

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

Конкурс - Конференция 2017
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

посвященная 60-летию ИНХ СО РАН

16 октября 2017



Новосибирск 2017

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

**Конкурс-конференция молодых учёных,
посвящённая 60-летию
ИНХ СО РАН**

16 октября 2017 года

Новосибирск, 2017

Программа и тезисы докладов конкурса-конференции молодых учёных, посвящённой 60-летию Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук / Ответственный за выпуск Е. В. Лидер. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017, 36 с.

В сборнике представлены тезисы докладов молодых учёных, включённых в программу конкурса-конференции молодых учёных ИНХ СО РАН. Ежегодная конкурс-конференция в 2017 году посвящена 60-летию Института и проводится в рамках юбилейных мероприятий. Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ проводимых в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Сайт конференции:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/snm/778-konkurs-konferentsiya-molodykh-uchjonykh/konkurs-konferentsiya-2017>

Организационный комитет:

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

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

К.А. Виноградова, к.х.н.

Е.С. Викулова, к.х.н.

Д.Б. Кальный, к.х.н.

К.А. Коваленко, к.х.н.

В.С. Коренев, к.х.н.



Краткий портрет ИНХ СО РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) является крупной научной организацией и выполняет фундаментальные и прикладные исследования в области неорганической, аналитической и физической химии. Основные научные направления ИНХ СО РАН связаны со всесторонним исследованием объектов современной неорганической химии, включая кластерные и супрамолекулярные соединения, функциональные неорганические и металлоорганические материалы, чистые и особоочищенные вещества. Имеющийся набор методов исследования позволяет на мировом уровне изучать электронную и атомную структуру веществ и их термодинамические характеристики.

Институт является лидером в области химии кластерных соединений, супрамолекулярных неорганических и металл-органических систем, химии платиновых металлов, химии углеродных материалов, физикохимии процессов осаждения веществ из газовой фазы, химических проблем разделения и очистки веществ – основополагающих разделов науки для создания новых функциональных материалов, связанных с тематикой настоящего проекта.

ИНХ СО РАН имеет устойчивую тенденцию развиваться в рамках новейших достижений мировой науки. В последние годы в Институте сформировались новые научные школы, в первую очередь, в области супрамолекулярной химии пористых координационных полимеров. В Институте активно функционирует материаловедческая школа, сохранившая историческую преемственность и развившая новые научные направления. Развитие химии новых веществ и материалов с ярко выраженным инновационным потенциалом в рамках одного коллектива делает Институт уникальным научным центром мирового значения.

Ведущиеся в ИНХ СО РАН работы включают синтез новых соединений и исследование их физико-химических свойств с целью создания таких новых функциональных материалов как скнтилляционные и лазерные кристаллы, материалы

для твердотельных топливных элементов и электрохимических источников тока, магнитные, термоэлектрические, сверхпроводящие материалы и многое другое.

По данным мониторинга результативности научной деятельности организаций, подведомственных ФАНО России, который был проведен Российской академией наук по данным 2014 года, Институт вошел в Топ-15 научных организаций ФАНО по совокупному количеству публикаций, индексируемых в Web of Science, и в Топ-10 по количеству публикаций Web of Science на одного исследователя. По данным Глобального рейтинга Nature-2014, по количеству статей в высокорейтинговых журналах ИНХ СО РАН занимает 7 место среди Институтов РАН. За последние 5 лет сотрудниками Института опубликовано около 900 научных работ в изданиях, индексируемых в Web of Science; Институтом получено 48 патентов РФ. В Институте активно работает Диссертационный совет, за последние 5 лет сотрудниками Института защищено 7 докторских и 70 кандидатских диссертаций. ИНХ СО РАН является базовым для четырех кафедр Новосибирского государственного университета, около 100 студентов ежегодно проходят исследовательскую практику в Институте. В аспирантуре ИНХ СО РАН обучается более 40 человек. За последние 5 лет Институтом организовано и проведено 23 мероприятия – конференций, симпозиумов, семинаров, школ молодых ученых и пр., в том числе с количеством участников свыше 100 человек. В 2013 – 2017 гг. сотрудники Института являлись лауреатами 9 стипендий и 6 грантов Президента РФ (в т.ч. гранты на поддержку научной школы), Премии Российской академии наук им. Л.А. Чугаева, дипломов международных организаций (2 Гранта компании Хальдор Топсе, стипендия DAAD и др.), многочисленных региональных наград. За большой вклад в развитие научно-технического потенциала области и подготовку высококвалифицированных научных кадров коллектив Института награжден Почетными грамотами губернатора Новосибирской области (2007 г.), Почетной грамотой департамента промышленности, инноваций и предпринимательства мэрии г. Новосибирска (2007 г.), Почетной грамотой министерства труда, занятости и трудовых ресурсов Новосибирской области (2014 г.).

ПРОГРАММА
Конкурса-конференции молодых учёных,
посвящённая 60-летию
ИНХ СО РАН

Программа

16 октября, понедельник

9.30 – 9.40	Открытие конференции
9.40 – 10.00	Берёзин Алексей Сергеевич Оптические свойства комплекса нитрата серебра с 2-(N-ацетиламино)-5-метилпиридином и DFT расчёты
10.00 – 10.20	Виноградова Катерина Александровна Спиновый переход в комплексе нитрата Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом: влияние воды на термический гистерезис и кооперативность спинового перехода
10.20 – 10.40	Колодин Алексей Никитич Изучение смачиваемости на гладкой химически однородной поверхности CdS
10.40 – 11.00	Лобяк Егор Владимирович Синтез азот-допированных двухслойных углеродных нанотрубок и их электрохимические свойства
11.00 – 11.30	Кофе-пауза / Стендовая сессия
11.30 – 11.50	Лундовская Ольга Владимировна Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой
11.50 – 12.10	Пушкарев Роман Владимирович Ферромагнитные материалы на основе нанокompозитных пленок карбонитрида кремния
12.10 – 12.30	Сухих Таисия Сергеевна Координационная химия 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола на примере комплексов Zn, Cd и Ag
12.30 – 12.50	Сысоев Виталий Игоревич Преимущество фторирования над окислением для сенсорных свойств графена
12.50 – 13.10	Федоренко Анастасия Дмитриевна Исследование электронного строения комплексов ниобия с дисульфидными мостиковыми лигандами (S ₂) ²⁻
13.10 – 13.30	Чеплакова Анастасия Михайловна Синтез, кристаллическая структура и сорбционные свойства координационных полимеров на основе анионов перфторированной 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты

13.30 – 13.50 **Яковлева Галина Евгеньевна**
Электронные транспортные свойства термоэлектриков на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов с двойными замещениями

13.50 – 14.00 **Голосование**

Стендовая сессия

Григорьев Тимур Олегович
Селективная адсорбция газов одностенными углеродными нанотрубками TUBAL

Далматова Светлана Алексеевна
РФЭС и РЭС исследование твердых растворов $Mo_{1-x}M_xS_2$ (M=Re, Nb)

Кузнецов Виталий Анатольевич
Композиты на основе полибензимидазола в качестве тензорезистивных элементов

Лаврухина Светлана Александровна
Влияние конформации тиакаликсаренов на электронную структуру

Мосягина Светлана Андреевна
Летучие комплексы редкоземельных металлов и циркония: синтез, структура и термические свойства

Муравьева Виктория Константиновна
Гетерометаллические кластерные комплексы $\{Re_3Mo_3Se_8\}$: получение, строение и свойства

Плеханов Александр Георгиевич
Состав и свойства пленок, полученных в PECVD процессе из смеси ГМДС и кислород

Помелова Татьяна Александровна
Получение наночастиц халькогенидов лантаноидов методом жидкостной эксфолиации

Смирнова Ксения Сергеевна
Фотолюминесцентные комплексы Cd(II) и Zn(II) с производными триазола

Сыроковашин Михаил Михайлович
Термоэлектрические свойства и электронное строение сульфида марганца допированного РЗМ

Уланчиков Антон Александрович
Синтез и свойства гетеролигандных кластерных комплексов $[Re_6Q_8Hal_2(4,4'-bpy)_4]$

Уркасым кызы Самара
Термические и магнитные свойства медно-лантанидных гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными β -дикетонатными лигандами

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Устные доклады

Оптические свойства комплекса нитрата серебра с 2-(N-ацетиламино)-5-метилпиридином и DFT расчёты

А. С. Берёзин, О. В. Антонова, Е. В. Лидер

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

berezin@niic.nsc.ru

Одним из важнейших направлений современной химии является поиск новых лекарственных препаратов и изучение их биологической активности. Одним из гетероциклов, широко распространенным и входящим в большое количество биологически активных веществ, является пиридин (структурный фрагмент витаминов В₆ и В₃). Согласно имеющейся литературе, производные ацетиламинопиридина обладают высокой цитотоксичностью. С другой стороны, производные пиридина - природного люминесцирующего гетероцикла, являются перспективным классом для синтеза малотоксичных люминесцирующих комплексных соединений, которые могут быть использованы, в том числе, в качестве биолюминесцентных маркеров или фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии.

В работе исследован новый комплекс нитрата серебра(I) с 2-(N-ацетиламино)-5-метилпиридином $\{[AgL_2](NO_3)\}_2$. Геометрия комплекса отличается от геометрии большинства ацетиламинопиридинов поворотом ацетиламино-группы, что обеспечивает образование димера, где лиганд выступает в качестве мостика (атом кислорода ацетильной группы и атом азота пиридина координируют два разных иона серебра). Спектр фотолюминесценции поликристаллического комплекса при комнатной температуре практически отсутствует. Понижение температуры до 77К приводит к многократному увеличению интенсивности (на 3 порядка), уменьшению ширины линий в спектре и проявлению колебательной структуры с волновым числом $\Delta k \approx 1500 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 1). Такое значение волнового числа является типичным для органических молекул, содержащих пиридиновый фрагмент. Полученный комплекс обладает миллисекундными временами жизни люминесценции при 77К, а спектр послесвечения совпадает со спектром фотолюминесценции. Таким образом, в комплексе наблюдается фосфоресценция при низкой температуре, которая исчезает при повышении температуры до 300К. Экспериментальные результаты в совокупности с проведенными квантово-химическими расчётами позволили установить механизмы электронных переходов в исследуемом комплексе.

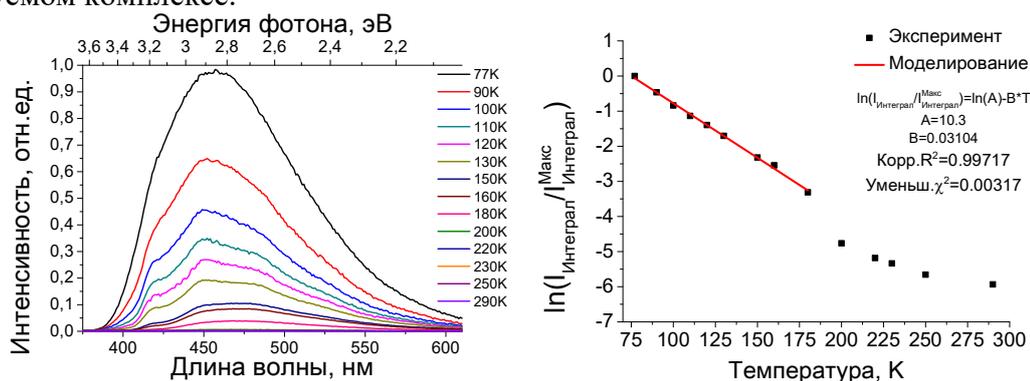


Рис. 1. Температурная зависимость спектра фотолюминесценции (слева) и нормированной интегральной интенсивности спектра фотолюминесценции (справа) поликристаллического комплекса $\{[AgL_2](NO_3)\}_2$ при $\lambda_{\text{Возб}} = 315 \text{ нм}$.

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

Спиновый переход в комплексе нитрата Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом: влияние воды на термический гистерезис и кооперативность спинового перехода

К.А. Виноградова^{а,б}, Д.П. Пищур^а, И.В. Корольков^а, М.Б. Бушуев^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

vinogradova@niic.nsc.ru

Комплекс нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом, демонстрирующий спиновый переход с широкой петлей гистерезиса около комнатной температуры, известен с 1986 г [1]. Он является прототипом целой серии цепочечно-полимерных комплексов железа(II), обладающих спиновым переходом. В настоящей работе детально переисследованы магнитные и термодинамические свойства этого координационного полимера $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ATrz = 4-амино-1,2,4-триазол) с целью выявления влияния воды на характеристики спинового перехода [2]. Установлено, что различное количество внешнесферной воды существенно влияет на характер спинового перехода (Рис. 1а). При измерении магнитных свойств под вакуумом, в случае когда комплекс полностью теряет внешнесферную воду, наблюдается широкая петля гистерезиса (ширина ~ 30 К), $T_c \uparrow = 337 - 345$ К, $T_c \downarrow = 316 - 313$ К. При исследовании поведения комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в запаянных ампулах образец демонстрирует узкую петлю гистерезиса (ширина $\sim 1 - 4$ К), $T_c \uparrow = 326 - 329$ К, $T_c \downarrow = 326 - 324$ К. В работе было показано, что обсуждаемый комплекс легко адсорбирует воду в интервале от 0.5 до 16 молекул воды на фрагмент $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2$. Таким образом, когда количество молекул воды в интервале 1.25 – 1.6 комплекс демонстрирует узкий двухступенчатый переход, при этом кинетика всех переходов $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ и $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ (Рис. 1б) носит некооперативный характер. Для случая $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3.6 - 16.6$) снова наблюдается широкая петля гистерезиса, но уже при других температурах ($T_c \uparrow = 319 - 321$ К, $T_c \downarrow = 300 - 315$ К), также меняется характер кинетики перехода $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ на кооперативный (Рис. 1б).

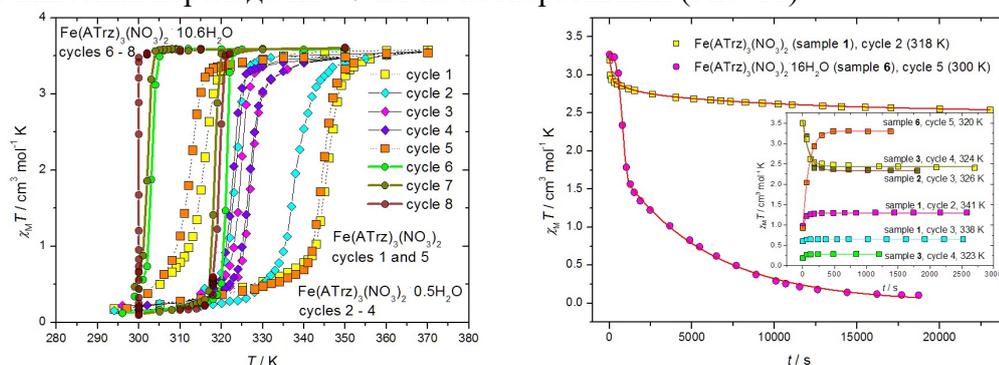


Рис. 1. Спиновый переход и кинетические кривые комплекса $\text{Fe}(\text{ATrz})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Впервые оценена энергия активации перехода $\text{LS} \rightarrow \text{HS}$ для комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами ($\sim 1000 - 2000 \text{ kJ mol}^{-1}$). Выявлены корреляции между $T_{\text{onset}} \uparrow$, величиной ΔH и содержанием воды.

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

[1] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva and S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, 1986, **12**, 207–215.

[2] M. B. Bushuev, D. P. Pishchur, I. V. Korolkov and K. A. Vinogradova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 4056-4068.

Изучение смачиваемости на гладкой химически однородной поверхности CdS

А. Н. Колодин^а

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

kolodin@niic.nsc.ru

В настоящее время материалы на основе CdS с заданными параметрами смачивания представляют большой интерес. Гидрофильные системы CdS хорошо зарекомендовали себя в фотовольтаике, а также в качестве фотокаталитических систем. Супергидрофобные поверхности CdS нашли широкое применение в качестве фильтров по очистке воды от нефтяных загрязнений.

Создание новых материалов с регулируемой смачиваемостью, в том числе супергидрофобных, невозможно без исследования термодинамических свойств их поверхностей. Эффективным инструментом исследования поверхностей является метод определения краевых углов. Количественное описание смачиваемости плоских поверхностей обычно производится с помощью трех классических уравнений: Дюпре-Юнга, Вентцеля и Касси-Бакстера. Тем не менее, эти термодинамические зависимости часто не могут быть использованы в силу отсутствия значений краевых углов для гладких химически однородных поверхностей многих материалов. Особенно в тех случаях, когда микро- или нанотекстура поверхности создается выращиванием на поверхности наночастиц различными методами. Получить гладкие, химически однородные поверхности, например, полированием и напрямую измерить на них краевой угол представляется весьма сложной и зачастую непреодолимой технической задачей.

В данной работе предложен новый подход косвенной оценки параметров смачивания гладкой химически однородной поверхности CdS (рис. 1). Наночастицы CdS на полистирольные подложки высаживали методом CBD. Далее поверхности пленки CdS и чистой полистирольной подложки были модифицированы с помощью магнетронного напыления тонкой металлической пленки Au-Pd. Этот прием позволил рассчитать коэффициент шероховатости пленки CdS и оценить параметры смачивания гладкой химически однородной поверхности CdS. Значения краевых углов капель воды, формамида и диэтиленгликоля составляют: $76\pm 2^\circ$, $70\pm 2^\circ$, $69\pm 2^\circ$, соответственно. По теориям Оуэнса-Вендта и Ву рассчитаны значения полной свободной поверхностной энергии (28.2 и 33.3 мДж/м², соответственно). Полученные данные использовали для анализа смачиваемости подложек с наночастицами CdS в зависимости от шероховатости, а также возможности создания из них гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных покрытий.

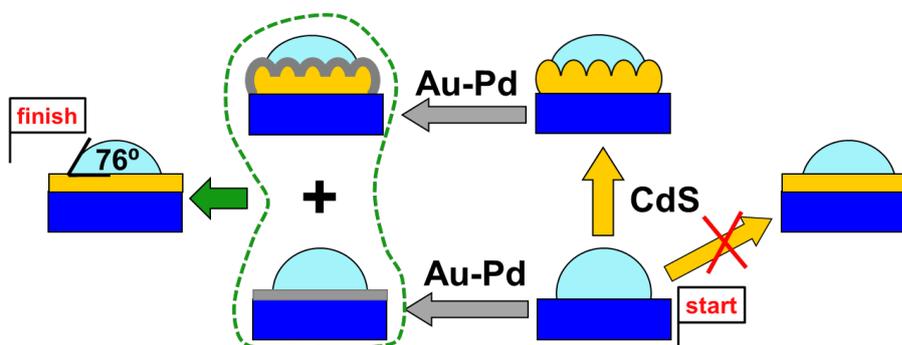


Рис. 1. Метод косвенной оценки параметров смачивания гладкой химически однородной поверхности CdS

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проекты № 15-13-00080)

Синтез азот-допированных двухслойных углеродных нанотрубок и их электрохимические свойства

Е. В. Лобяк

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

lobiakev@niic.sbras.ru

Углеродные наноматериалы широко применяются в качестве материала для электрохимических источников хранения энергии и суперконденсаторов. Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря выдающимся оптическим, электронным, термическим, механическим и химическим характеристикам привлекают внимание в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Как правило, для селективного синтеза УНТ в больших масштабах используют метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD). При этом CCVD синтез является многовариабельным процессом с возможностью контроля параметров: катализаторов Fe, Co, Ni и их комбинаций, источника углерода – CH_4 , C_2H_2 или C_2H_4 , температуры синтеза в диапазоне от 500 °C до 1100 °C.

Введение гетероатома в УНТ значительно влияет на их электронную структуру. Хорошо известно, что допирование УНТ различными элементами, например, азотом, бором или калием, позволяет изменять как электронные, так и химические свойства нанотрубок. Замена углерода атомом азота приводит к улучшению проводимости нанотрубок. Наибольшее число работ посвящено синтезу и исследованию азот-допированных многослойных УНТ (N-МУНТ) в следствие простоты синтеза и масштабов производства МУНТ. Работ, посвященных синтезу азот-допированных однослойных УНТ (N-ОУНТ) существенно меньше. Наконец, работ, связанных с синтезом N-ДУНТ ещё меньше из-за сложности их синтеза. ДУНТ объединяют в себе лучшие свойства МУНТ ОУНТ такие как превосходные механические, химические и электрические характеристики. При этом ДУНТ особенно интересны возможностью модифицирования внешнего слоя при неизменном состоянии внутреннего.

В настоящей работе был выполнен CCVD синтез N-ДУНТ в горизонтальном кварцевом трубчатом реакторе длиной 2 м и диаметром 10 см с постоянной температурной зоной около 15 см. Для синтеза был использован катализатор $\text{MgO}_{0.99}(\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x)_{0.01}\text{O}$, приготовленный методом взрыва. Реакционная смесь газов CH_4 и H_2 пропусклась через CH_3CN и подавалась в CVD реактор. В зависимости от температуры и времени синтеза были получены N-ДУНТ с разным содержанием азота. Полученные N-ДУНТ были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Формы и количество инкорпорированного азота были установлены с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Синтезированные N-ДУНТ продемонстрировали перспективные результаты в качестве материала электрода в суперконденсаторах.

Автор благодарит научных руководителей проф., д.ф.-м.н. А. В. Окопуба, д.х.н. Л. Г. Булушеву. Коллектив лаборатории физикохимии наноматериалов. Emmanuel Flahautu Pierre Lonchambon, CIRIMAT, Тулуза, Франция.

Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектрометрии 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. ИИХ СО РАН низкоградиентным методом Чохральского выращивают уникальные скантационные монокристаллы $CdWO_4$ (CWO), которые находят применение в лазерной физике, фотокатализе и электронике [1]. Для создания монокристаллов CWO высокого качества особое внимание уделяют характеристикам 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 спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Этот метод позволяет одновременно определять до 70 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. Выбирая инструментальные условия, особое внимание уделяли изучению влияния мощности плазмы и скорости потока газа носителя на аналитический сигнал примесей, были подобраны аналитические линии для элементов-примесей и концентрация матричного компонента, выбран способ построения градуировочной зависимости с использованием внутреннего стандарта (Sc), проведена оценка метрологических характеристик разработанной методики.

В результате определены условия проведения ИСП-АЭС анализа кадмия и его оксида, обеспечивающие достоверное определение аналитов: величина мощности плазмы, скорость распылительного потока аргона, аналитические линии для 41 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-найденно» выполнена проверка правильности результатов анализа, проведено сопоставление результатов анализа с независимым методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Разработанная ИСП-АЭС методика анализа кадмия и его оксида позволяет определять 41 элементов-примесей с ПО (по 3s-критерию) на уровне $n \cdot 10^{-7}\%$ мас. для: Ba, Be, Cu, Li, Mg, Mn, Nb, Sr, V, Zn, Zr; $n \cdot 10^{-6}$ мас. для: Al, As, Ca, Cr, Ga, Hf, Mo, Ni, P, Re, Sb, Ti; $n \cdot 10^{-5}$ мас. для: Ag, Au, B, Co, Fe, Hg, In, K, Na, Pb, Rb, Se, Si, Sn, Ta, W; $n \cdot 10^{-4}$ мас. для: Bi, Ge. 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. Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Ya.A., Zhdankov V.N. // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 236, P. 24-31.

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

Ферромагнитные материалы на основе нанокompозитных пленок карбонитрида кремния

Р. В. Пушкарев,^a Н. И. Файнер^a

^aИHX CO PAH, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

pushkarev@niic.nsc.ru

Материалы, обладающие одновременно магнитными и полупроводниковыми свойствами, представляют большой интерес для развивающейся области микроэлектроники – спинтроники. Различными научными группами ведется поиск материалов, которые бы удовлетворяли всем требованиям, предъявляемым к устройствам спинтроники [1,2]. Тем не менее, температура Кюри этих материалов все еще недостаточно высока для потенциального применения. Таким образом, поиск новых ферромагнитных полупроводников является актуальной задачей современного материаловедения.

Материал, основанный на аморфной полупроводниковой матрице SiC_xN_y , является одним из примеров перспективных соединений для решения этой проблемы. Главным достоинством этого материала является возможность изменения ширины запрещенной зоны от близкой таковой у диэлектрика Si_3N_4 до значения полупроводникового SiC с помощью варьирования состава аморфной матрицы. Нужно отметить, что магнитные керамики такого состава были получены ранее и описаны в литературе [3].

В данной работе мы приводим результаты по синтезу магнитных пленок SiC_xN_y методом химического осаждения из газовой фазы на кремниевых подложках с помощью термической активации (800-1000 °C). Источником элементов для создания аморфной матрицы являлись кремнийорганические соединения (гексаметилдисилазан и трис(диэтиламино)силан), хорошо зарекомендовавшие себя в качестве предшественников для получения пленок карбонитрида кремния. Присутствие ферромагнитной фазы в матрице карбонитрида кремния обеспечивались введением в газовую фазу паров ферроцена, как источника атомов железа.

Структура полученных пленок зависит как от многих параметров процесса осаждения, так и от состава газовой фазы, в частности, типа используемого дополнительного газа. Пленки, полученные при температуре 1000 °C, представляют собой нанокристаллы фаз Fe_3Si , 6H-SiC и графита, распределенные случайным образом в аморфной матрице карбонитрида кремния и аморфного углерода. На поверхности этих пленок не наблюдается каких-либо признаков окисления, в то время как поверхность пленок, полученных при 900 °C, покрыта кристаллами оксида железа. При движении от поверхности к подложке состав материала меняется: на смену оксиду железа приходит силицид Fe_3Si . Методом GI-XRD было показано, что процесс окисления происходит только на поверхности материала.

Полученные пленки являются ферромагнитными при комнатной температуре. Намагниченность насыщения изменяется в диапазоне от 10 до 25 э.м.е./см³ в зависимости от состава полученной пленки и наличия в ней оксида железа. Электрофизические свойства материала, такие как удельное сопротивление, изменяются в широком диапазоне от 10⁻³ до 10⁵ Ом×см в зависимости от состава аморфной матрицы карбонитрида кремния.

[1] D.D. Awschalom, M.E. Flatte, *Nat. Phys.*, **2007**, 3, 40–44.

[2] T. Dietl, *Nat. Mater.*, **2010**, 9, 965–974

[3] F. Jiménez-Villacorta, J. Sánchez-Marcos, E. Céspedes *Phys. Rev. B.*, **2010**, 82, 134413.

Координационная химия 4-амино-2,1,3-бензотиадазола на примере комплексов Zn, Cd и Ag

Т.С.Сухих^а, В.Ю.Комаров^а, Д.С.Огиенко^а

^аИХ СО РАН, пр. Лаверентьева 3, Новосибирск 630090
sukhikh@niic.nsc.ru

В настоящее время для создания OLED-устройств, фотоэлементов и красителей в качестве люминесцентных материалов широко изучаются органические соединения – малые молекулы и полимеры, в том числе на основе 2,1,3-бензотиадазола (btd). Координационная химия производных btd не изучена в достаточной степени, и известны лишь единичные данные по люминесцентным свойствам соответствующих комплексов. Данная работа направлена на развитие этой химии на примере комплексов Zn(II), Cd(II) и Ag(I) с 4-амино-2,1,3-бензотиадазолом (L) и изучение их фотофизических свойств.

Были изучены реакции комплексообразования L с AgNO₃. В зависимости от условий проведения реакций можно выделить комплексы с разным соотношением Ag : L : 1,1 : 2 и 1 : 3. По данным РСА лиганд L в этих соединениях координируется различными способами: атомом N аминогруппы, N гетероцикла, или является мостиковым с участием в координации обоих атомов (Рис. 1). По-видимому, эти группы имеют близкую координирующую способность.

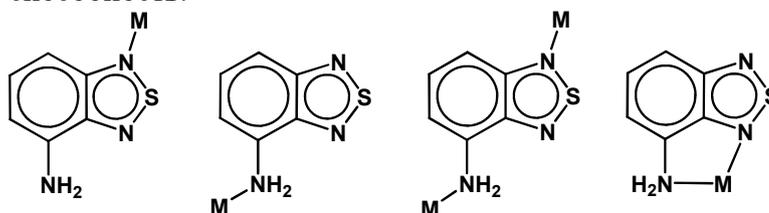


Рис. 1

Кроме того, были синтезированы новые комплексы [ZnL(H₂O)Cl₂] и [CdL₂(H₂O)₂(NO₃)₂]. Лиганд L в данных соединениях также координируется различными способами. В связи с этим было проведено квантово-химическое исследование L и модельных комплексов Zn, Cd, Cu и Ag с L (расчеты проводились В.Ю. Комаровым совместно с Э. Бенасси, постановка задач и интерпретация полученных данных проводилась Т.С. Сухих) с целью установить возможные факторы, влияющие на реализацию того или иного способа координации. Особое внимание уделялось модельным комплексам с хелатным L (Рис. 1), поскольку синтезированных структурно охарактеризованных аналогов с таким типом лиганда не известно. Для анализа нековалентных взаимодействий использовался нестандартный метод, включающий теорию «атомы в молекулах» (AIM) и анализ графиков индекса нековалентных взаимодействий (NCI) [1]. С помощью этого метода было подтверждено наличие или отсутствие взаимодействий металл-лиганд и лиганд-лиганд (Рис. 2).

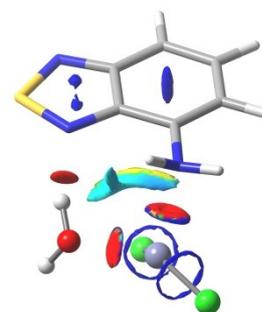


Рис. 2

На основании анализа спектров электронного поглощения и фотолюминесценции комплексов, синтезированных в данной работе и полученных ранее, была установлена эмпирическая зависимость положения полос в спектрах от способа координации L. В том случае, когда лиганд координирован монодентатно атомом N аминогруппы, полоса эмиссии смещена в коротковолновую область по сравнению со свободным L. Если L координирован монодентатно атомом N гетероцикла или мостиковым образом, то полоса смещается в длинноволновую область (даже если имеется дополнительный лиганд, координированный с помощью аминогруппы). Полученные данные были интерпретированы с точки зрения квантово-химических расчетов.

[1] J. R. Lane, J. Contreras-García *et al.* J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 3263.

Преимущество фторирования над окислением для сенсорных свойств графена

В.И. Сысоев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

sysoev@niic.nsc.ru

Графеновые материалы имеют высокую чувствительность к изменению зарядового состояния на поверхности, что открывает возможность использовать их в качестве газовых сенсоров для определения электрон-донорных и электрон-акцепторных молекул. Наличие функциональных групп на поверхности графена способствует формированию специфичных адсорбционных мест. При этом сила взаимодействия адсорбент-адсорбат, кинетика адсорбции и перенос заряда в системе будут зависеть от природы функциональной группы. В литературе наибольшее внимание уделяется сенсорным свойствам оксида графена и его производным. Такие материалы имеют высокую чувствительность, а при замещении кислородсодержащих групп на азот происходит увеличение сенсорного отклика по отношению к диоксиду азота, в то время как введение фосфора приводит к увеличению чувствительности к присутствию молекул аммиака.

В настоящей работе было исследовано влияние фтор- и кислородсодержащих групп на сенсорные свойства графена. В качестве исходных материалов были выбраны оксид графита, оксифторид графита и фторид графита. Из экспериментальных кривых электрического отклика были оценены кинетические характеристики адсорбции-десорбции и термодинамические параметры адсорбции для сравнения эффективности материалов. Кроме того, для подтверждения полученных данных были проведены *in situ* рентгеновские фотоэлектронные исследования десорбции молекул и квантово-механические расчеты. Результаты показали, что наличие фторсодержащих групп химически модифицированного графена отвечают и обеспечивают более эффективную десорбцию при комнатной температуре по сравнению с кислородсодержащими группами. В случае оксифторированного графена для ускорения процессов адсорбции/десорбции молекул диоксида азота (рис. 1 (А)) необходимо увеличить температуру образца до 75°C. Полученный материал имеет чувствительность на уровне $9,5\% \cdot \text{ppm}^{-1}$ (рис. 1 (Б)).

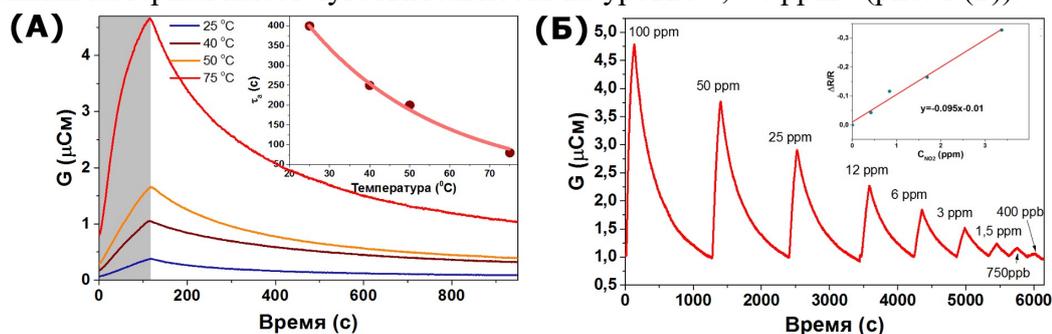


Рис. 1. Сенсорный отклик пленки восстановленного оксифторида графена на воздействие NO_2 при температурах 25, 40, 50 и 75°C. Во вставке приведена зависимость времени адсорбции от температуры (А). Изменение отклика при уменьшении концентрации NO_2 при температуре 75°C (Б).

Автор благодарит д.ф.-м.н., профессора А. В. Окотруба, д.х.н. Л. Г. Булушеву и к.ф.-м.н. А. В. Гусельникова

Исследование электронного строения комплексов ниобия с дисульфидными мостиковыми лигандами (S₂)²⁻

А. Д. Федоренко, С. А. Далматова, С. А. Лаврухина

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

Халькогенидные биядерные комплексы ниобия являются удобными модельными структурами для изучения природы электронного взаимодействия дисульфидной группы (S₂) с атомами переходных металлов в случае цепочечных одномерных структур халькогенидов переходных металлов.

Основным структурным фрагментом в изучаемых комплексах является кластерный фрагмент [Nb₂S₄]. В идеализированном виде он представляет собой прямоугольную бипирамиду, в основании которой лежит прямоугольник [S₄], образованный двумя дисульфидными группами (S₂) ковалентно связанных атомов серы. Два атома металла расположены в вершинах бипирамиды и лежат на оси, перпендикулярной прямоугольной плоскости (S₄). Присутствие в составе фрагмента [Nb₂S₄] дисульфидной группы (S₂) определяет важные особенности электронного строения комплексов. Наличие группы (S₂) рассматривается как электронный резервуар, играющий значительную роль в свойствах этих веществ [1,2].

Наличие в группе (S₂)²⁻ двух верхних антисвязующих орбиталей π_g, близких по энергии, приводит к донорной способности. С другой стороны, наличие у группы (S₂)²⁻ антисвязующей незанятой орбитали σ* приводит к появлению у группы (S₂)²⁻ акцепторных свойств. Следовательно, на σ*-орбиталь может происходить перераспределение электронной плотности с атомов металла. Соответственно, появление электронной плотности на σ* будет зависеть от природы металла, а также от природы внешнесферных лигандов. Таким образом, изменения в донорной способности внешних лигандов может существенно влиять на электронную структуру кластера.

В настоящей работе проведено детальное изучение электронного строения биядерных комплексов [Nb₂S₄(асас)₄] и K₄[Nb₂S₄(ох)₄] (асас = ацетилацетонат, ох = оксалат) методами рентгеновской спектроскопии и квантовой химии. Для интерпретации экспериментальных S Kβ и Nb Lβ_{2,15} спектров атомов серы и для анализа характера взаимодействия между 3p-АО атомов серы и 4d-АО атомов ниобия в той или иной МО в изученном ряду комплексов ниобия с мостиковыми дисульфидными лигандами были построены малликовские заселенности перекрытия и парциальные плотности состояний для соответствующих атомов. Положительные значения заселенностей перекрытия отвечают связывающему характеру МО, соответствующей тому или иному занятому уровню, проявляющемуся в рассматриваемых S Kβ и Nb Lβ_{2,15} спектрах, а отрицательные значения соответствуют разрыхляющим МО.

Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. Мазалова Л.Н., а также к.х.н. Гущина А.Л. и д.х.н. Соколова М.Н. за предоставленные образцы.

[1] A. V. Rogachev, A. L. Gushchin, P.A. Abramov, E. A. Kozlova, C. Vicent, D. Piryazev, A. Barlow, M. Samoc, M. G. Humphrey, R. Llusar, V. P. Fedin, M. N. Sokolov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 17, 2865.

[2] M. N. Sokolov, A. L. Gushchin, S. V. Tkachev, D. Yu. Naumov, P. Nunez, P. Gili, J. G. Platas, V. P. Fedin, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2371.

Синтез, кристаллическая структура и сорбционные свойства координационных полимеров на основе анионов перфторированной 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты

А. М. Чеплакова

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

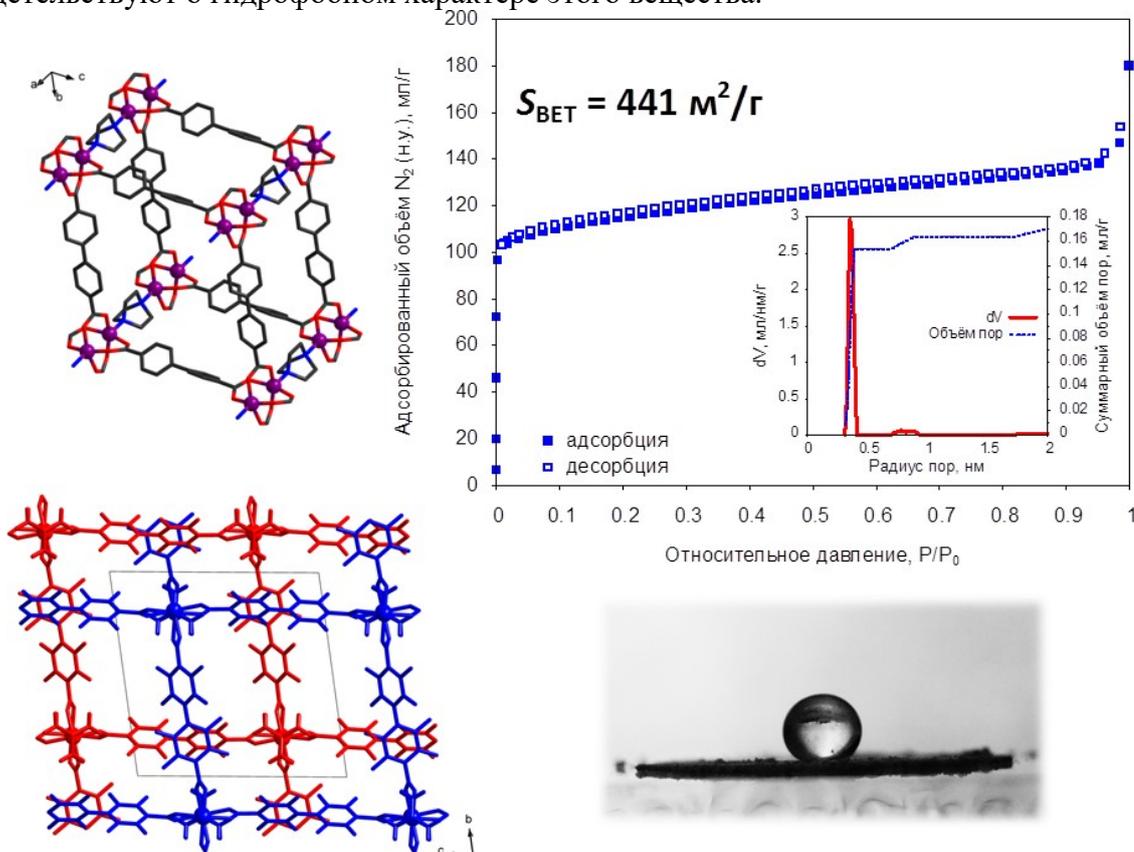
^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

cheplakova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для сорбции и разделения газов. Как правило, в качестве мостиковых лигандов используют анионы ароматических карбоновых кислот. Введение в состав лиганда атомов фтора может привести к существенному изменению поверхностных свойств. Цель данной работы заключается в синтезе новых МОКП на основе цинка и анионов перфторированной бифенилдикарбоновой кислоты $H_2ofBPDC$, установлении кристаллической структуры и изучении поверхностных свойств таких МОКП.

Синтез МОКП на основе анионов перфторированных карбоновых кислот идет при более низких температурах, а в качестве растворителей подходит вода, спирты и ацетонитрил. В зависимости от условий проведения синтеза были получены 6 новых МОКП цепочечного, слоистого и каркасного строения.

Из ряда полученных соединений наибольший интерес с точки зрения сорбции представляет полимер каркасного строения $[Zn_2(ofBPDC)_2dabco]$. Несмотря на дважды взаимопроросшую структуру, он является пористым, удельная площадь поверхности составляет $441 \text{ м}^2/\text{г}$. Значения углов смачивания и характер изотерм адсорбции паров воды свидетельствуют о гидрофобном характере этого вещества.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00027).

Электронные транспортные свойства термоэлектриков на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов с двойными замещениями

Г. Е. Яковлева^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
galina.yakovleva.91@mail.ru

Современная энергетика является одним из основных источников негативного влияния на окружающую среду. Около 60% тепловой энергии, получаемой при сгорании органического топлива, теряется в процессе ее преобразования в электричество или в механическую энергию. Поэтому очень актуальны разработки более эффективных способов преобразования тепла в другие виды энергии, а также внедрение технологий использования тепловых потерь, путем их преобразования в электрическую энергию. Термоэлектрические генераторы являются устройствами, которые позволяют преобразовать низкопотенциальные тепловые потери в полезное электричество, существенно снизить тепловые потери в процессе преобразования и уменьшить отрицательное воздействие энергетика на окружающую среду.

Основной проблемой термоэлектрических генераторов является относительно низкая эффективность преобразования, которая в основном определяется свойствами термоэлектрических материалов [1]. Поэтому важнейшей задачей в области термоэлектрического преобразования является разработка новых материалов с высокой термоэлектрической эффективностью.

Халькогениды переходных металлов являются слоистыми соединениями, в которых внутри слоев действуют сильные ковалентные связи, а между слоями – слабые Ван-дер-Ваальсовы силы [2]. В данной работе исследуется такой представитель данного класса соединений, как WSe_2 . Этот материал является полупроводником р-типа с концентрацией носителей заряда порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Высокоэффективные термоэлектрические материалы в основном являются высоколегированными полупроводниками или полуметаллами с концентрацией носителей 10^{19} см^{-3} и более. Поэтому целью данной работы является увеличение концентрации носителей заряда в диселениде вольфрама путем замещения атомов в катионной и анионной подрешетке для увеличения термоэлектрической эффективности.

Замещение атомов металла в катионной подрешетке приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда, так как замещающий элемент, а именно Nb, выступает в качестве акцепторной примеси, ввиду образования нескомпенсированного заряда. Замещение атомов халькогена в анионной подрешетке приводит к незначительному изменению ширины запрещенной зоны, к слабому изменению электропроводности и незначительному улучшению коэффициента Зеебека.

В данной работе были исследованы температурные зависимости электропроводности и термоэдс поликристаллических образцов $W_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$ в диапазоне температур 77 – 298 К. Было установлено, что наибольшую эффективность имеют материалы с 2% замещением Nb в кристаллической решетке. Самый высокий показатель термоэлектрической мощности, определяемым произведением квадрата термоэдс на электропроводность, показал образец $W_{0.02}Nb_{0.98}S_{0.6}Se_{0.4}$. Его величина составила $867 \text{ мкВт/м}\cdot\text{К}^2$.

[1] Дмитриев А. В., Звягин И. П., *Успехи физических наук*, **2010**, 180, 821.

[2] D. Wickramaratne, F. Zahid, Roger K. Lake, *The journal of chemical physics*, **2014**, 140,1.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Стеновые доклады

Селективная адсорбция газов одностенными углеродными нанотрубками TUBAL

Т.О. Григоров^{а,б}

^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

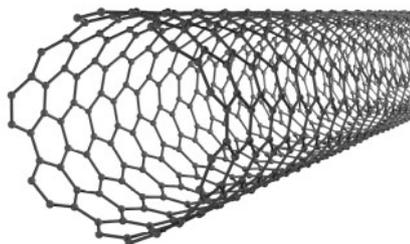
timur.grigorov@yandex.ru

Углеродные материалы и, в частности, углеродные нанотрубки привлекают внимание многочисленных групп исследователей в связи с их необычным строением и свойствами. Наибольшее число исследований сосредоточено в области электрофизических свойств, для применений в которых требуется относительно небольшое количество нанотрубок. Сравнительно недавно компания OCSiAl разработала технологию многотоннажного производства одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) с узким распределением по диаметру (1,5–1,6 нм) и высокой чистотой (~75%), в которых основной примесью являются зауглероженные частицы катализатора (Fe). Такие геометрические характеристики являются в совокупности с высокой химической и термической устойчивостью SWCNT делают их идеальными объектами для изучения адсорбции газов и паров.

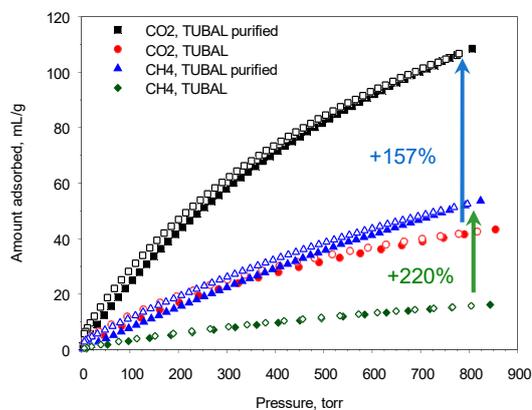
Целью настоящей работы является исследование адсорбционных свойств SWCNT по отношению к азоту, углекислому газу, метану и воде.

При синтезе SWCNT каталитическим методом образцы неизбежно содержат остаточные примесные частицы металлического катализатора. Кроме того, доля закрытых трубок в таких образцах достаточно высока. Эти факторы драматическим образом сказываются на газовой адсорбции. Нами проведены сравнительные исследования адсорбции N₂, CO₂ и CH₄ на коммерчески доступных SWCNT марки TUBAL до и после очистки 2 М р-ром HNO₃. Такой способ очистки позволяет эффективно удалить металлические частицы, в том числе покрытые слоем углеродной сажи, а также вскрыть концы SWCNT. Все образцы SWCNT охарактеризованы набором современных физико-химических методов, включая колебательную спектроскопию и микроскопию.

Величина сорбционной ёмкости после очистки SWCNT по диоксиду углерода возрастает на 157%, достигая 20 масс. %, а по метану — на 220%, достигая величины 4 масс. % при 273 К. Расчёт методом IAST показывает селективность для бинарных смесей CO₂/CH₄ выше 4 при всех концентрациях и давлениях до 1 бар. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования SWCNT самостоятельно или в составе композитов для улавливания CO₂ и очистки природного газа.



Модель строения SWCNT



Изотермы адсорбции CO₂ и CH₄

РФЭС и РЭС исследование твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($\text{M}=\text{Re}, \text{Nb}$)

С.А.Далматова^{а,б}, А.Д. Федоренко^а, А. Ю. Леднева^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

dalmatova.s@yandex.ru

Материалы на основе халькогенидов переходных металлов широко используются в электронике, оптике, катализе и т.д. Модификация данных соединений с помощью допирующих примесей приводит к сильному изменению проводящих свойств, что может позволить получить материалы с необходимыми характеристиками. В данной работе исследовались твердые растворы на основе MoS_2 , допированные неизовалентными атомами металла (электронно-избыточным Re и электронно-дефицитным Nb по сравнению с Mo) методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС). Так, в работе [1] было показано, что при допировании MoS_2 атомами Nb происходит смена типа проводимости с полупроводниковой на металлическую. В случае же допирования рением проводимость значительно увеличивается, однако тип проводимости сохраняется. Для понимания механизмов проводимости необходимо изучить электронное строение данных соединений. Методы РЭС и РФЭС позволяют селективно изучить изменение электронной плотности на отдельных атомах в результате введения допанта в структуру.

Методами РФЭС и РЭС были изучены серии образцов $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) и $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$). Анализ РФЭС и РЭС спектров показал, что происходит перераспределение электронной плотности с атомов Re на близлежащие атомы Mo и S, а при увеличении концентрации допанта более 10% происходит формирование металлокластеров с участием атомов рения. Для соединений MoS_2 с Nb при добавлении Nb положения линий ниобия, серы и молибдена сдвигаются в область низких энергий и при дальнейшем увеличении концентрации Nb изменяются незначительно. Данное поведение объясняется сменой типа проводимости MoS_2 с полупроводникового на металлический. В данных образцах наряду с основной фазой содержатся окисленные формы.

При замещении атома молибдена рением при $x < 0.10$ образец должен проявлять магнитные свойства за счет избыточного неспаренного электрона на атоме рения. Однако, по данным магнитной восприимчивости и ЭПР образцы $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ диамагнитны даже при малых концентрациях допанта. Было сделано предположение, что в образце происходит образование кластера при малых концентрациях рения, что было исследовано с помощью квантово-химических расчетов в программе ADF BAND.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-13-00674. Авторы благодарят научного руководителя Л.Н. Мазалова и В.Е. Федорова, а также И.П. Асанова за РФЭС-исследование.

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

Композиты на основе полибензимидазола в качестве тензорезистивных элементов

В. А. Кузнецов^{а,б}

^аИHX CO PAH, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

В последнее время перспективным направлением в области исследования новых функциональных материалов для гибкой электроники является создание композиционных материалов, представляющих собой проводящую фазу в диэлектрической полимерной матрице. В качестве проводящей фазы широкое применение находят углеродные наноструктурированные материалы. Одним из широких направлений исследований таких новых функциональных материалов является исследование тензорезистивного эффекта в них и создание тензорезисторов на их основе [1]. Для различных областей применения требуются различные функциональные свойства. Для создания тензорезисторов, в частности, могут требоваться такие механические характеристики чувствительного материала, как высокое сопротивление механической ползучести, механическая прочность, высокая стойкость к износу. С этой точки зрения одним из наиболее подходящих полимеров является полибензимидазол [2]. Для исследования тензорезистивного эффекта в композитах на основе полибензимидазола была подготовлена серия образцов с различным содержанием проводящего наполнителя. В качестве наполнителя использовались малослойный графен (МСГ) и графитовые нанопластины (ГНП). Для получения композитов с МСГ и ГНП была использована одинаковая методика синтеза, в качестве предшественников были взяты порошки МСГ и природного графита. С помощью ультразвуковой обработки порошка в растворе поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бис-дибензимидазола (ОПБИ) в N-метил-2-пирролидоне были получены устойчивые коллоидные дисперсии частиц МСГ или, в случае природного графита, частиц ГНП. Пленки были сформированы методом полива из раствора на стеклянные подложки.

Экспериментально было определено несколько параметров пленочных образцов: коэффициент тензочувствительности, механический гистерезис, ползучесть и усталостная характеристика. Коэффициент тензочувствительности определялся как отношение относительного изменения электрического сопротивления образца к его линейной деформации (относительному изменению длины) при деформациях от -0,12 до +0,12%. Показано, что для различных содержаний наполнителя коэффициент тензочувствительности одинаков в рамках погрешности и равен в среднем 16. Механический гистерезис, определяемый как различие электрического сопротивления образца при возрастании и уменьшении деформации, имеет значение менее 0,05%. Так же показано, что ползучесть, определяемая как изменение электросопротивления образца во времени при фиксированном значении деформации +0,12%, составляет менее 0,1% в течение одного часа. Исследование усталостных характеристик образцов показало, что коэффициент тензочувствительности сохраняет свое значение как минимум до 100'000 знакопеременных циклов сжатия-растяжения с деформацией $\pm 0,12\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00674).

[1] J. Zhao, C. He, R. Yang, Z. Shi, M. Cheng, W. Yang, G. Xie, D. Wang, D. Shi, G. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, *101*, 063112.

[2] H. Saleem, A. Edathil, T. Ncube, J. Pokhrel, S. Khoori, A. Abraham, V. Mittal, *Macromol. Mater. Eng.*, **2016**, *301*, 231.

Влияние конформации тиакаликсаренов на электронную структуру

С. А. Лаврухина,^a А. Д. Федоренко^a

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

Каликсарены (КА) и тиакаликсарены (ТКА) представляют собой макроциклические соединения, в структуре которых можно выделить верхний и нижний обод, при этом данные молекулы могут находиться в конформации конус, частичный конус, 1-2-альтернат и 1-3-альтернат (рис. 1). Важной особенностью КА и ТКА является возможность функционализации молекул путем замещения верхнего и/или нижнего ободов различными функциональными группами, замена метиленовых мостиков на S, SO, SO₂, N, NO-мостики и т.д., а также изменения конформации молекул, что открывает широкие возможности для применения молекул КА и ТКА в различных областях химии, биологии, физики, в частности в технологиях молекулярного распознавания.

В этой связи возникает вопрос о влиянии конформации на электронную структуру и как следствие и на физические и химические свойства молекул КА и ТКА. Методы рентгеновской эмиссионной (РЭС), рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES, EXAFS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также квантово-химические методы являются высоко характеристическими и эффективными методами изучения электронной структуры различных химических соединений.

В данной работе проведено изучение электронной структуры молекул ТКА методами РЭС, РФЭС, РСП и квантовой химии. Изучено влияние конформации молекул на РЭС и РСП. Проведены кванто-химические расчеты электронной структуры молекул ТКА в конформации конус 1,3-альтернат методом DFT в программном комплексе ADF, расчеты РСП углерода в программе FMDNES и в основном состоянии молекул и модели Z+1 в программном комплексе ADF. Проведено сопоставление экспериментальных К-краев поглощения

углерода молекул ТКА конформации конус, 1,3-альтернат и ациклической молекулы с результатами квантово-химических расчетов.

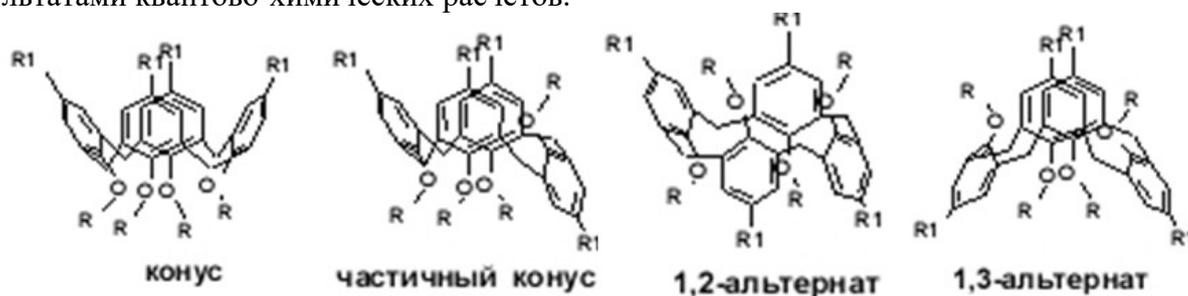


Рис. 1. Возможные конформации каликс[4]аренов

Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. Л. Н. Мазалова, а также д.ф.-м.н. А. В. Окотруба за получение рентгеновских спектров поглощения углерода и к.ф.-м.н. Ю. В. Федосееву за помощь в обработке и расчете рентгеновских спектров поглощения углерода.

Летучие комплексы редкоземельных металлов и циркония: синтез, структура и термические свойства

С.А. Мосягина,^{а,б} К.В. Жерикова,^а Н.В. Куратьева,^{а,б} П.А. Стабников^а Л.Н. Зеленина,^{а,б}
С.В. Сысоев,^а С.В. Трубин^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

masianiaapaser@mail.ru

Метод химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) позволяет получать композиционные покрытия, находящие применение в оптике, электронике, в качестве топливных элементов и т. д. Одним из перспективных направлений является нанесение керамического композиционного слоя термобарьерных покрытий (ТБП) методом МОСVD. В настоящее время в качестве материала данного слоя используют диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия ($ZrO_2-Y_2O_3$, YSZ). Повышение температуры рабочего тела в газовых турбинах нового поколения до 2000 К предъявляет более серьезные требования к составу ТБП. Допирование YSZ лантаноидами, например, неодимом и самарием, призвано улучшить характеристики покрытий.

Очевидно, что при переходе к технологиям, необходимо обеспечить возможность получения исходных соединений-предшественников (прекурсоров) в промышленных масштабах. В связи с этим нами были подобраны оптимальные условия проведения синтеза $Y(dpm)_3$, $[Nd(dpm)_3]_2$, $[Sm(dpm)_3]_2$ и $Zr(dpm)_4$ ($Hdpm$ – дипивалоилметан), позволяющие получать соединения чистотой не менее 98% с высокими выходами (не менее 70%) в обычных условиях в количествах lab-scale. Кроме того, для проведения МОСVD эксперимента необходима информация о физико-химических свойствах используемых прекурсоров, таких как особенности строения и термические характеристики. Кроме того, всегда остается актуальным вопрос получения новых, возможно, более подходящих по термическим свойствам, прекурсоров. В результате описаны новые структуры $[Y(en)(dpm)_3]$ (en = этилендиамин), $[Nd(dpm)_3]_2$, $[Sm(dpm)_3]_2$. Информацию о температурах плавления, давлении паров и поведении конденсированной фазы получены для дипивалоилметанатов $Zr(IV)$, $Nd(III)$, $Sm(III)$ и $Y(III)$ и его производных с тетраметилэтилендиамином ($tmeda$), бипиридиллом ($bipy$) и этилендиамином. Термическое поведение конденсированной фазы исследовано методами термогравиметрии, дифференциально-термического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. Основываясь на информации о термодинамических характеристиках фазовых переходов в конденсированной фазе, измерены давления паров статическим методом с мембранным нуль-манометром и эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией газовой фазы.

Поскольку при осаждении ТБП предпочтение отдается одноканальной системе доставки паров в реакционную зону, возникает вопрос о возникновении возможных взаимных влияний компонентов смеси на физико-химические, термические, свойства. Для проведения исследования были подготовлены смеси $Zr(dpm)_4$ с $Y(dpm)_3/[Nd(dpm)_3]_2/[Sm(dpm)_3]_2$ в разных соотношениях двумя способами: путем механического смешивания и через растворение в диэтиловом эфире. Смеси были изучены методами рентгенофазового анализа, ТГ/ДТА и методом потока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 16-19-10325. Авторы благодарят Плюснина П.Е. за проведенные термогравиметрические исследования.

Гетерометаллические кластерные комплексы $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$: получение, строение и свойства

Муравьева В. К.^{а, б}

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

^бИнститут химических наук Ренна, Университет Ренна 1, 35042 Ренн, Франция

muravyeva@niic.nsc.ru

Халькогенидные октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}$, где $\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ являются одними из наиболее изучаемых кластерных соединений на данный момент. Интерес к этим соединениям обусловлен их особыми химическими свойствами, а также набором перспективных физических свойств, таких как: обратимые окислительно-восстановительные превращения кластерного ядра, магнетизм и люминесценция [1, 2]. Недавно было показано, что неизовалентное замещение атомов металла в кластерном ядре может привести к значительным изменениям в электронной структуре соединения по сравнению с исходными гомометаллическими соединениями [3, 4].

Гетерометаллические кластерные соединения были получены высокотемпературной реакцией между ReSe_2 и MoSe_2 в расплаве цианида калия. В результате реакции был выделен кластерный полимер состава $\text{K}_6[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_5]$, имеющий цепочечное строение. При растворении полученного полимера был выделен молекулярный комплекс $\text{K}_5[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, содержащий кластерный анион $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{5-}$.

В данной работе обсуждаются условия получения, кристаллографические и спектроскопические данные для гетерометаллических кластерных комплексов $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}^n$. Окислительно-восстановительные свойства кластерного аниона $[\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ в растворе были изучены методом циклической вольтамперометрии. Было показано наличие трех окислительно-восстановительных переходов в сравнительно небольшом диапазоне потенциалов. Исследование локального строения полученных кластерных комплексов методом EXAFS-спектроскопии выявило сильное искажение кластерного ядра $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{Se}_8\}$, что также было подтверждено с помощью расчетов электронной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00085). Автор выражает благодарность научному руководителю д. х. н. Наумову Н. Г., лаборатории международного сотрудничества CLUSPOM, а также посольству Франции за предоставление гранта для обучения во франко-российской аспирантуре.

- [1] J.-C. P. Gabriel, K. Boubekour, S. Uriel and P. Batail, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2037-2066.
- [2] T. G. Gray, C. M. Rudzinski, E. E. Meyer, R. H. Holm and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4755-4770.
- [3] Y.M. Gayfulin, N.G. Naumov, M.R. Rizhikov, et al., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10019-10021.
- [4] S.B. Artemkina, N.G. Naumov, K.N. Kondrakov, et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 483-491.

Состав и свойства пленок, полученных в процессе PECVD из смеси ГМДС и кислорода

А.Г. Плеханов, Н.И. Файнер, Ю.М. Румянцев
ИНХ СО РАН, пр. акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090
plehanov@niic.nsc.ru

В последние годы тонкие пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$) рассматриваются, как материал для возможного применения их в таких технологических областях, как микроэлектроника, оптоэлектроника, квантовая электроника и солнечная энергетика. Ранее в работах [1,2] пленки оксикарбонитрида кремния были получены плазмохимическим методом с использованием смесей кремнийорганических предшественников с гелием, смесью азота с кислородом, или с оксидом азота. Представляет интерес использование в процессе в качестве дополнительного газа кислорода, что может существенно упростить его проведение. В данной работе проведены опыты со смесями ГМДС+ O_2 с разным отношением парциального давления кислорода к парциальному давлению ГМДС, равным 0.15, 0.22 и 0.34. Методами ИК-, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены типы химических связей, а так же элементный состав полученных пленок. Полученные пленки по своему составу близки к синтезированным из смеси ГМДС+He (рис1) и значительно отличаются от случая смеси ГМДС+ N_2 + O_2 .

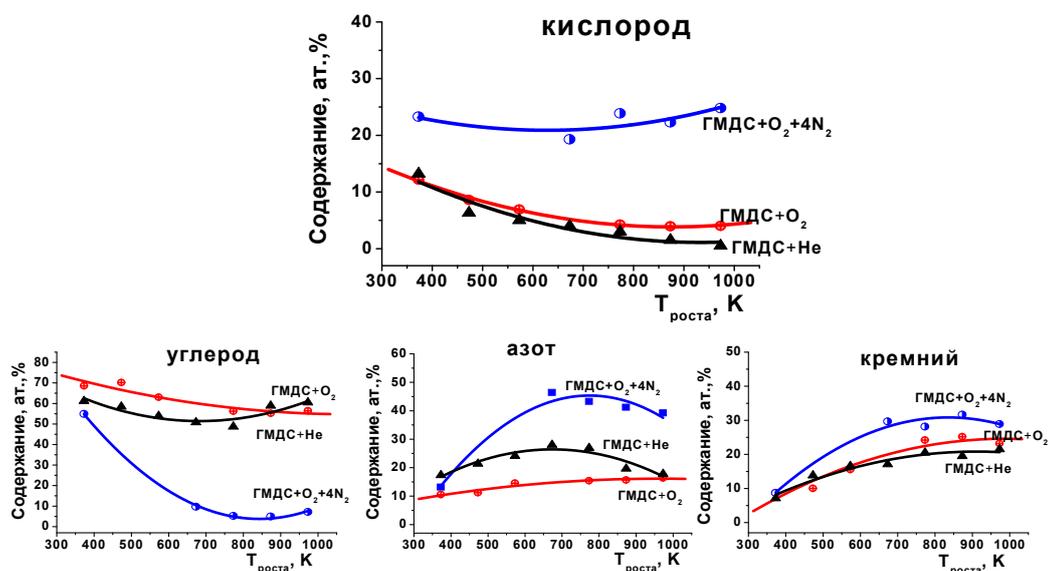


Рис. 1. Сравнение эволюции элементного состава пленок полученных из смесей ГМДС с O_2 , с He и со смесью O_2 +4 N_2 в зависимости от температуры синтеза

- [1] Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Часть I. Химический и фазовый состав. // *Физика и химия стекла*. - 2014. - Т. 40. - № 5. - С. 749-758.
- [2] Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Юшина И.В., Рахманова М.И. Фазовый состав и физико-химические свойства прозрачных нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния. // *Журнал структурной химии*. - 2016. - Т. 57. - № 6. - С. 1249-1256.

Получение наночастиц халькогенидов лантаноидов методом жидкостной эксфолиации

Т. А. Помелова

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

Халькогениды лантаноидов являются интересными соединениями с точки зрения их функциональных свойств и находят применение в качестве термоэлектриков, пигментов, оптических, люминесцентных и магнитных материалов [1-3]. Популярный подход к улучшению или модификации свойств материалов – это уменьшение размеров частиц, однако существует проблема получения наночастиц соединений лантаноидов, не содержащих кислород. Наиболее распространенные методы подхода «снизу вверх», широко применяемые для оксидов или оксохлоридов лантаноидов, неэффективны для халькогенидов РЗЭ из-за высокой оксофильности ионов Ln^{3+} .

Подход «сверху вниз» позволяет широко варьировать состав исходного объемного образца и таким образом получать наночастицы сложного состава, в том числе допированные. Для халькогенидов переходных металлов, имеющих слоистое строение, одним из наиболее применимых методов получения наночастиц является жидкостная эксфолиация. Мы успешно применили этот простой, эффективный и масштабируемый метод для получения наночастиц халькогенидов лантаноидов. Для исследования были выбраны сульфиды состава KLnS_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$), KLn_2CuS_6 ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$), а также теллуриды LnTe_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$). Данные соединения обладают слоистой структурой (см. рис 1).

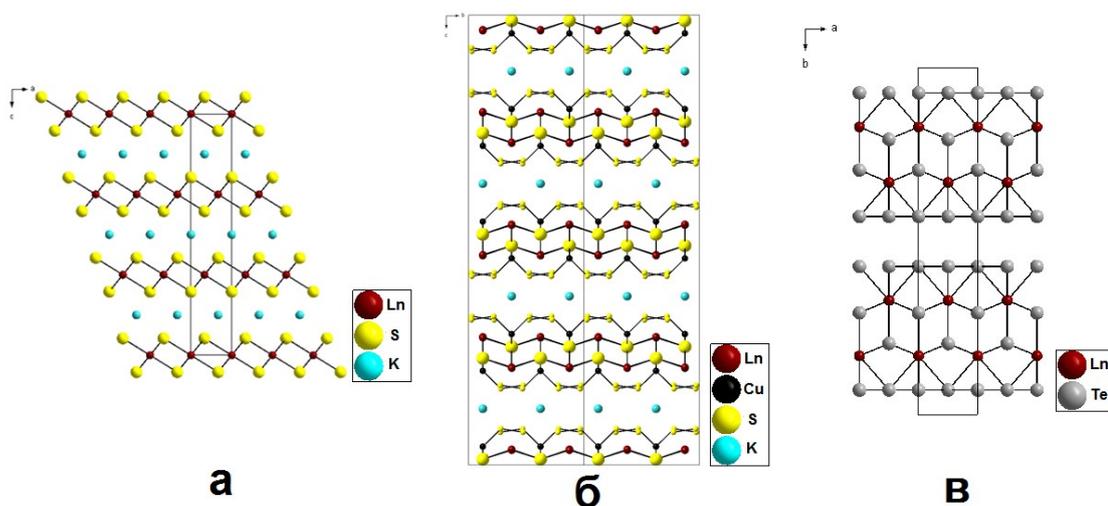


Рис. 1. Структуры KLnS_2 (а), KLn_2CuS_6 (б) и LnTe_3 (в).

Было показано, что данные соединения образуют устойчивые дисперсии в изопропиловом спирте и некоторых других органических растворителях. Частицы, образующие суспензии, охарактеризованы физико-химическими методами.

- [1] Ohta M.; Hirai, S.; Kuzuya, T. // J. Alloys Compd. 2009. V. 484. № 1-2. P. 268.
- [2] Claudet, B.; Sokolov, V.V.; Kolesov, B.A. et. al. // Physica B. 2007. V. 390. № 1-2. P. 40
- [3] Romero, S.; Mosset, A.; Trombe, J.C. // J. Alloys Compd. 1998. V. 269. № 1-2. P. 98

Фотолюминесцентные комплексы Cd(II) и Zn(II) с производными триазола

К.С. Смирнова^{а,б}, Е.В. Лидер^{а,б}, А.С. Берёзин^а, Т.С. Сухих^а, Н.В. Куратьева^а,
А.С. Потапов^б

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вТПУ, пр. Ленина, 30, г. Томск, 634050

smirnova_ksenya96@mail.ru

Данная работа посвящена синтезу и исследованию комплексов Cd(II) и Zn(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном (L^1), 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропаном (L^2) и 1-(1Н-бензимидазол-1-ил-метил)-1Н-бензотриазолом (L^3).

Были синтезированы комплексы состава: $[Cd_2(L^1)(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n \cdot 1.5nH_2O$ (1), $[Cd_3(L^1)_2Br_6]$ (2), $[Cd(L^2)(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$ (3), $[Cd(L^2)Cl_2]$ (4), $[Zn(L^3)_2Cl_2]$ (5), $[Zn(L^3)_4]I_2$ (6), $[Cd(L^3)_2Cl_2]$ (7), $[Cd(L^3)_2Br_2]$ (8) и $[Cd(L^3)_2(NO_3)_2]$ (9). Соединения изучены с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Были исследованы люминесцентные свойства полученных комплексов и с помощью рентгеноструктурного анализа установлена структура комплексов 1, 3 и 5.

Комплекс 1 имеет полимерно-ленточное строение. В структуре можно выделить блоки, которые попарно связаны между собой двумя молекулами L^1 , координированными бидентатно-мостиковым способом. Координационное окружение атомов кадмия(II) различно. В комплексе 3 L^2 выполняет мостиковую функцию, связывая ионы кадмия в полимерную цепочку. Показано, что L^3 координируется к цинку(II) монодентатно атомом азота имидазольного цикла (см. рис. 1).

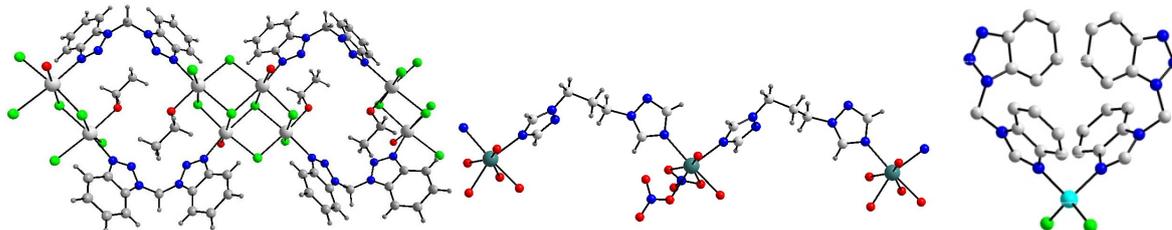


Рис. 1. Структуры комплексов (слева направо) 1, 3 и 5

Были изучены оптические свойства всех полученных соединений. Сняты спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции поликристаллических образцов лигандов, исходных солей металлов, а также комплексов (см. рис. 2).

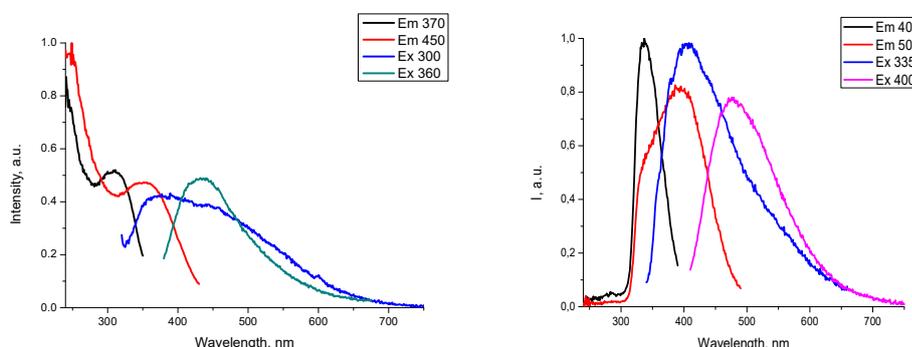


Рис. 2. Спектры ВЛ (λ_{em} =370 и 450нм) и ФЛ (λ_{ex} =300 и 360нм) для 4; спектры ВЛ (λ_{em} =400 и 500нм) и ФЛ (λ_{ex} =335 и 400нм) для 5

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00275 мол_а).

Термоэлектрические свойства и электронное строение сульфида марганца допированного РЗМ

М.М. Сыроквашин, Е.В. Коротаев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

syrokvashin@niic.nsc.ru

Интерес к твердым растворам на основе сульфида марганца MnS, допированного различными редкоземельными элементами $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ обусловлен сочетанием у данных соединений полупроводниковых свойств и магнитного упорядочения в кристаллической решетке [1], проявлением данными соединениями колоссального магнетосопротивления [2], а также наличия в соответствующих соединениях перехода металл-диэлектрик [3,4]. Материалы с сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств подобного рода привлекают внимание исследователей в связи с возможностью создания термоэлектрических преобразователей, новых базовых элементов микроэлектроники, спинтроники и сенсорных устройств [5]. В рамках настоящей работы было проведено исследование взаимосвязи особенностей электронного строения и термоэлектрических свойств катион-замещенных сульфидов $\text{Mn}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $x=0;0.01;0.05$).

Результаты термоэлектрических измерений показали, что введение атомов редкоземельных металлов в структуру исходной матрицы MnS приводит к увеличению значения коэффициента Зеебека, однако, по мере роста концентрации замещающего атома происходит подавление термоэлектрических свойств вследствие перехода металл—диэлектрик. Было изучено распределение электронной плотности в зависимости от степени катионного замещения на основании анализа химических сдвигов рентгеноэлектронных $2p$ - и рентгеновских $K\alpha$ -спектров марганца и серы. С целью изучения характера локального окружения атомов были получены Mn K - и $L_{2,3}$ -края лантаноидов в $\text{Mn}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$. Края поглощения и эмиссионные спектры были представлены в единой энергетической шкале. Результаты проведенных рентгеноспектральных исследований были сопоставлены с данными квантово-химических расчетов кластеров различного размера в программном пакете FDMNES. На основании проведенных квантово-химических расчетов, высказано предположение, о том, что увеличение значения коэффициента Зеебека исследуемых сульфидов, может быть вызвано локализацией $4f$ -электронов в вершине валентной зоны. Изучение особенностей K -края Mn и $L_{2,3}$ -края лантаноидов позволяет заключить, что структура исходной матрицы MnS сохраняется при создании твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$) для всего ряда изученных образцов.

- [1] G. M. Abramova and G. A. Petrakovskii, *Low Temp. Phys.*, **2006**, 32, 725.
- [2] O. B. Romanova, L. I. Ryabinkina, V. V. Sokolov, et al., Magnetic properties and the metal-insulator transition in $\text{GdxMn}_{1-x}\text{S}$ solid solutions, *Solid State Comm.*, **2010**, 105,602.
Petrakovskii G.A., Ryabinkina L.I., Abramova G.M., et al., *Phys. Solid State*, **2002**, 44, 1925.
- [3] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов, и др., Новые магнитные материалы $\text{CuxMn}_{1-x}\text{S}$ с переходом металл—диэлектрик, *Физика Твёрдого Тела*, т. 54, **2012**, 3,500.
- [4] W. Ehrenstein, N. Mazur, J. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, **2006**, 442, 759.

Синтез и свойства гетеролигандных кластерных комплексов [Re₆Q₈Hal₂(4,4'-bpy)₄]

А.А. Улантиков,^{a,b} Я.М. Гайфулин,^a Ю.В. Миронов^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090
ulananton@mail.ru

В последние годы возрос интерес к исследованию физико-химических свойств октаэдрических кластерных комплексов рения со смешанными терминальными лигандами, например [Re₆S₈(CN)₄L₂]²⁻ (L = py, 4-Mepy) [1], и [Re₆S₈(CN)₂(OH)₄]⁴⁻ [2]. Такой состав позволяет сочетать в дискретном кластерном фрагменте физико-химические свойства нескольких различных функциональных групп. В частности, использование в качестве лигандов ароматических органических молекул предоставляет большие возможности для варьирования люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств [3-6] и использования комплексов как строительных блоков в синтезе координационных полимеров.

В данной работе проводилось исследование свойств кластерных комплексов [Re₆Q₈Hal₂(4,4'-bpy)₄], где Q = S, Se; Hal = Cl, Br, I. Единичные примеры кластеров со схожим расположением N-донорных лигандов были известны ранее [6,7], однако их строение и свойства не изучались систематически, а синтез зачастую не был оптимизирован.

Мы показали, что полный ряд соединений [Re₆Q₈Hal₂(4,4'-bpy)₄], где Q = S, Se; Hal = Cl, Br, I может быть получен с высокими выходами с помощью реакции Cs₄[Re₆Q₈Hal₆] с расплавом 4,4'-bpy. Было показано, что полученные соединения растворимы в N-метилпирролидоне, ДМСО, ДМФА, что позволило исследовать их люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства в растворе. Как и большинство парамагнитных кластеров на основе ядер {Re₆Q₈}²⁺ (Q = S, Se), эти соединения обладают яркой эмиссией в красной области спектра, а данные цикловольтамперометрии показывают наличие четырёх обратимых окислительно-восстановительных переходов.

- [1] A. Yu. Ledneva, N. G. Naumov, A. V. Virovets, et al.; *J. Struct. Chem.*, **2012**, Vol. 53, No. 1, pp. 132-137.
- [2] Y. V. Mironov, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, et al.; *RSC Adv.*, **2014**, Vol. 4, No. 105, pp. 60808-60815.
- [3] T. Yoshimura, K. Umakochi, Y. Sasaki, et al.; *Inorg. Chem.* **1999**, Vol. 38, No. 24, pp. 5557 – 5564.
- [4] J. C. P. Gabriel, K. Boubekour, S. Uriel, et al.; *Chem. Rev.* **2001**, Vol. 101, No. 7, pp. 2037 – 2066.
- [5] T. Yoshimura, C. Suo, K. Tsuge, et al.; *Inorg. Chem.* **2010**, Vol. 49, No. 2, pp. 531 – 540.
- [6] T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, et al.; *Inorg. Chem.* **2000**, Vol. 39, No. 8, pp. 1765 – 1772.
- [7] R. El Osta, A. Demont, N. Audebrand, et al.; *J. Inorg. General Chem.*, **2015**, Vol. 641, No. 6, pp. 980-987.

Термические и магнитные свойства медно-лантанидных гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными β -дикетонатными лигандами

С. Уркасым кызы, Е.В. Коротаев, С.Ю. Зайцев

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

Полиидентатные органические лиганды успешно используются для создания гетерометаллических комплексов. В таких соединениях совмещение нескольких координационных центров и лигандов с различными функциональными группами выполняет не только архитектурную роль, но и может приводить к проявлению новых функциональных свойств, например, каталитических, оптических или магнитных. Используемая нами стратегия создания гетерометаллических комплексов на основе метокси-замещенных β -дикетонатов металлов позволяет получать летучие гетерометаллические прекурсоры для химического осаждения из газовой фазы (CVD) неорганических многокомпонентных пленок и покрытий. Расширение такого подхода с применением диметокси-замещенных лигандов открывает возможность получения новых комбинаций металлов в гетерокомплексе.

Были получены новые гетерометаллические соединения: $[(Ln(F1)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$ (где $Ln = La, Pr, Sm, Tb, Gd, Ho$; $F1 = CF_3COCHCOCH(OCH_3)_2$; $dpm = C(CH_3)_3COCHCOCH(CH_3)_3$). Установлена кристаллическая структура этих комплексов. Полученные гетерометаллические комплексы являются 1D координационными полимерами из чередующихся моноядерных комплексов меди и биядерных гетеролептических комплексов РЗЭ, связанных слабыми донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами кислорода метокси-групп и атомами меди (рис.1). $KЧ(Cu) = 6$, $KЧ(Ln) = 10$. По данным ТГ-ДТА и из сублимационных тестов установлено, что полученные соединения нелетучие. РФА показал, что твердый остаток термолиза исследованных комплексов представляет собой композит на основе CuO и LnF_3 . Методом Фарадея исследованы магнитные свойства полученных комплексов. Установлено, что закон Кюри-Вейса выполняется для La- и Pr- производных, а для Sm-содержащей системы наблюдается нелинейная зависимость $1/\chi$ от $T(K)$.

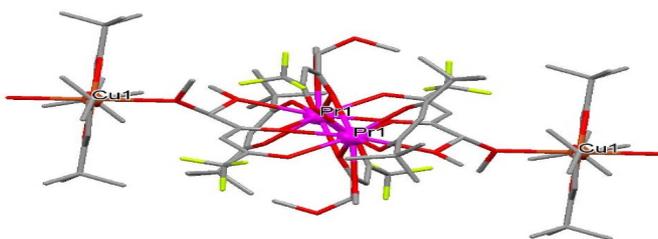


Рис.1. Фрагмент цепочки гетерометаллического комплекса $[(Pr(F1)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$

Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 17-03-00848а.

СОДЕРЖАНИЕ

Краткий портрет ИНХ СО РАН	4
Программа	6
Тезисы докладов	9
А. С. Берёзин, О. В. Антонова, Е. В. Лидер	10
Оптические свойства комплекса нитрата серебра с 2-(N-ацетиламино)-5-метилпиридином и DFT расчёты	
К.А. Виноградова, Д.П. Пищур, И.В. Корольков, М.Б. Бушуев	11
Спиновый переход в комплексе нитрата Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом: влияние воды на термический гистерезис и кооперативность спинового перехода	
А. Н. Колодин	12
Изучение смачиваемости на гладкой химически однородной поверхности CdS	
Е. В. Лобяк	13
Синтез азот-допированных двухслойных углеродных нанотрубок и их электрохимические свойства	
О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин	14
Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	
Р. В. Пушкарев, Н. И. Файнер	15
Ферромагнитные материалы на основе нанокompозитных пленок карбонитрида кремния	
Т. С. Сухих, В. Ю. Комаров, Д. С. Огиенко	16
Координационная химия 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола на примере комплексов Zn, Cd и Ag	
В. И. Сысоев	17
Преимущество фторирования над окислением для сенсорных свойств графена	
А. Д. Федоренко, С. А. Далматова, С. А. Лаврухина	18
Исследование электронного строения комплексов ниобия с дисульфидными мостиковыми лигандами (S ₂) ²⁻	
А. М. Чеплакова	19
Синтез, кристаллическая структура и сорбционные свойства координационных полимеров на основе анионов перфторированной 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты	
Г. Е. Яковлева	20
Электронные транспортные свойства термоэлектриков на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов с двойными замещениями	
Т. О. Григоров	22
Селективная адсорбция газов одностенными углеродными нанотрубками TUBAL	
С. А. Далматова, А. Д. Федоренко, А. Ю. Леднева.	23
РФЭС и РЭС исследование твердых растворов Mo _{1-x} M _x S ₂ (M=Re, Nb)	
В. А. Кузнецов	24
Композиты на основе полибензимидазола в качестве тензорезистивных элементов	
С. А. Лаврухина, А. Д. Федоренко	25
Влияние конформации тиакаликсаренов на электронную структуру	

С. А. Мосягина, К. В. Жерикова, Н. В. Куратьева, П. А. Стабников Л. Н. Зеленина, С. В. Сысоев, С. В. Трубин	26
Летучие комплексы редкоземельных металлов и циркония: синтез, структура и термические свойства	
В. К. Муравьева	27
Гетерометаллические кластерные комплексы $\{Re_3Mo_3Se_8\}$: получение, строение и свойства	
А. Г. Плеханов, Н. И. Файнер, Ю. М. Румянцев	28
Состав и свойства пленок, полученных в процессе PECVD из смеси ГМДС и кислорода	
Т. А. Помелова	29
Получение наночастиц халькогенидов лантаноидов методом жидкостной эксфолиации	
К. С. Смирнова, Е. В. Лидер, А. С. Берёзин, Т. С. Сухих, Н. В. Куратьева, А. С. Потапов	30
Фотолуминесцентные комплексы Cd(II) и Zn(II) с производными триазола	
М. М. Сыроквашин, Е. В. Коротаев	31
Термоэлектрические свойства и электронное строение сульфида марганца допированного РЗМ	
А. А. Уланчиков, Я. М. Гайфулин, Ю. В. Миронов	32
Синтез и свойства гетеролигандных кластерных комплексов $[Re_6Q_8Hal_2(4,4'-bpy)_4]$	
С. Уркасым кызы, Е. В. Коротаев, С. Ю. Зайцев	33
Термические и магнитные свойства медно-лантанидных гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными β -дикетонатными лигандами	
Содержание	34

Научное издание

**Конкурс-конференция молодых учёных,
посвящённая 60-летию ИНХ СО РАН**

Программа и тезисы докладов

Ответственный за выпуск
к.х.н. ЛИДЕР Елизавета Викторовна

Техническое редактирование и верстка
Лидер Е.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090