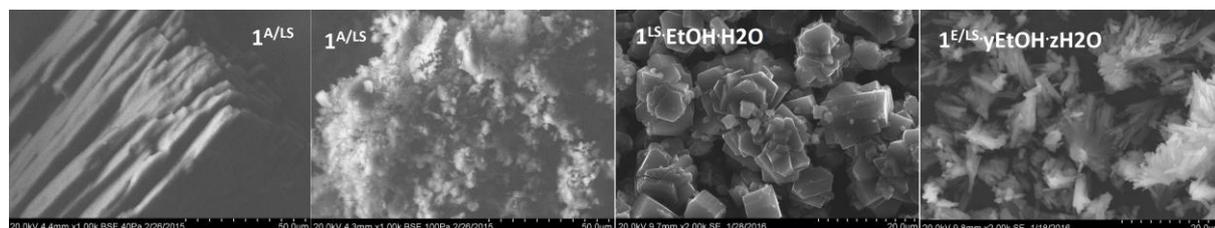


Рис. 1. Морфология частиц 1^{ALS} , $1^{\text{LS}} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $1^{\text{ELS}} \cdot y\text{EtOH} \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-05374 а).

[1] М. В. Bushuev, D. P. Pishchur, V. A. Logvinenko, Y. V. Gatilov, I. V. Korolkov, I. K. Shundrina, E. B. Nikolaenkova, V. P. Krivopalov, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 107.

Адсорбция аминокислот на поверхности гидроксилапатита при варьировании pH раствора

К. К. Головченко, Е. С. Чиканова, О. А. Голованова

ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55-а, Омск 644077

Apulong@gmail.com

Взаимодействие органической и минеральной составляющих имеет важное значение в процессах биогенной кристаллизации, как формирование костного матрикса млекопитающих, а также зарождение и рост патогенных образований.

Из числа биосовместимых низкотемпературных ФК наибольший интерес представляют гидроксилапатит (ГА) и дикальциевый фосфат дигидрат (ДКФД) [1]. ГА играет важнейшую роль во многих физиологических процессах, происходящих в организме человека [2]. Целью данной работы является изучение влияния pH раствора на процесс адсорбции аминокислот на гидроксилапатите.

Для изучения процесса адсорбции использовали методы РФА, ИК-спектроскопии, микроскопии, фотометрического определения аминокислот. Процессы адсорбции были изучены на глицине, аланине, аргинине и глутаминовой кислоте.

Работа представлена на примере адсорбции глицина на гидроксилапатите. В результате проведения адсорбционного эксперимента были получены изотермы адсорбции глицина на гидроксилапатите (Рис. 1).

Далее была осуществлена обработка данных по моделям Лэнгмюра и Фрейндлиха.

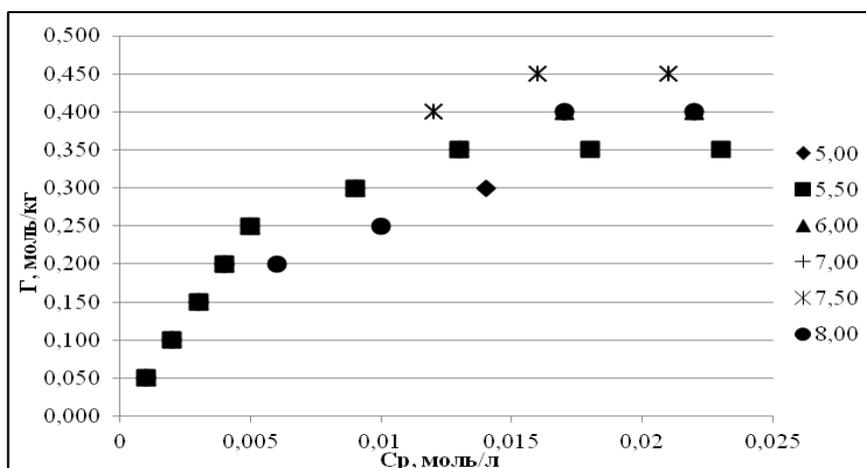


Рис. 1. Изотермы адсорбции глицина на гидроксилапатите

Выводы:

1. Исследована адсорбция аминокислот на гидроксилапатите и показано, что максимальная адсорбция для глицина происходит при $pH = 7,50 \pm 0,05$, аргинина при $pH = 5,00-6,00 \pm 0,05$, глутаминовой кислоты при $pH = 5,00 \pm 0,05$, а для аланина при $pH = 6,00 \pm 0,05$.

2. Установлено, что адсорбция аминокислот описывается моделью Лэнгмюра.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект мол_а 16-33-00684).

[1] Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека / О.А. Голованова // Омск: Изд-во ОмГУ, 2006, 400.

[2] Bohner M., *Injury*. 2000, 31, Suppl 4, 37.

Влияние условий получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

И. И. Гущина,^a В. А. Морозов,^b Д. В. Дейнеко,^b Д. А. Спасский^b

^aФакультет наук о материалах,

^bХимический факультет,

^bНаучно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
Ленинские Горы 1, Москва 119991

Iriska.gu@gmail.com

В настоящее время особое внимание исследователей уделяется люминесцентным материалам, которые могут быть использованы в качестве красных люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)).

Шеелитоподобные (CaWO_4) соединения, содержащие катионы Eu^{3+} , рассматриваются как перспективные красные люминофору для трехцветных WLED (RGB матрица). Исследование люминесцентных свойств твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.35$) со структурой триклинной модификации $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ показало, что максимум красной люминесценции (~615 нм) наблюдается для состава $x=0.25$ [1].

Целью работы было изучение влияния условий получения и концентрации Eu^{3+} на структуру и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Твердые растворы $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) получены методом твердофазного синтеза при температуре 650 °С в течение 20 часов из K_2CO_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 и Eu_2O_3 , смешанных в стехиометрическом соотношении. Методом рентгеновской дифракции показана изоструктурность полученных твердых растворов с триклинной модификацией $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$. Изучение люминесцентных свойств выявило влияние концентрации Eu^{3+} в $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ на максимум люминесценции в красной области видимого света. При дальнейшем прокаливании серии твёрдых растворов при температуре 800 °С в течение 20 часов было получено, что составы $0.1 \leq x \leq 0.7$ не изменили своей триклинной модификации, в то время как составы $0.8 \leq x \leq 0.9$ представляют собой смесь триклинной α - и моноклинной β -модификаций. При увеличении температуры отжига до 900 °С происходит переход в орторомбическую γ -фазу при $x=0$, а также образование β -фазы для твёрдых растворов состава $0.8 \leq x \leq 1$.

Кинетика затухания люминесценции, снятая с серии образцов, показала, что время жизни люминесценции практически не изменяется при значениях $x = 0.1 - 0.5$ и равно 590 мкс, после чего происходит резкое уменьшение времени жизни вследствие концентрационного тушения, достигая минимума при $x = 1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-07741 и 16-33-00197) и Гранта Президента РФ (№ МК-7926.2016.5)

[1] L. Yi, L. Zhou, Z. Wang, J. Sun, F. Gong, W. Wana, W. Wang, *Current Appl. Phys.* **2010**, *10*, 208.

Исследование соединений молибдена методами высокоэнергетической спектроскопии

С. А. Далматова,^{a,b} А. Д. Федоренко,^a А. Ю. Леднева^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

dalmatova.s@yandex.ru

Дисульфид молибдена (Рис. 1) является графитоподобной слоистой структурой и в последнее время в связи со своими электронными свойствами может найти широкое применение в фотокатализе, в качестве катодного материала солнечных батареек, в оптоэлектронных сенсорах. Модифицируя MoS_2 с помощью допирующих примесей можно получить вещество с разнообразными электронными свойствами.

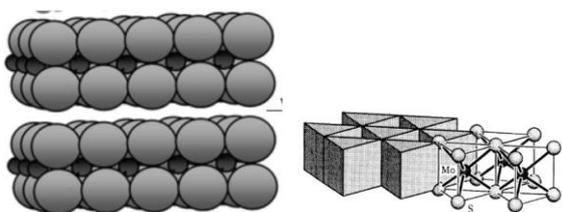


Рис. 1. Структура дисульфида молибдена 2H-MoS_2 [0].

В настоящей работе исследовались дисульфиды молибдена, допированные атомами рения (электронно-избыточный по сравнению атомами с молибдена) или ниобия (электронно-дефицитный по сравнению с атомами молибдена) [1]. При низких концентрациях атомов рения сопротивление образца уменьшается, что связано с образованием примесных уровней вблизи зоны проводимости (ЗП)

и переходом электронов атомов рения в ЗП. Однако при увеличении концентрации атомов рения в образце более 10% сопротивление образца увеличивается, что может быть связано с образованием кластеров рения. В результате происходит образование ковалентной связи Re-Re, что приводит к уменьшению числа электронов в ЗП. Рентгенофазовый анализ (РФА) показывает, что представленные образцы содержат только фазу 2H-MoS_2 . Точность метода РФА не позволяет обнаружить фазы, содержание которых менее 5% в образце. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), использованный в настоящей работе, чувствителен к электронному состоянию атома, которое определяется химическим окружением этого атома. Следовательно, при образовании дополнительных фаз в образце в РФЭС спектрах будут проявляться дополнительные компоненты, которые по энергиям связи можно отнести к определенной фазе. Таким образом, метод РФЭС может дать информацию о том, действительно ли примесные атомы (Re, Nb) замещают атомы Mo в решетке 2H-MoS_2 при малых концентрациях допанта, а при больших концентрациях атомов рения происходит формирование рениевых кластеров с образованием ковалентных связей Re-Re.

Для решения данной задачи были получены РФЭС $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Mo}3d$, $\text{S}2p$, $\text{Re}4f$, $\text{Nb}3d$ спектры чистого и допированного рением и ниобием дисульфида молибдена со стехиометрическими соотношениями $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) и $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ ($x=0.05, 0.1$). Из анализа РФЭС $\text{Re}4f_{7/2}$ спектров образца $\text{Mo}_{0.85}\text{Re}_{0.15}\text{S}_2$ видно, что появляется дополнительная высокоэнергетическая компонента, которая может соответствовать образованию дополнительной фазы или связей Re-Re.

Автор выражает благодарности научному руководителю д.ф.-м.н. Л. Н. Мазалову за помощь в работе и объяснении результатов и И.П. Асанову за проведение РФЭС-исследований.

[1] V.E. Fedorov, N.G. Naumov et al. Tuning Electronic Properties of Molybdenum Disulfide by a Substitution in Metal Sublattice// MIPRO 2013, May 20-24, 2013, Opatija, Croatia. – p.11

Синтез аэрогелей SiO₂ в до- и сверхкритических условиях

Х. Э. Ёров^а, А. Е. Баранчиков^б, С. А. Лермонтов^в, Г. П. Копица^г, В. К. Иванов^{а,б}

^аФакультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

^вИнститут физиологически активных веществ РАН, Черноголовка

^гПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

khursandy@gmail.com

Аэрогели (АГ) представляют собой класс уникальных материалов, характеризующихся низкой плотностью, а также высокой удельной поверхностью и пористостью, что обеспечивает широкие возможности их практического применения в качестве сорбентов, носителей катализаторов, фотокатализаторов, сенсоров, компонентов электрохимических систем, тепло- и звукоизоляторов и т.п. Традиционно для получения АГ используют сверхкритическую сушку, что позволяет практически полностью избежать появления границ раздела «жидкость–твердое тело» и значительных механических напряжений в геле. В литературе имеются некоторые данные о влиянии условий сверхкритического удаления различных растворителей на физико-химические свойства получаемых АГ, однако анализ влияния температуры сушки гелей при температурах вблизи критической до настоящего времени не проводили.

Целью настоящей работы явилось выявление особенностей физико-химических характеристик аэрогелей SiO₂, получаемых в ходе сушки при температурах как выше, так и ниже критических значений для различных растворителей (этанола, $t_{кр} = 243^\circ\text{C}$ и гексафторизопропанола, $t_{кр} = 182^\circ\text{C}$).

Синтез лиогелей SiO₂ проводили золь-гель методом путем гидролиза ТЭОС в этаноле. В качестве катализатора гидролиза и конденсации использовали HF. После формирования гели выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, и промывали этанолом (или гексафторизопропанолом) 1 раз в сутки на протяжении 5 сут. Удаление растворителя проводили при температурах 210, 240 или 260°C в случае использования этанола, либо 160, 190 или 220°C в случае использования гексафторизопропанола. Полученные материалы были проанализированы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового и термического анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов.

Установлено, что изменение температуры удаления растворителя при получении АГ на основе SiO₂ на 20–30°C относительно критической температуры растворителя (этанола и гексафторизопропанола) не оказывает существенного влияния на величину их удельной площади поверхности. Удаление этанола из гелей SiO₂ при температуре на 30°C меньше критической приводит к получению АГ, характеризующихся удельной площадью поверхности, на ~20% большей, чем при сверхкритической сушке. Тип используемого растворителя, а также температура его удаления оказывает заметное влияние на размер и тип агрегации первичных кластеров SiO₂ и размер их агрегатов. Параметры структуры АГ SiO₂, по-видимому, определяются характером зависимостей растворимости диоксида кремния в спиртах, а также поверхностного натяжения спиртов от температуры в околоскритической области.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант 14-13-01150).

Экспериментальное исследование процессов кристаллизации $K_2Ba(NO_3)_4$ из раствора в расплаве

К. Е. Зарубина,^{а,б} Л. И. Исаенко^{а,б}

^аИГМ СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ksenia_zarubina@mail.ru

Нецентросимметричные кристаллы нитратов, карбонатов и боратов представляют большой интерес для оптоэлектроники, поскольку прозрачны в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и обладают комплексом нелинейно-оптических, пьезоэлектрических и электрооптических свойств. Системные исследования процессов кристаллизации $K_2Ba(NO_3)_4$ из многокомпонентных растворов и расплавов необходимы как для выяснения принципов образования совершенных кристаллов, так и для получения нелинейных материалов. Однако до сих пор попытки выращивания совершенных кристаллов данного соединения из водных растворов не дали нужных результатов.

Целью работы является исследование процессов кристаллизации двойного соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ используя растворитель $LiNO_3$ - $CsNO_3$ - KNO_3 .

В ходе проведенных исследований было выяснено, что $K_2Ba(NO_3)_4$ при 197 °С разлагается на $Ba(NO_3)_2$ и KNO_3 , процесс не обратимый. Задачей исследования было снизить температуру плавления $K_2Ba(NO_3)_4$. Для этого был подобран растворитель по диаграмме [1]. Нам удалось снизить температуру плавления $K_2Ba(NO_3)_4$ до 180 °С.

В ходе исследования использовали расплав состава $LiNO_3$ - $CsNO_3$ - KNO_3 с температурой эвтектик 115 °С и 97 °С, и перетектикой 112 °С. При выращивании кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ состав расплава соответствовал эвтектике 115 °С ($LiNO_3$ – 31 мол.%, $CsNO_3$ – 33 мол.%, KNO_3 – 36 мол.%) [1]. В расплав постепенно добавляли предварительно синтезированный порошок $K_2Ba(NO_3)_4$ для экспериментального определения необходимой концентрации двойного соединения в расплаве. В ходе эксперимента в расплав помещали десять затравок кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ весом 0,5 гр. Первые пять затравок растворились, на последующих - происходил медленный рост кристаллов в диапазоне температур 120 - 140 °С. Через два месяца роста на поверхности расплава были получены прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$, а на дне ротового стакана образовалась смесь кристаллов разного состава.

С помощью КР – спектроскопии и рентгенофазового анализа был определен состав кристаллов: $K_2Ba(NO_3)_4$, $Ba(NO_3)_2$ и $(K,Cs)NO_3$. На кристаллах двойного соединения была зафиксирована генерация второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1064 нм, сравнимая с кристаллами LBO. Интенсивность этой генерации гармоники оказалась выше, чем в кристаллах $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенных из водных растворов.

Сравнивая кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ полученных разными методами было выяснено, что эти два спектра оказались почти идентичны, исключая только небольшое отличие в области 300 нм.

В дальнейшем планируется продолжение исследования свойств $K_2Ba(NO_3)_4$ и методов роста из расплавов для улучшения его оптических характеристик.

Авторы благодарят канд. ф.-м. наук, снс. ИФ СО РАН Молокеева М.С. и канд. геол.-минерал. наук, снс ИГМ СО РАН Горяйнова С.В.

[1] Диогенов Г.Г. - Физико-химическое изучение взаимодействия солей в системах различной сложности в расплавах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. х. н. / Иркутск, 1994. 52 с.

Супрамолекулярная химия комплексов висмута с кукурбитурилом

Е.А. Коваленко

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Полиядерные галогениды висмута обладают рядом физико-химических свойств, которые привлекают внимание исследователей материаловедов.

В данной работе мы сообщаем о супрамолекулярном подходе к выделению солей биядерных комплексов галогенидов висмута с использованием органического макроциклического кавитанда кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]). Комплексы с общими формулами $(\text{H}_3\text{O}^+)_4[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}] \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$ (**1**) и $(\text{H}_3\text{O}^+)_3[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}] \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), получены при нагревании (100 °С) кислых растворов смеси хлорида висмута с CB[*n*] в присутствии оснований: пиридина или гидроксида натрия, соответственно. Строение комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Анионы $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ и молекулы кукурбитурилы в кристалле соединения (**1**) упаковываются таким образом, что в структуре образуются каналы с радиусом 5 Å (Рис. 1), что делает данное соединения перспективным с точки зрения сорбции различных газов.

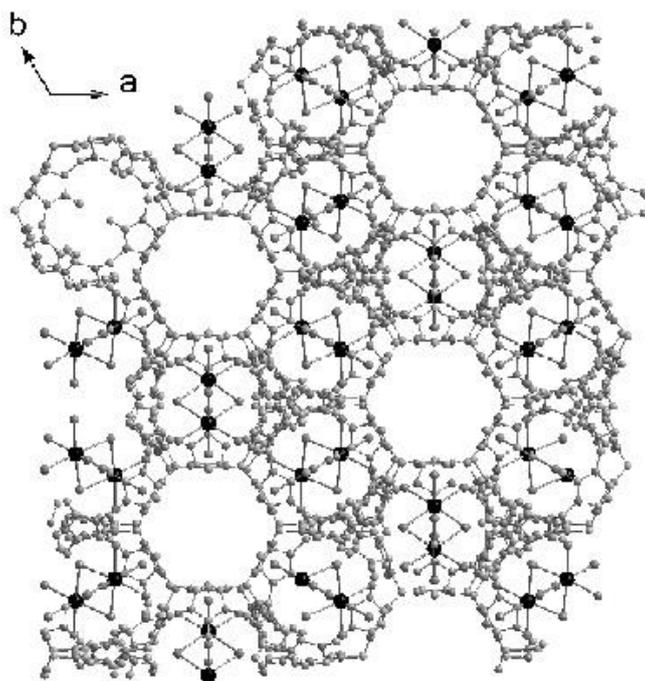


Рис. 1. Упаковка в соединении **1**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 17-03-00174 и Президента РФ НШ-7178.2016.3.

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ НА МОРФОЛОГИЮ ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ БАЛЛОНОВ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК

А.С. Кочеткова, Е.А. Соснов, О.И. Лепешова, А.А. Малков, А.А. Малыгин

СПбГТИ(ТУ), Московский пр. 26, Санкт-Петербург 190013
annywka_08@list.ru

Решение проблемы повышения электрической прочности высоковольтных электровакуумных приборов является весьма актуальной задачей. Исследование процесса инициирования электрического пробоя в рентгеновских трубках (РТ) выявило появление паразитной вторичной автоэлектронной эмиссии, снижающей прочность стеклянного корпуса. Одной из причин указанного является накопление статического заряда на дефектах внутренней поверхности стеклянной оболочки РТ. Для сглаживания рельефа и "залечивания" поверхностных микродефектов стеклянных оболочек можно использовать синтез оксидных нанопокровтий по технологии молекулярного наслаивания (МН) [1, 2].

В настоящем сообщении с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) рассмотрено влияние технологических и эксплуатационных условий на изменение состояния титаноксидных нанопокровтий на стеклянных баллонах РТ.

Исследования осуществляли на образцах боросиликатного стекла, вырезанных из цилиндрической части баллонов РТ, с нанесенным по методу МН титаноксидным покрытием: непосредственно после синтеза, после термотренировки в вакууме при 480°C и после тестовой эксплуатации промышленных РТ. Толщину покрытия регулировали количеством циклов обработки реагентами (100, 200 и 300 циклов).

Морфологию поверхности образцов исследовали на зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) методами АСМ в полуконтактном режиме (tapping mode).

По данным АСМ для всех образцов характерно формирование в результате МН на поверхности стеклянной оболочки равномерного плотного титаноксидного покрытия, состоящего из частиц округлой формы диаметром 15 – 20 нм. Термообработка модифицированных стекол при 480°C в вакууме приводит к увеличению латерального размера частиц TiO_x в 1,5 – 2 раза, что, по всей видимости, вызвано частичной рекристаллизацией титаноксидных структур.

Установлено, что изменение морфологии поверхности модифицированного стекла под воздействием рентгеновского излучения зависит от толщины титаноксидного покрытия. Покрытие, сформированное в результате 100 циклов обработки матрицы по методу МН, подвергается полной рекристаллизации с образованием отдельно лежащих полусферических частиц диаметром 30 – 45 нм. У образцов с покрытием, нанесенным в результате 200 циклов МН, наблюдается частичная деструкция титаноксидного слоя с формированием хаотично расположенных на поверхности подложки частиц. У покрытия, синтезированного в результате проведения 300 циклов МН, наблюдается появление текстуры, что практически не влияет на однородность и сплошность титаноксидного слоя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 16.1798.2017/ПЧ) и РФФИ (грант 16-03-00214)

[1] Е.А.Соснов, В.П.Дорофеев, А.А.Малков, А.А.Малыгин, Н.А.Куликов, Г.Л.Брусиловский, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **2006**, № 9, 44.

[2] А.А. Малков, Е.А. Соснов, А.А. Малыгин, Н.А. Куликов, Г.Л. Брусиловский, Е.Г. Калиникос, *Физика и химия стекла*, **2006**, 32 (1), 70.

Фотофизические процессы для комплексов Eu^{3+} с хиральным лигандом, содержащим фрагменты 1,10-фенантролина и (-)-ментола

А. С. Купряков,^a В. Ф. Плюснин,^{a,б} Ю. А. Брылева,^{б,в} С. В. Ларионов^{б,в}

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

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

^вНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a-kupryakov@mail.ru

Люминесцирующие соединения европия перспективны в качестве материалов для OLED и биосенсоров [1,2]. Большой интерес вызывают комплексы иона Eu^{3+} с хиральными лигандами, которые проявляют поляризованную люминесценцию. В данной работе определены фотофизические процессы для комплексов Eu^{3+} с хиральным лигандом, содержащим фрагменты 1,10-фенантролина и (-)-ментола (строение лиганда PhenM показано на Рис. 1).

В твердом состоянии комплекс $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ демонстрирует яркую красную люминесценцию с квантовым выходом равным 0.87. Кинетика люминесценции на длине волны 615 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) имеет начальный участок разгорания со временем 1.2 мкс с последующим неэкспоненциальным спадом с временами трех экспонент: 51 мкс (0.5%), 10.3 мкс (10.3%) и 1750 мкс (89.2%). Передний фронт появления красной люминесценции (1.2 мкс) связан с переносом энергии с триплетного уровня лиганда на ион Eu^{3+} . Таким образом хиральный лиганд PhenM может эффективно работать в качестве антенны, как и незамещенный фенантролин.

В ацетонитриле комплекс $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ диссоциирует, и в растворе существуют одновременно три частицы: свободный лиганд PhenM и комплексы с одним ($\text{EuPhenM}(\text{NO}_3)_3$) и двумя ($\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$) лигандами в координационной сфере. Все три частицы имеют неперекрывающиеся спектры люминесценции (Рис. 1). Лиганд PhenM люминесцирует (370 нм) в свободном состоянии со временем 2.5 нс, а в комплексе $\text{EuPhenM}(\text{NO}_3)_3$ это время (485 нм) возрастает до 38 нс. Комплекс $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в растворе демонстрирует стандартную красную люминесценцию. В докладе будут представлены фотофизические параметры для всех трех частиц.

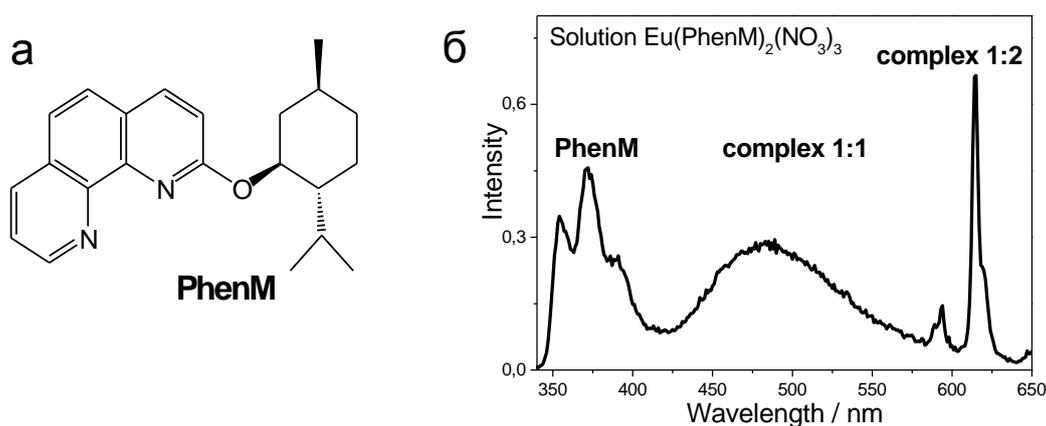


Рис. 1. Структура PhenM (а) и спектр люминесценции при растворении комплекса $\text{Eu}(\text{PhenM})_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-00252).

[1] J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai, K. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65, 2124.

[2] Д. Д. Жердева, А. П. Савицкий, *Успехи биологической химии*, **2012**, 52, 315.

Синтез, активность, энергетическое состояние поверхности палладиевого катализатора на кремнеземе, модифицированном аминогруппами

А. Р. Латыпова, А. А. Гончаренко

ФГБОУ ВО ИГХТУ, пр. Шереметевский 7, Иваново 153000

LatAdel@yandex.ru

Несомненно, задача получения новых эффективных катализаторов остается для промышленности практически значимой. Особенно это актуально для промышленности тонкого органического синтеза, использующей стадии жидкофазной гидрогенизации.

Цель работы – изучение влияния природы носителя на активность и устойчивость работы катализаторов в условиях гидрогенизации 4-нитроанилина (НА) в водных растворах 2-пропанола. В качестве катализаторов были использованы 5% Pd/SiO₂-NH₂ и 10% Pd/C. Палладиевый катализатор, нанесенный на кремнезем, дополнительно модифицированный NH₂-группами, получали методом осаждения. Изучение кинетики гидрогенизации НА проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и температуре 303 К. Условия проведения эксперимента исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Контроль за ходом гидрогенизации осуществляли волюмометрическим методом. Наблюдаемые скорости реакции рассчитывали по зависимостям «количество поглощенного H₂ – время». Обработка кинетических кривых показала, что во всех случаях сохранялся нулевой порядок по восстановителю. Оценку устойчивости катализатора к окислению проводили по изменению кинетики при циклической работе катализаторов – рисунок 1.

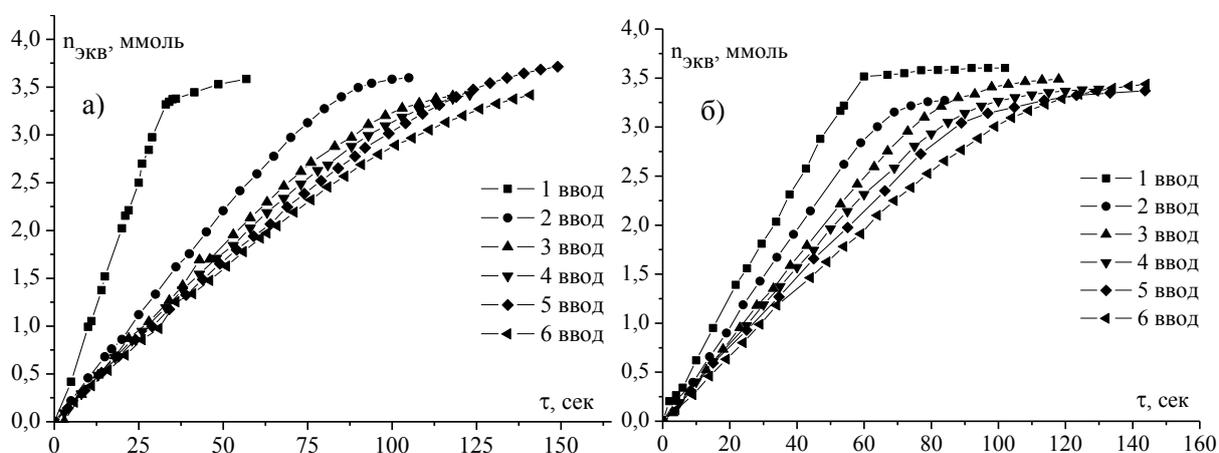


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения водорода при гидрогенизации 4-нитроанилина на а) 4,5 % Pd/SiO₂-NH₂ и б) 10 % Pd/C в водном растворе 2-пропанола (0,68 м.д.), T = 303 К, m_{кат} = (0,30 ± 0,05) г, m_{НА} = (0,50 ± 0,05) г.

Как следует из экспериментальных данных, при гидрогенизации НА на 4,5 % Pd/SiO₂-NH₂ наблюдается резкое снижение наблюдаемой скорости реакции от первого ввода ко второму. Это может быть связано с ярко выраженной энергетической неоднородностью поверхности катализатора. Для 10 % Pd/C, напротив, сохраняется монотонное снижение скорости гидрогенизации к каждому последующему вводу НА. Можно предположить, что активная поверхность данного катализатора характеризуется состоянием, близким к энергетической однородности. Таким образом, измерение кинетики окисления в условиях реакции может быть использовано для оценки энергетического состояния поверхности.

Полиядерный комплекс цинка с бензотриазолом: синтез, особенности строения и люминесцентные свойства

В.В. Матвеевская,^a А.М. Чеплакова,^{b,в} Д.Г. Самсоненко,^{b,в} А.С. Потапов^a

^a ТПУ, пр. Ленина 30, Томск 634050

^b ИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^в НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

matveevskayavv@mail.ru

Одной из развивающихся областей координационной химии является синтез новых комплексов переходных металлов с органическими лигандами, обладающих заданными функциональными свойствами. Комплексы цинка с гетероароматическими лигандами обладают интересными фотофизическими свойствами и являются перспективными соединениями для направленного дизайна новых функциональных материалов.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств комплексов цинка с азотсодержащими гетероциклами. Реакцией ацетата цинка с бензотриазолом в метаноле нами был получен девятиядерный комплекс состава $[Zn_9(CH_3OH)_6Btr_{12}(OAc)_6] \cdot 7CH_3OH \cdot 2H_2O$ (Рис. 1).

Полученное соединение охарактеризовано методами РСА и ТГА. Исследованы люминесцентные свойства комплекса.

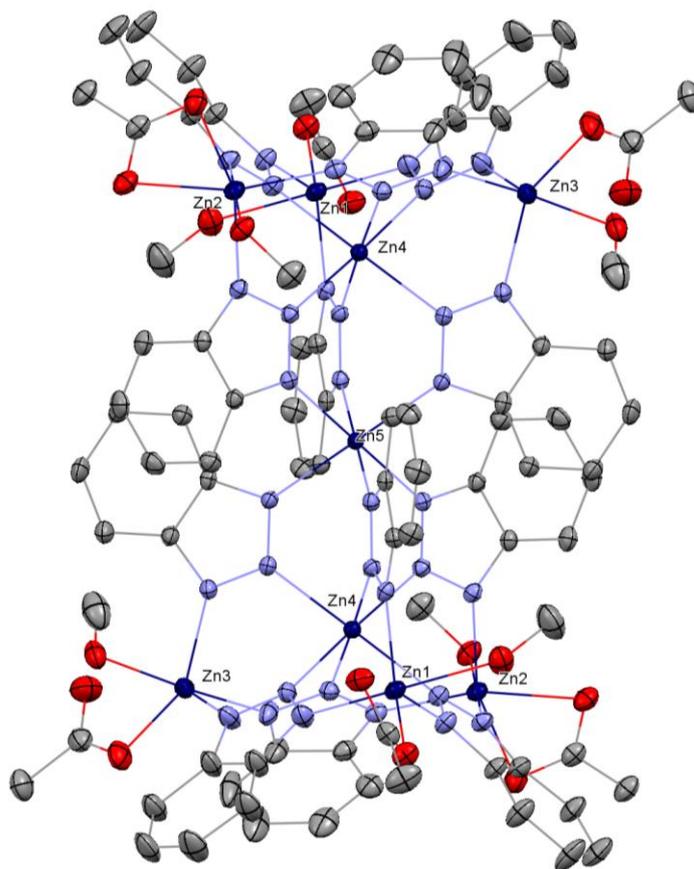


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[Zn_9(CH_3OH)_6Btr_{12}(OAc)_6] \cdot 7CH_3OH \cdot 2H_2O$, сольватные молекулы и атомы водорода не показаны для ясности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 15-13-10023.

Координация тиолатных и изонитрильных лигандов к октаэдрическим кластерам молибдена, вольфрама и рения

А. Д. Миронова, М. А. Михайлов

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

Синтез, строение, изучение свойств кластерных соединений переходных металлов — одно из важнейших направлений в современных исследованиях. Привлекательными объектами изучения являются шестиядерные иодидные кластеры молибдена и вольфрама, $[\{M_6I_8\}I_6]^{2-}$. Редокс и люминесцентные свойства рассматриваемых кластерных ядер могут быть использованы для создания функциональных материалов и сенсорных устройств на их основе. Нами получены гексазамещённые комплексы молибдена и вольфрама, координированные тиолатными полифторзамещёнными лигандами.

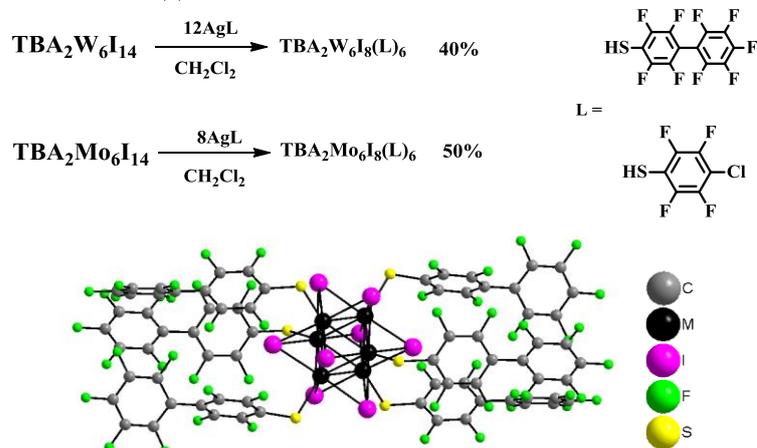


Рис. 1

Октаэдрические кластеры рения $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$ ($Q = S, Se, Te$) обладают люминесцентными свойствами в области красного и ближнего ИК диапазона под воздействием УФ-излучения [1]. Фотосенсибилизирующие свойства могут применяться для генерации синглетного кислорода. Обработка цианидного рениевого кластера тетрафторборатом триметилхлоридом позволяет получить катионный кластерный комплекс рения.

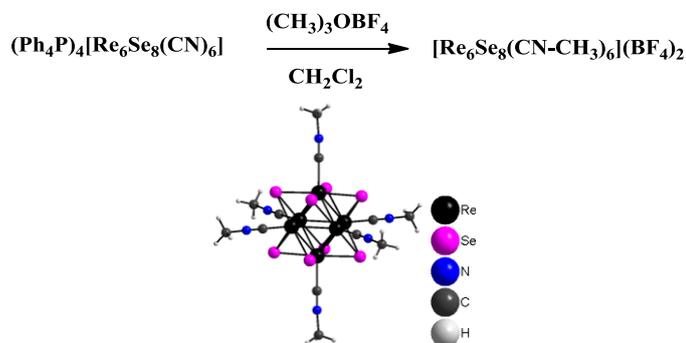


Рис. 2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-60016)

[1] T. Yoshimura, A. Matsuda, Y. Ito, S. Ishizaka, S. Shinoda, H. Tsukube, N. Kitamura, A. Shinohara, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3473.

Новые подходы к синтезу халькогенидных кластерных комплексов рения

А. С. Пронин,^{а,б} А. И. Смоленцев,^а Ю. В. Миронов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

aleksei.s.pronin@gmail.com

В настоящее время кластерные соединения переходных металлов, в том числе и рения, привлекают большой интерес исследователей. Интерес к изучению этих соединений обусловлен как получением фундаментальных данных о строении и реакционной способности, так и набором проявляемых физико-химических свойств, в том числе имеющих прикладное значение. Изучение тетраэдрических и октаэдрических кластерных комплексов является одним из наиболее интересных и важных разделов химии рения.

Кластерные комплексы рения могут быть перспективными кандидатами в качестве рентгеноконтрастных сред. Октаэдрические комплексы рения проявляют долгоживущую люминесценцию в области от ~500 до ~1000 нм, благодаря чему представляют большой интерес как агенты для фотодинамической терапии. Особо интересны халькогенидные комплексы с точки зрения изучения их каталитических свойств. Например, некоторые сульфидные комплексы рения значительно превосходят по активности сульфиды молибдена и кобальта, обладая при этом чрезвычайно высокой устойчивостью по отношению к «отравлению». Поэтому актуальной задачей является поиск легких и удобных способов синтеза данных соединений, позволяющий получать их быстро и в одну стадию.

Данная работа направлена на поиск новых высокоэффективных путей синтеза октаэдрических и тетраэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения (Рис. 1).

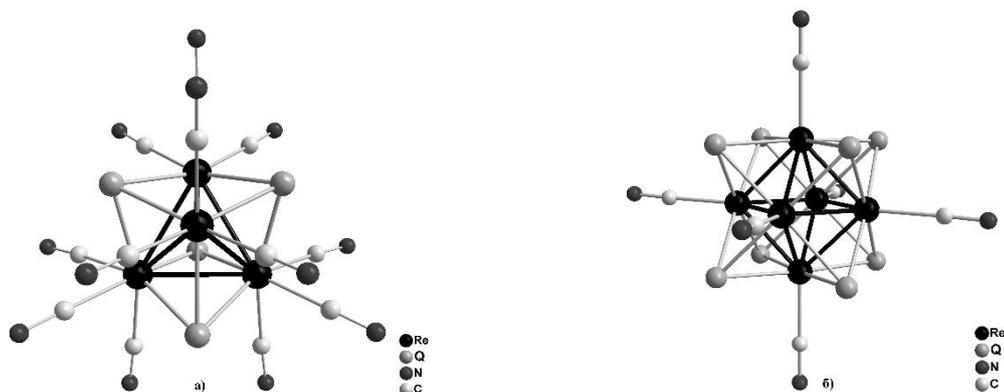


Рис. 1. Строение тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) халькогенидных кластерных комплексов рения

В ходе работы были изучены взаимодействия в системах $\text{ReO}_2\text{-Q-KCN}$, $\text{ReI}_3\text{-Q-KCN}$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Проведена оптимизация синтеза: определено оптимальное соотношение реагентов, температура и время реакции. Показано, что из оксида рения можно получать октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы в одну стадию с хорошим выходом, а из иодида – как октаэдрические, так и тетраэдрические. Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью рентгенофазового и элементного анализа, электронных спектров поглощения и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 17-13-01058).

Фотоэлектрохимические свойства тонких пленок CdSe

Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С.

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
ул. Кунаева 142, Алматы, Казахстан 050010
d.puzikova@ifce.kz

Тонкие пленки CdSe могут использоваться в качестве фотоанода для преобразования солнечного излучения в электрическую энергию в фотоэлектрохимической ячейке, в которой фототок генерируется под действием света при контакте полупроводника с электролитом [1].

В работе исследовано фотоэлектрохимическое поведение наноструктурированных пленок селенида кадмия, полученных электроосаждением на подложках [стекло/FTO] в присутствии поверхностно-активных веществ (лигносульфанат натрия) [2]. Собрана установка для исследования работы фотоанода CdSe в фотоэлектрохимической ячейке с цифровой регистрацией величины фототока. Исследования фоточувствительности пленок CdSe проводились в растворах ферроцианида $K_4[Fe(CN)_6]$ при освещении синим диодом с длиной волны 465 нм и галогенными лампами различной мощности (50 Вт и 75 Вт). Установлено, что с увеличением концентрации ферроцианида калия значение фототока повышается. В течение эксперимента (60 и 120 минут) фиксируемые значения не изменяются. Регистрация анодного фототока подтверждает, что полупроводник характеризуется n-типом проводимости и может использоваться в виде фотоанода.

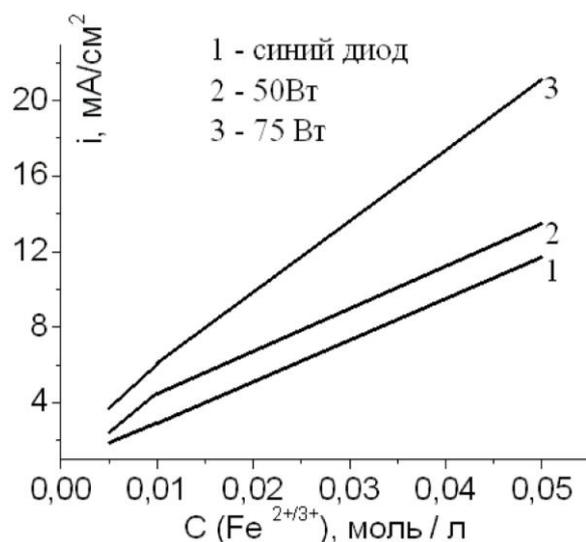


Рис 1. Зависимость фототока от концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ и типа освещения

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, проект ГФ4.0217

[1] Hamilakis S., Balgis D., Mionakou - Koufoudaki K., Mitzithra C., Kollia C., Loizos Z. Electrodeposition of CdSe photoadsorber thin films in the presence of selected organic additives // Material Letters. - **2015**. - Vol. 145. - P.11-14.

[2] Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Puzikova D.S., Nemkaeva R.R., Mit' K.A. The influence of SAS on CdSe thin films electrodeposition // Известия НАН РК, сер.химия и технология. – **2016**. - №5. - С. 12-20.

Effects of adding drug powders to electrospinning solutions on physical properties of synthesized polymeric nanofibers

A. A. Rakina

*Institute of High Technology Physics, Department of Nanomaterials and Nanotechnologies, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050
aar37@tpu.ru*

The targeted delivery and controlled release of poorly water-soluble drugs present great current interest in nanomaterial researches. Synthetic polymer electrospun biodegradable PCL and PLA nanofibers seem to be very promising carriers for this application. The aim of our research is to make experimental samples of electrospun poly (ϵ -caprolactone) (PCL), poly (L-lactide) (PLA) nanofibers with paracetamol and chloramphenicol loading and to determine changes in their physical characteristics in respect to amount of added drug compound.

The electrospinning solution was prepared by dissolving polymeric granules in hexafluoroisopropanol (HFIP). For the preparation of drug-loaded solutions drug powders were added simultaneously with polymeric granules. Mixtures were left for 30 h at the room temperature in sealed glass containers until full homogenization. Electrospinning of nanofibers was proceeded on NANON – 01 (MECC CO., Japan) nanofiber electrospinning machine with drum collector (D=200 mm). After direct synthesis samples were placed into a custom made vacuum camera for 24 hours (5×10^{-3} Pa) to remove residual solvents. Weight dry polymer/drug and dry polymer/solvent ratios are represented in Table.

System	PCL-paracetamol				PLA-chloramphenicol	
m(drug)/m(dry polymer)*100%	0	2	8	16	0	50
m(dry polymer)/m(solution)*100%	7				3	

The electrospinning of polymeric solutions under the chosen parameters enabled the synthesis of randomly oriented fibers with high surface-to-volume ratio. Nanofibers with a very high chloramphenicol load were successfully prepared. A high drug load affects the morphology of scaffolds: there is an enhancing tendency to fusion between fibers with increasing amount of a loaded drug. SEM imaging of the prepared electrospun scaffolds without an incorporated drug revealed rounded, individual nanofibers with a smooth surface without visible crystals, which can be recognized on images of drug-loaded fibers. Drug incorporation doesn't affect fibers' mean diameter within the measurement accuracy.

Contact water angle and surface energy measurements' show that in general drug loading doesn't change the numeric value of contact water angle (except 8 wt.% paracetamol – PCL sample) but increases surface energy. Pure PCL and PLA scaffolds are hydrophobic. Unusual hydrophilic behavior of 8 wt.% paracetamol – PCL sample should have been corresponded to special effect of paracetamol on PCL crystallization process. Differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) studies are required to proof this thesis.

Stress-strain behavior of the samples demonstrate the loss of plasticity in paracetamol-loaded PCL scaffolds. The suggested reason is the embrittlement of nanofiber caused by drug crystallization on fibers' surface.

In conclusion, electrospinning is shown to be a promising approach for building the drug delivery systems, but further study of obtained functional materials needs to be continued.

This research was financially supported by Russian Scientific Fund (project № 0.1691.PHΦ.2016) and was undertaken in Tomsk Polytechnic University. We thank Tomsk State University Center of collective use and personally Anna Nemoykina for provided equipment and assistance.

Рентгеновские фотоэлектронные и эмиссионные спектры комплексов пивалата марганца $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{THF})_4]$

А. Д. Федоренко, С.А. Лаврухина

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

Многоядерные соединения марганца с пивалатными лигандами обладают медленной релаксацией намагниченности при низких температурах, и, следовательно, являются перспективными материалами для создания молекулярных магнетиков и применения их в элементах памяти. Шестиядерный комплекс пивалата марганца $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{THF})_4]$ (Рис. 1) широко используется для синтеза слоисто-полимерных или каркасных структур с эффектами объемного кооперативного магнитного упорядочения. Замещение молекул тетрагидрофурана в соединении $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{THF})_4]$ другими лигандами позволяет синтезировать соединения высокой размерности с необходимыми магнитными свойствами, при этом остов $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}]$ практически полностью сохраняет свои структурные параметры.

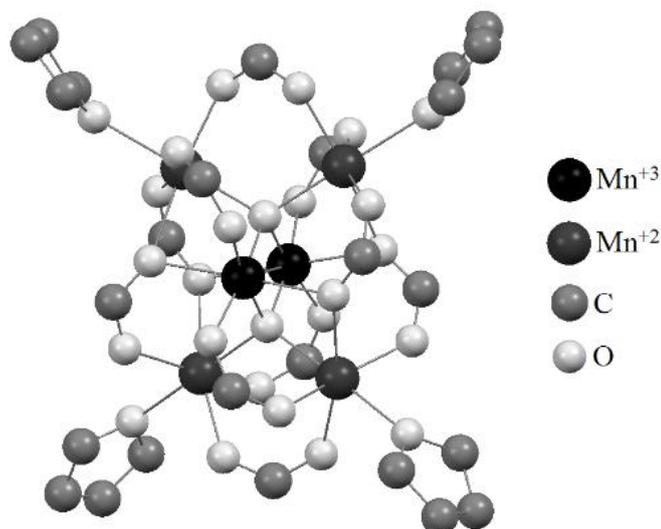


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}(\text{THF})_4]$

Использование методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) позволяет получить информацию о распределении электронной плотности и спиновом состоянии ионов марганца.

Методами РФЭС и РЭС были изучены комплексы пивалата марганца с тетрагидрофураном и изоникотинамидом. Замещение тетрагидрофурана на изоникотинамид в изучаемых комплексах и образование полимерной структуры приводит к увеличению электронной плотности на атомах кислорода и ионах марганца, входящих в состав остова $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}]$. Однако, как показали $\text{Mn K}\alpha, \beta$ - и $\text{Mn L}\alpha, \beta$ -спектры, спиновое состояние ионов марганца данных комплексов одинаковое, что хорошо согласуется с измерениями магнитной восприимчивости [1].

Авторы благодарят научного руководителя Л.Н. Мазалова, а также В.И. Овчаренко, Е.Ю. Фурсову, А.В. Калининку за предоставленные образцы и съемку РФЭС спектров.

[1] Е.Ю. Фурсова, В.И. Овчаренко, А.С. Богомяков, Г.В. Романенко *Журн. структур. химии*, **2013**, 54, №1, 171.

Synthesis and crystal structures of the inclusion compounds of a porous metal-organic polymers with photoactive molecules

I. S. Khan, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin

NIIC SB RAS, Lavrantiev Avenue 3, Novosibirsk 630090
khan@niic.nsc.ru

Porous metal-organic coordination polymers (MOCPs) have a number of unique properties, including a high specific surface area. Such compounds have attracted much attention due to numerous possibilities of the structural and functional design of these compounds and prospects for creating new generation functional materials based on them. Nowadays, these are first of all materials suitable for reversible sorption followed by the storage of gases of various nature, materials for selection and purification of various organic compounds, as well as for catalysis. Another new and important aspect being elaborated nowadays is the use of a system of voids and channels in porous MOCPs as nanoreactors to carry out chemical (photochemical) reactions in them. It is also interesting to study the dynamic behavior of guest molecules depending on the size and shape of the channel and on the guest nature. In the present work, we report the synthesis and crystal structure of the inclusion compounds based on previously obtained homochiral porous MOCP ($[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})]$) with 2-cyclopentene-1-one ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$) [1] and cymantrene [2]: $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})]\cdot[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (1), $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})]\cdot\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ (2) (DMF = N,N'-dimethylformamide, H_2bdc = terephthalic acid, H_2lac = S-lactic acid, C_5H_5 = cyclopentadienyl).

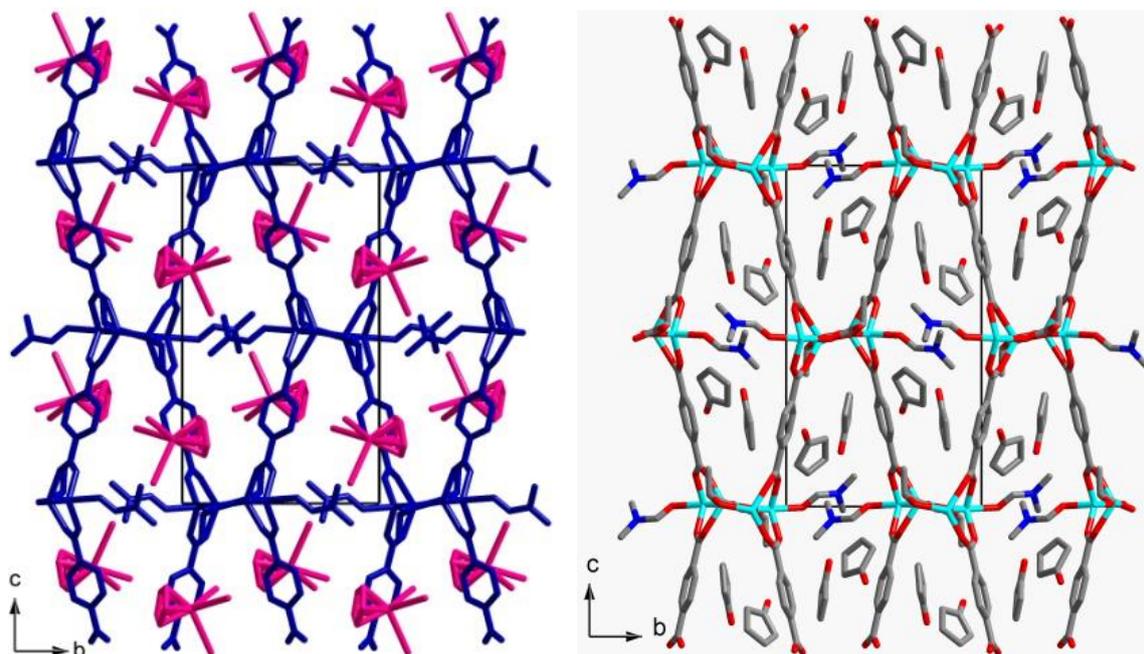


Fig. 1. Packing in crystal of compounds 1 and 2

[1] Khan I.S., Samsonenko D.G., Fedin V.P., *Journal of Structural Chemistry*, **2015**, V. 56. N 5. P. 1000–1002.

[2] Khan I.S., Samsonenko D.G., Pakomova V.M., Fedin V.P., *Journal of Structural Chemistry*, **2016**, V. 57. N 2. P. 413–416.

Влияние органических добавок на кристаллизацию фосфатов кальция

А. А. Цыганова

ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,
пр-т Мира 55-А, Омск 644077
a.a.tsyganova1993@yandex.ru

В настоящее время актуальными являются вопросы создания новых остеопластических материалов, пригодных для лечения заболеваний и дефектов твердых тканей [1-2]. Одним из наиболее перспективных направлений исследований является получение биоматериалов на основе фосфатов кальция (ФК), обладающих высокой биологической активностью, биорезорбируемостью и приживаемостью [3]. Присутствие органических примесей в исходном растворе может способствовать формированию многофазных порошков ФК, обладающих заданными свойствами.

Целью данной работы является изучение характера влияния органических добавок на процесс кристаллизации ФК.

Для установления влияния добавок на процесс кристаллизации ФК, был осуществлен синтез, путем осаждения из водного раствора [4]. В основе данного способа лежит реакция (1), осаждение проводилось при $T = 40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$, $\tau = 48$ ч и при варьировании концентрации органических добавок.



РФА, ИК-спектроскопией и химическими методами установлено, что при проведении синтеза без добавок, образуется преимущественно смесь октакальций фосфата (ОКФ) и гидроксилapatита (ГА), при введении в раствор для синтеза альбумина наблюдается резкое снижение концентрации свободных ионов кальция в надосадочной жидкости, что связано с тем, что альбумин связывает ионы кальция в растворимые комплексы, тем самым ингибируя процесс кристаллизации. Глицин в свою очередь адсорбируется на поверхности образующегося осадка, основными фазами, образующимися при этом, являются брушит и октакальций фосфат. При этом с увеличением концентрации добавок их ингибирующее действие усиливается.

При изучении динамического растворения образцов в различных средах установлено, что скорость растворения увеличивается с увеличением концентрации добавок, что связано с преобладанием фазы ОКФ и брушита, которые являются более растворимыми, чем ГА.

Образцы, полученные в присутствие глицина и альбумина, характеризуются наибольшей термической стабильностью по сравнению с образцом, полученным без добавок. Отмечено, что при $T = 200-400^{\circ}\text{C}$ сгорают все органические вещества, адсорбированные на поверхности образцов.

[1] С.М. Баринов, В.С. Комлев, *Материаловедение*, **2009**, №10, 34.

[2] Р. Р. Измайлов, О. А. Голованова, Ю. В. Церих и др., *Журнал неорганической химии*, **2016**, 61, № 7, 1.

[3] S. V. Dorozhkin, *Biomaterials*, **2010**, 31, 1465.

[4] M. S. Tung, B. Tomazic, W. E. Brown, *Arch. Oral Biol.*, **1992**. 585.

Синтез и кристаллическая структура координационных полимеров на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот

А. М. Чеплакова,^{a,б} И.С. Федосеев^б

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

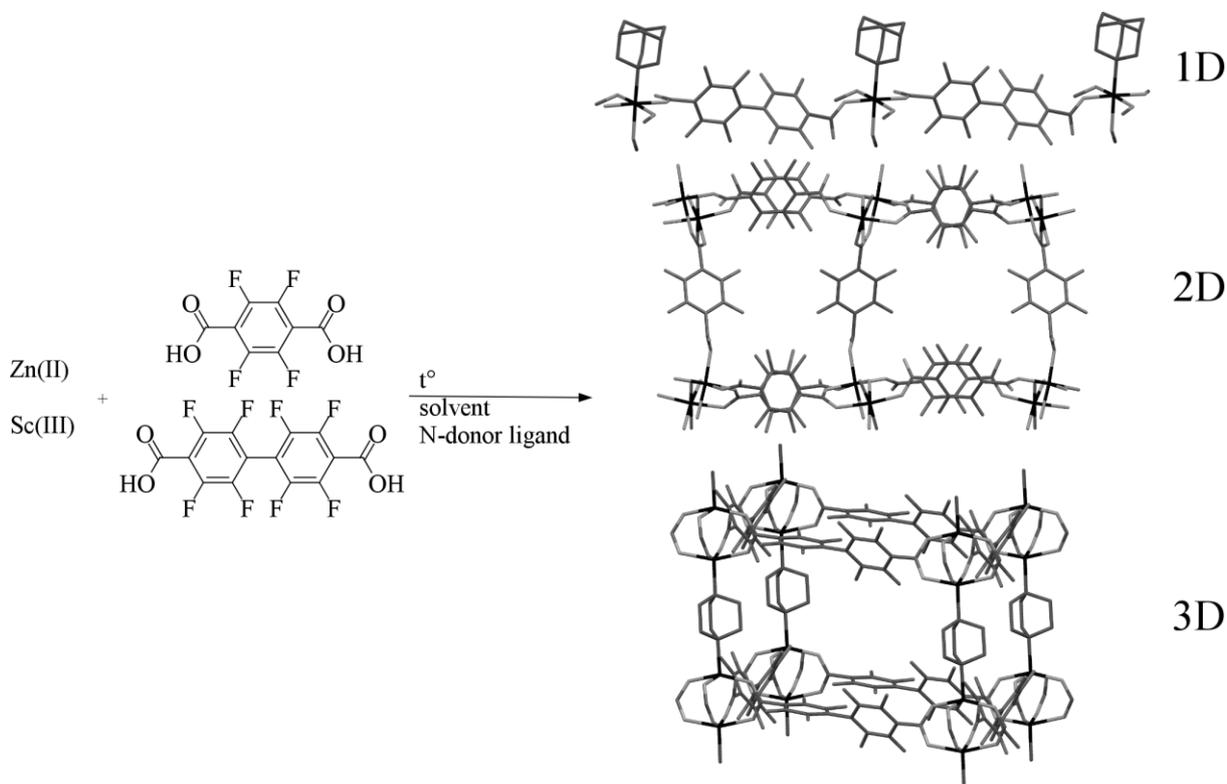
^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

cheplakova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают внимание исследователей с точки зрения катализа, сорбции и разделения газов, создания люминесцентных сенсоров. Введение в состав линкера, связывающего ионы металла в структуре координационного полимера, атомов F может привести к существенному увеличению интенсивности фотолюминесценции, изменению поверхностных свойств.

В данной работе внимание сосредоточено на тетрафтортерефталевой и 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотах. В качестве катионов металлов были выбраны Zn(II) и Sc(III). Цинк является нетоксичным металлом, соединения которого интересны с точки зрения люминесцентных свойств. Кроме этого, цинк отличается разнообразием вторичных строительных блоков. Переход к трехзарядным катионам, например, Sc(III), должен привести к МОКП с большей гидролитической и термической стабильностью, что важно для их практического применения.

На основании литературных данных и первых экспериментов было установлено, что синтез МОКП на основе перфторированных кислот следует проводить при относительно низких температурах, а в качестве растворителей использовать спирты, ацетонитрил, диоксан, воду. Продуктивным оказалось использование в качестве источника металла его свежесожденного гидроксида, а также добавление дополнительного N-донорного лиганда (диаза[2.2.2]бициклооктан, уротропин). Данный подход позволяет получать МОКП цепочечного, слоистого и каркасного строения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00027).

Кристаллизация одноводного оксалата кальция в прототипах биологических сред

И. И. Черноусова, О. А. Голованова, В. В. Корольков

ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55-А, Омск 644077
inna_chernousova@mail.ru

Одноводный оксалат кальция является преобладающим компонентом как почечных камней, так и других патогенных минералообразований. Понимание механизма кристаллизации этого соединения позволит выявить более эффективные методы лечения заболеваний, связанных с нарушением метаболизма как кальция, так и оксалатов в организме. Однако до сих пор однозначной теории процесса кристаллизации не существует. Основной источник проблемы заключается в том, что кристаллизация патогенных минералообразований происходит из многокомпонентной биологической среды, состав которой периодически изменяется. Основная цель моделирования таких процессов – это поиск соединений, которые способны угнетать рост кристаллов, а в идеальном случае и просто растворять.

Направление нашего исследования заключается в изучении влияния аминокислот и лимонной кислоты на кристаллизацию одноводного оксалата кальция при фиксированном значении пересыщения раствора. Синтезы проводились обменной реакцией между хлоридом кальция и оксалатом аммония с добавлением глицина, валина и лимонной кислоты в условиях, приближенных к биологическим средам (рН=6,5). Данные РФА твердых фаз CaC_2O_4 свидетельствуют об образовании моноклинной структуры одноводного оксалата кальция.

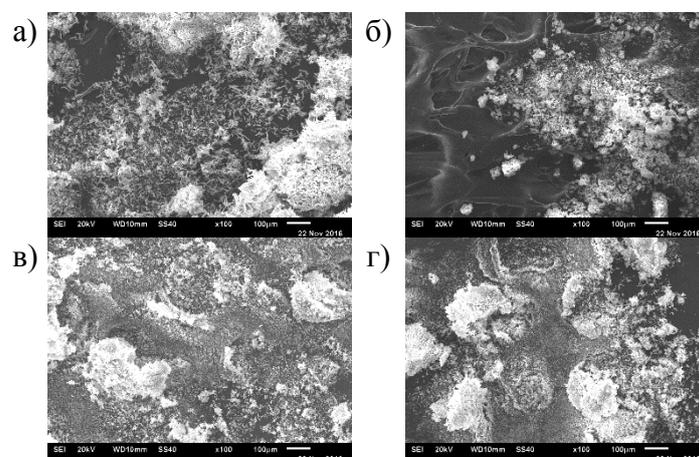


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения оксалата кальция:
а) без добавок, б) с лимонной кислотой, в) с валином, г) с глицином

По результатам сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1) можно сделать следующие выводы. Параметры структурных образований могут свидетельствовать об адсорбции кислот на поверхности кристаллов. Наибольшим размером скоплений угловатой формы из анализируемых нами образцов обладает чистый оксалат кальция. Он составляет порядка 2мм (а). Наибольший ингибирующий эффект оказывает добавка лимонной кислоты и уменьшает размеры образований до 0,1 мм (б). Валин и глицин в качестве добавки снижают параметры частиц до 0,4-0,5 мм (в-г). Примеси влияют и на структуру кристаллической решетки, наибольшее воздействие оказывает лимонная кислота.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00406 мол_а).

Синтез фосфатов кальция в присутствии кремнийсодержащих добавок

В. С. Чиркова, О. А. Голованова

ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира 55-А, Омск 644077
nika-chirkova@mail.ru

Синтетический гидроксиапатит (ГА – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является кристаллохимическим аналогом минеральной составляющей костных тканей животных и людей. В силу сходства химического состава материалы на основе ГА находят широкое применение в различных областях медицины и материаловедении в виде керамики, цементов, композитов, имплантатов и т.д. [1]. Однако последние результаты клинических исследований показали, что материалы с ГА обладают рядом недостатков: низкая скорость биорезорбции, слабым стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани [2].

Одним из перспективных направлений расширения границ применения материалов на основе ГА является его химическое модифицирование биогенными элементами. Известно, что силикат-ионы входят в состав естественной межтканевой жидкости человека. Кремний — это жизненно важный микроэлемент для формирования кости и поддержания нормальной ее структуры, также он необходим для процесса минерализации костной ткани [3].

Целью данной работы было исследование свойств системы (Ca-P-Si) и определение физико-химических характеристик модифицированного кремнийсодержащего гидроксиапатита.

На основе данных литературы [4] была смоделирована система, состав которой приближен к зубному налету здорового человека. Кремнийсодержащий гидроксиапатит с общей формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ получен методом осаждения из модельного раствора с варьируемым содержанием (1%, 2,5%, 5%) силиката натрия и тетраэтоксисилана (ТЭС), при $\text{pH } 7,00 \pm 0,05$.

Синтез проводили при комнатной температуре ($t = 22-25^\circ\text{C}$). По истечении 30 суток твердую и жидкую фазу отделяли фильтрованием, высушивали при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$. После чего полученный порошок взвешивали и исследовали с помощью физико-химических методов. В надосадочной жидкости анализировали концентрацию ионов Ca^{2+} (с помощью ионселективного электрода), PO_4^{3-} (метод «фосфорномолибденовой сини»), SiO_3^{2-} (фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты).

Строение полученного соединения было установлено методом рентгенофазового анализа и подтверждено методом ИК-спектроскопии.

[1] M. Salarian, M. Solati-Hashjin, S. S. Shafiei, R. Salarian, Z.A. Nemat, *J. Ceram. Int.*, **2009**, 35, 2563.

[2] A. M. Pietak, J. W. Reid, M. J. Stott, M. Sayer, *Biomaterials*, **2007**, 28, 4023.

[3] A.E. Porter, N. Patel, J. N. Skepper, S. M. Best, W. Bonfield, *J. Biomater*, **2003**, 24, 4609.

[4] O.A. Golovanova, E.S. Chikanova, Y.O. Punin, *Crystallography Reports*, **2015**, 60, № 3, 438.

Исследование хемилабильного поведения некоторых фосфинотиоэфиров, координированных к треугольным кластерам $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$)

Н. Ю. Шмелев,^{a,б} А. Л. Гушин,^{a,б} А. В. Артемьев,^a С. Ф. Малышева,^в
П. А. Абрамов,^a М. Н. Соколов^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вИрИХ СО РАН, ул. Фаворского 1, Иркутск 664033

nikitansu1217@gmail.com

В последние годы фосфинохалькоэфиры вызывают большой интерес, благодаря тому, что они имеют два атома (фосфор и сера или селен), способных к координации к металлоцентру и обладающих различной электронодонорной способностью. В таких бидентатных лигандах атом фосфора сильнее связан с атомом металла, чем атом серы, что делает возможным проявление хемилабильных свойств.

В данной работе использовались фосфинотиоэфиры $R_2PCH_2CH_2SR'$ ($R = CH_2CH_2Ph$, $R' = n-Pr$, $n-Am$, Ph) для координации их к кластерному ядру $\{M_3S_4\}$ ($M=Mo$; W). В результате проведенных реакций этих соединений с комплексами $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$ (tu – тиомочевина) удалось выделить и охарактеризовать набором физико-химических методов (включая PCA) ряд новых комплексов $[M_3S_4Cl_3(P^{\wedge}S)_3]^+$ (Рис. 1).

PS-лиганды в полученных соединениях проявляют хемилабильное поведение, что приводит к установлению равновесия между катионным $[M_3S_4Cl_3(P^{\wedge}S)_3]^+$ и нейтральным $[M_3S_4Cl_4(P^{\wedge}S)_2(P^{\wedge}S^*)]$ ($P^{\wedge}S^*$ – Р-монодентатный лиганд) комплексами. Методом ^{31}P ЯМР определены константы равновесия для некоторых процессов. Выделен и структурно охарактеризован нейтральный комплекс $[Mo_3S_4Cl_4(R_2PCH_2CH_2SPh)_2(R_2PCH_2CH_2SPh^*)]$ ($R_2PCH_2CH_2SPh^*$ – Р-монодентатный лиганд). Проведено сравнение каталитической активности комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(R_2PCH_2CH_2SPh)_3]^+$ и $[Mo_3S_4Cl_3(R_2PCH_2CH_2SAm)_3]^+$, отличающихся по хемилабильному поведению входящих в их состав PS-лигандов, в реакции восстановления нитробензола в анилин в присутствии Ph_2SiH_2 методами 1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии и газовой хроматографии.

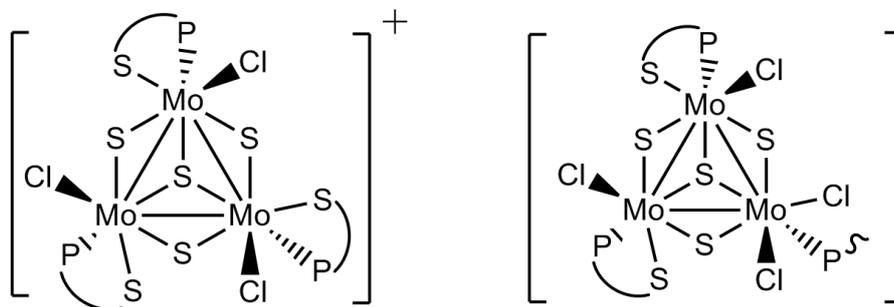


Рис. 1.Строение катионного $[Mo_3S_4Cl_3(P^{\wedge}S)_3]^+$ и нейтрального $[Mo_3S_4Cl_4(P^{\wedge}S)_2(P^{\wedge}S^*)]$ комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-02775 а).
Авторы благодарят Компанькова Н. Б и Галлямова М. Р. (ЯМР).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Anikina E. V. 35
Beskachko V. P. 35
Cadot E. 16
Fedin V. P. 115
Floquet S. 16
Kazantsev M. S. 26
Khan I. S. 115
Li L. 78
Mostovich E. A. 26
Pfitzner A. 17
Rakina A. A. 113
Shroeder M. 78
Yang S. 78
- Абрамов П. А. 33, 90, 120
Алексеев А. Ю. 43
Ананьев И. В. 52
Андреева А. Ю. 34
Аникеенко А. А. 78
Антонова О. В. 36
Апарцин Е. К. 64
Арзуманов С. С. 78
Артемьев А. В. 120
Афонин М. Ю. 56
- Базарова Ж. Г. 66
Баланов М. И. 80
Баранов Е. А. 71
Баранчиков А. Е. 97, 103
Барсукова М. О. 37
Басова Т. В. 53, 76
Бердюгин С. Н. 39
Берёзин А. С. 36, 38, 41
Брылев К. А. 42
Брылева Ю. А. 107
Брыляков К. П. 18
Бушуев М. Б. 38, 41, 99
- Вараксина Е. А. 52
Васильев Р. Б. 63
Васильев Е. С. 90
Васильченко Д. Б. 39
Вашурин А. С. 61, 89
Веселова С. В. 40
Виноградова К. А. 38, 41, 99
Воронцова Е. В. 48, 51
Воротников Ю. А. 42, 47, 83
- Воротникова Н. А. 43, 47, 75
Гоголева Н. В. 94
Голованова О. А. 68, 91, 100, 118, 119
Головченко К. К. 100
Голубчиков О. А. 61
Гончаренко А. А. 108
Горбунов Д. Е. 20
Горбунова Ю. Г. 19
Грайфер Е. Д. 54
Грибова В. В. 80
Григорьева А. Е. 64
Григорьева В. Д. 44
Грицан Н. П. 20
Гришанов Д. А. 45
Гущин А. Л. 64, 90, 120
Гущина И. И. 101
- Далматова С. А. 102
Даневич Ф. А. 88
Дегода В. Я. 88
Дейнеко Д. В. 101
Демаков П. А. 78
Дергачева М. Б. 112
Джулиани А. 88
Дмитриев А. А. 20
Довыденко И. С. 64
Дулгер Л. Л. 88
Дыбцев Д. Н. 21, 78
Дюкова И. И. 64
- Евтушок Д. В. 47
Еняшин А. Н. 54
Еременко И. Л. 52
Еремина Ю. А. 48
Ермолаев А. В. 49
- Ёров Х. Э. 103
- Замчий А. О. 71
Зарубина К. Е. 104
Знойко С. А. 89
Золотарева А. С. 88
- Иванов В. К. 97, 103
Иванов А. А. 50
- Иванова А. Д. 51
Измайлов Р. Р. 91
Ильин М. А. 69
Исаенко Л. И. 104
- Карасик А. А. 22
Кираев С. Р. 52
Кискин М. А. 52, 94
Клямер Д. Д. 53
Коваленко Е. А. 105
Козлова М. Н. 54
Колоколов Д. И. 78
Комаровских А. Ю. 55
Конохова А. Ю. 56
Конченко С. Н. 23
Копица Г. П. 103
Коптюг И. В. 24
Коренев В. С. 57
Корольков В. В. 118
Корольков И. В. 99
Корусенко П. М. 58, 74
Косинова М. Л. 86
Кочеткова А. С. 106
Красицкая С. Г. 80
Кривопапов В. П. 38, 41, 99
Круглов И. А. 59
Крутько Д. П. 70
Кручинин В. Н. 65
Кубрак К. В. 82
Кузнецов В. А. 60
Кузьмин И. А. 61
Кузьмина Д. Л. 78
Куимов А. Н. 40
Купряков А. С. 107
Куратьева Н. В. 47, 50
- Лавренова Л. Г. 51
Лаврухина С. А. 62, 114
Лазарева Е. П. 63
Ларионов С. В. 107
Ларичева Ю. А. 64
Латыпова А. Р. 108
Лебедев М. С. 65
Лебедева М. И. 65
Лев О. 45, 70
Левченко Л. М. 79
Леднева А. Ю. 102

- Лепешова О. И. 106
 Лермонтов С. А. 103
 Лидер Е. В. 36, 48
 Логвинова А. В. 66
 Лундовская О. В. 67
 Лысенко К. А. 25
- Макотченко В. Г. 60
 Маликова Т. В. 68
 Малков А. А. 106
 Малыгин А. А. 106
 Малышева С. Ф. 120
 Марниерос С. 88
 де Марсильяк П. 88
 Матвеевская В. В. 109
 Махиня А. Н. 69
 Медведев А. Г. 45, 70
 Мельников А. Р. 47
 Меркулова И. Е. 71
 Миронов Ю. В. 42, 47, 49, 50, 75, 83, 111
 Миронова А. Д. 110
 Михайлов А. А. 45, 70
 Михайлов А. А. 69
 Михайлов М. А. 110
 Мокрушин А. С. 70
 Морозов В. А. 101
 Мухачева А. А. 72
- Надолинный В. А. 38, 55
 Наумов Д. Ю. 41
 Несов С. Н. 58, 74
 Николаевский С. А. 52
 Николаенкова Е. Б. 38, 41, 99
 Новати В. 88
 Нонес К. 88
- Оганов А. Р. 27, 59
 Оливьери Э. 88
 Оттенбахер Р. В. 18
- Павлюк А. А. 88
 Пальянов Ю. Н. 55
 Первухина Н. В. 41
 Перекалин Д. С. 28
 Петрушина М. Ю. 73
 Петунин А. А. 75
 Плюснин В. Ф. 107
 Пода Д. В. 88
 Поляков М. С. 76
- Попов В. С. 70
 Поповецкий П. С. 77
 Порываев А. С. 78
 Потапов А. С. 84, 109
 Приходченко П. В. 29, 45, 70
 Пронин А. С. 111
 Пузикова Д. С. 112
- Разумов М. И. 61
 Рахманова М. И. 41, 55
 Ремпель А. А. 30
 Румянцев Ю. М. 86
 Рябчикова Е. И. 64
 Рядун А. А. 43, 47, 84
- Сагидуллин А. К. 79
 Самсоненко Д. Г. 109, 115
 Самусь М. А. 80
 Сапрыкин А. И. 67
 Сапьяник А. А. 81
 Сафонов А. И. 82
 Свеженцева Е. В. 83
 Семитут Е. Ю. 84
 Семушкина Г. И. 62
 Сергеев О. В. 59
 Сидоров А. А. 52, 94
 Смоленцев А. И. 49, 50, 51, 75, 84, 111
 Смоляков Б. С. 79
 Соколов М. Н. 90, 120
 Соловьева А. О. 83
 Соснов Е. А. 106
 Спасский Д. А. 101
 Стась Д. В. 47
 Степанов А. Г. 78
 Стопорев А. С. 85
 Суляева В. С. 82, 86, 92
 Сухих А. С. 53
 Сухих Т. С. 34, 38, 84
 Сухоруков Г. Б. 87
 Сыроквашин М. М. 90
- Тайдаков И. В. 52
 Талзи Е. П. 18
 Тимин А. С. 87
 Ткачев С. В. 39
 Ткачев А. В. 90
 Трибунская П. А. 97
 Трипольская Т. А. 45
 Трифонов В. А. 88
- Трифонова Е. А. 28
- Федин М. В. 78
 Федоренко А. Д. 62, 102, 114
 Федоров В. Е. 54
 Федосеев И. С. 117
 Филатов Е. Ю. 84
 Филиппова А. А. 89
 Фоменко Я. С. 90
- Хмель С. Я. 71
 Холхоев Б. Ч. 60
 Хрусталев В. Н. 31
 Хусурова Г. М. 112
- Цыганкова А. Р. 67
 Цыганова А. А. 116
- Чеплакова А. М. 109, 117
 Чернова А. А. 89
 Черноусова И. И. 118
 Чиканова Е. С. 68, 100
 Чиркова В. С. 119
 Чураков А. В. 45
- Шаталина Е. Е. 91
 Шаяпов В. Р. 92
 Швыдкий Н. В. 28
 Шевелева А. М. 78
 Шелудякова Л. А. 51
 Шестаков В. А. 86
 Шестопалов М. А. 42, 43, 47, 50, 75, 83
 Шеховцов Н. А. 41
 Шмакова А. А. 93
 Шмелев М. А. 94
 Шмелев Н. Ю. 120
 Шорсткая Ю. В. 95
- Ян Кай Юань 96
 Янилкин А. В. 59
 Япрынцева А. Д. 97