

2014

international year of crystallography



XVIII конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева

24–25 декабря 2014 года

Новосибирск, 2014

Программа и тезисы докладов XVIII конкурса-конференции научных работ имени академика А.В. Николаева // Ответственный за выпуск д.х.н. О.А. Герасько. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2014, 36 с.

Вниманию читателей представлены программа и тезисы докладов XVIII конкурса-конференции имени академика А.В. Николаева. Это традиционное мероприятие ведет свою историю от первых институтских конференций. Менялись его наименование, формат и периодичность, но неизменными оставались новизна и высокое качество представленных на нем работ.

2014 год объявлен ИЮПАК Международным годом кристаллографии. В преобладающем большинстве представленных на конкурс докладов основными объектами исследования являются кристаллы, поэтому оргкомитет конференции, отмечая важность этого раздела естествознания, неразрывно связанного с химией, посчитал возможным поместить на обложке сборника эмблему Международного года кристаллографии.

В сборнике представлены тезисы 15 работ, которые достаточно полно отражают основные научные направления исследований Института. Доклады в программе традиционно расположены в алфавитном порядке по фамилии докладчика.

Председатель оргкомитета
чл.-к. РАН, профессор В.П. Федин



**академик
Анатолий Васильевич
Николаев**

ПРОГРАММА
XVIII конкурса-конференции научных работ
имени академика А.В. Николаева

24 ДЕКАБРЯ, СРЕДА

- 9–30 С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина
Когерентная сборка кристаллических структур с крупными стабильными атомными фрагментами
- 10–00 К.А. Брылев, М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов, В.Е. Федоров
Шестиядерные металлокластерные комплексы:
синтез, модификация, прикладные перспективы
- 10–30 И.Г. Васильева, М.Г. Демидова, Р.Е. Николаев, А.А. Почтарь
Новое в развитие химии фаз переменного состава

ПЕРЕРЫВ

- 11–30 К.Э. Вострикова, Е.В. Пересыпкина, М. Рамс
Одномерные гетерометаллические полимеры
на основе цианометаллатов подгруппы железа,
обладающие магнитной динамикой
- 12–00 А.А. Галицкий, Л.М. Левченко, В.В. Косенко, В.Н. Митькин,
Б.М. Шавинский, А.А. Сагидуллин
Разработка технологии демеркуризации твердых отходов
- 12–30 Д.Н. Дыбцев, К.А. Коваленко, А.М. Чеплакова, С.Б. Алиев,
М.Р. Галямов, Н.К. Мороз, Б.А. Колесов, В.П. Федин
Новые протонные электролиты через допирование пористых координационных полимеров

ПЕРЕРЫВ

- 15–00 А.В. Задесенец, Д.Б. Васильченко, С.В. Корнев, Ю.В. Шубин
Допированные палладием Се–Sn флюоритоподобные оксидные системы для каталитических приложений
- 15–30 И.К. Игуменов, Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов,
В.Н. Кручинин, Е.В. Спесивцев, И.Ф. Головнев
Особенности формирования оксидных слоев
в высокоаспектных щелевых структурах методом MOCVD

- 16–00 А.Ю. Манаков, Е.Я. Аладко, Г.В. Виллевальд, Л.Н. Зеленина, А.В. Ильдяков, Т.Д. Карпова, В.И. Косяков, Т.В. Родионова, А.А. Сизиков, А.С. Стопорев, И.С. Терехова, В.А. Шестаков, Э.А. Украинцева, Т.П. Чусова

Клатратные гидраты и родственные соединения:
новые направления исследований

- 16–30 В.А. Надолинный, А.С. Березин, Л.Г. Лавренова
Самоорганизация полимерных координационных соединений меди CuL_2Br_2 , CuL_2Cl_2 (L - 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол), приводящая к появлению нерезонансного поглощения и ферромагнитного резонанса

25 ДЕКАБРЯ, ЧЕТВЕРГ

- 9–30 А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, С.В. Ларионов,
А.И. Булавченко, И.П. Асанов, М.А. Каныгин, П.Н. Гевко,
Ю.В. Федосеева, А.В. Гусельников, А.Г. Куреня,
А.Н. Колодин, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская
Синтез и свойства гибридных наноструктур CdS-УНТ
- 10–00 П.С. Поповецкий, А.И. Булавченко,
М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская
Строение адсорбционного и двойного электрического
слоев наночастиц серебра и золота в растворах
бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия
в смесях декан-хлороформ
- 10–30 Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.О. Борисов,
В.Н. Кичай, Н.Д. Волчок
Фазообразование в наноразмерных системах $\text{HfO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$

ПЕРЕРЫВ

- 11–30 О.С. Субботин, В.Р. Белослудов, Ю.Ю. Божко,
Р.К. Жданов, Т.П. Адамова
Теоретические исследования клатратных гидратов:
структура, термодинамические свойства,
фазовые равновесия
- 12–00 С.Б. Эренбург, С.В. Трубина, Е.А. Коваленко, О.А. Герасько,
В.И. Зайковский, К. Квашина, С.Г. Никитенко
Размеры и структура малых кластеров золота
в полостях молекул кукурбит[n]урилы ($n = 6, 7$)

12–30 – 13–00

ГОЛОСОВАНИЕ

КОГЕРЕНТНАЯ СБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С КРУПНЫМИ СТАБИЛЬНЫМИ АТОМНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина

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

borisov@niic.nsc.ru

Синтез, исследования химических связей, свойств и строения соединений с кластерными и другими стабильными атомными группировками занимает большое место в современной химии. Особенности кристаллизации некоторых типов таких соединений получили название самосборки (self-assembly), когда структура складывается из крупных, уже сформировавшихся в предкристаллизационной фазе "строительных блоков". К ним относятся, например, полианионы типа Кеггина, Даусона, паравольфраматы, другие кластерные группировки.

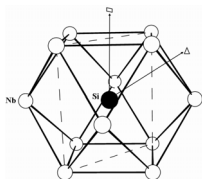


Рис. 1.

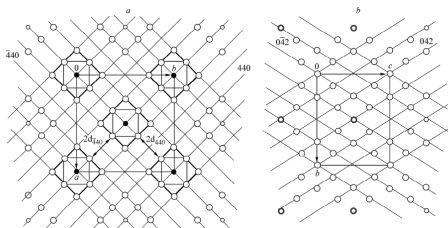


Рис. 2.

Базирующийся на механико-волновой концепции кристаллического состояния метод кристаллографического анализа [1] показал, что в кристаллических структурах с такими блоками имеет место четкая корреляция позиций и ориентаций блоков с регулярностью их внутреннего строения. Определяющей структурой становится конфигурация позиций тяжелых атомов блоков. Так, в структуре гетерополиниобата $\text{Na}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_7][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катионы Si и Nb полианиона типа Кеггина расположены по вершинам и в центре кубооктаэдра (рис. 1).

Плотноупакованные атомные плоскости кубооктаэдра с тригональными и квадратными сетками определяют упаковку полианионов в тетрагональной структуре (рис. 2), включающей кроме полианионов и другие атомы [2].

Другим характерным примером, демонстрирующим феномен когерентной сборки, служит расшифрованная в ИНХ СО РАН структура $\text{KNa}_{23}\text{O}_4[\{\text{Rh}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2]\cdot 48\text{H}_2\text{O}$ [3]. На рис. 3а показан полианион в полиэдрическом представлении, а на рис. 3б - позиции тяжелых атомов W и Rh этого полианиона в триклинной центросимметричной ячейке. Заполненные катионами плоскости полианионов образуют в кристаллической структуре единое семейство кристаллографических плоскостей(213), осуществляя тем самым когерентную сборку. Большое число легких катионов Na и моле-

кул воды практически не участвуют в формировании основного "скелета" этой структуры.

Практика кристаллографических исследований показывает, что стабильность структур к изменениям состава и других параметров повышается при повышении симметрии. Когерентная сборка блоков, обладающих высокой собственной симметрией, способствует повышению симметрии всей структуры. Примером этого служит и разобранный выше тетрагональная структура с симметрией $I\bar{4}m2$ и уникальная кубическая структура $Ti_{18}Pb_2Ti_7S_{25}$ [4], где осуществляется когерентная сборка блоков $[Ti_7S_{24}]$ с локальной симметрией $\bar{3}$. При этом реализуется симметрия $R\bar{3}$.

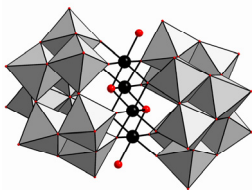


Рис. 3а.

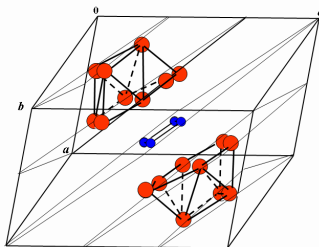


Рис. 3б.

Вариант с относительно низкой симметрией строительных блоков можно видеть в структуре $Na_6Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 24H_2O$ [5], в элементарной ячейке которой размещается два паравольфрамат-иона. В идеальном виде паравольфрамат-ион обладает только двойной осью симметрии. Когерентную сборку полианионов в структуре осуществляют кристаллографические плоскости (303), причем не только внешние катионы Sr, но и частично легкие Na подчиняются упорядочению.

Таким образом, можно сформулировать три очевидных условия кристаллизации: 1) комплементарность упаковки атомов или более сложных атомных группировок, обусловленная стремлением к минимальному объему; 2) когерентность позиций атомов (или центров масс устойчивых атомных группировок), обеспечивающая дальний порядок и 3) максимальная пространственная симметрия структуры, сокращающая число степеней свободы материальных объектов, составляющих структуру.

Работа частично поддержана РФФИ, грант 13-05-00030.

1. Борисов С.В. и др. // Кристаллогр. 2011. Т. **56**. № 6. С. 1001.
2. Борисов С.В. и др. // Ж. структ. химии. 2014. Т. **55**. № 3. С. 500.
3. Sokolov M.N. et al. // Chem. Comm. 2012. V. **48**. 1.53. P. 6660.
4. Борисов С.В. и др. // Кристаллогр. 2014. Т. **59**. № 6. С. 929.
5. Радио С.В. и др. // Ж. структ. химии. 2013. Т. **54**. № 1. С. 104.

ШЕСТИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

К.А. Брылев, М.А. Шестопапов, Ю.В. Миронов, В.Е. Федоров
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
brylev@niic.nsc.ru

Металлам 6 и 7 группы периодической системы присуща склонность к образованию шестиядерных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}L^a]_n$, где X^i и L^a – внутренние и внешние лиганды соответственно. Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Особый интерес исследователей к этим комплексам обусловлен рядом присущих им физико-химических свойств. В частности, комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br$ или I) и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ ($Q = S$ или Se) поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (вплоть до 550 нм), люминесцируя в результате в красной и ближней инфракрасной областях спектра с микросекундными временами жизни эмиссии. Шесть апикальных лигандов, связанные с кластерным ядром $\{M_6X_8\}^{m+}$, могут быть замещены либо модифицированы, что сказывается на фотофизических характеристиках. В то же время, локализованные в кластерном ядре ковалентно связанные тяжелые атомы (октаэдр из шести атомов металла, вписанный в куб, образованный восемью атомами галогена и/или халькогенидна), обеспечивают высокую рентгеновскую контрастность таких кластерных комплексов.

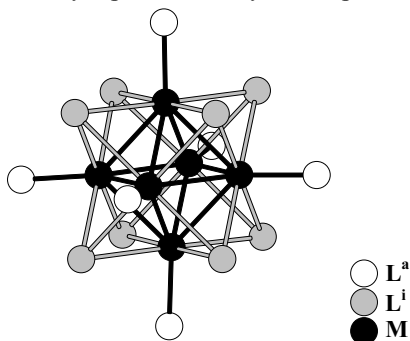


Рис. 1. Строение шестиядерных кластерных комплексов $[\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}L^a]_n$

Люминесцентные и рентгеноконтрастные свойства подобных комплексов могут представлять практический интерес в медицине (фотодинамическая терапия и биовизуализация) и в технологии (кластерные комплексы как компоненты люминесцентных материалов).

Люминесцентные материалы, содержащие в своем составе в качестве люминофора октаэдрические кластерные комплексы молибдена или рения, можно условно разделить на две группы: неорганические и гибридные. К неорганическим материалам относятся, например, допированный кластерными комплексами диоксид кремния. Гибридные материалы состоят из органической матрицы (например, полиметилметакрилат, полистирол), в которую включены октаэдрические кластерные комплексы.

В докладе будут представлены детали синтеза, строение и некоторые физико-химические и биологические свойства ряда гексамолибденовых и гексарениевых кластерных комплексов с органическими и неорганическими внешними лигандами, а также материалов на их основе.

1. Choi S.-J., Brylev K.A., Xu J.-Z., Mironov Y.V., Fedorov V.E., Sohn Y.S., Kim S.-J., Choy J.-H. // *J. Inorg. Biochem.* 2008. V. 102. No. 11. P. 1991.
2. Molard Y., Dorson F., Brylev K.A., Shestopalov M.A., Le Gal Y., Cordier S., Mironov Y.V., Kitamura N., Perrin C. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. No. 19. P. 5613.
3. Kubeil M., Stephan H., Pietzsch H.-J., Geipel G., Appelhans D., Voit B., Hoffmann J., Brutschy B., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E. // *Chem. Asian J.* 2010, V. 5. No. 12. P. 2507.
4. Брылев К.А., Шестопалов М.А., Хрипко О.П., Трунова В.А., Зверева В.В., Wang C.-C., Миронов Ю.В., Федоров В. Е. // *Бюл. экспер. биол. и мед.* 2013. Т. 155. № 6. С. 702.
5. Efremova O.A., Shestopalov M.A., Chirtsova N.A., Smolentsev A.I., Mironov Y.V., Kitamura N., Brylev K.A., Sutherland A.J. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. No. 16. P. 6021.
6. Efremova O.A., Brylev K.A., Kozlova O., White M.S., Shestopalov M.A., Kitamura N., Mironov Y.V., Bauer S., Sutherland A. J. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. No. 40. P. 8630.
7. Shestopalov M.A., Zubareva K.E., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. No. 17. P. 9006.
8. Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G. // *J. Cluster Sci.* 2014. DOI: 10.1007/s10876-014-0734-0.

НОВОЕ В РАЗВИТИЕ ХИМИИ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

И.Г. Васильева¹, М.Г. Демидова¹, Р.Е. Николаев¹, А.А. Почтарь²

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
kamarz@niic.nsc.ru

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*
pochtar@catalysis.ru

В неорганической химии реальность существования соединений строго стехиометрического состава является скорее исключением, чем правилом, а прецизионное определение реального состава и фазовой характеристики нестехиометрических соединений всегда есть большая проблема. В докладе приводятся результаты ее решения применительно к мало изученным простым и сложным соединениям, где отклонение от стехиометрии реально ожидаемо, и практика проявляет к ним чрезвычайный интерес. Новизна результатов обоснована использованием оригинальной прецизионной техники и специально разработанной экспериментальной стратегии исследования в обеспечение детальной химической и фазовой диагностики выбранных объектов. Выбор техники адекватно привязан к природе изучаемых объектов. Это были либо соединения, где за отклонение от стехиометрии и появление гетерогенности ответственен компонент летучий в области температур 600–1900°C, либо таковые, где ключевой компонент имел низкую летучесть, и входил в состав, как основной, так и примесных фаз, трудно разделяемых. Для первой группы нестехиометрию изучали тензиметрическими средствами: статическим мембранным методом до 950°C и скоростным термоаналитическим до 1900°C. В исследованиях эффективна была стратегия сканирования давления пара в закрытой системе, когда измеряемые p – T зависимости испаряющихся инконгруэнтно образцов показывали резкие экстремумы при изменении фазности системы. Для второй группы соединений эффективны были химические методы, способные с низким пределом обнаружить гетерогенность образцов, коими был для одних метод дифференцирующего растворения, для других – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. В первом случае работала стратегия пространственного сканирования состава, растворяя образец в динамических условиях в растворителе с постепенно меняющимся химическим потенциалом. Во втором случае реализовывали специальную аналитическую процедуру, где разброс результатов химического анализа нестехиометрических объектов становился прямой характеристикой уровня их фазовой неоднородности.

В системе $\text{AgGaGeSe}_4 \cdot n\text{GeSe}_2$ ($n = 0-4$) с летучим GeSe_2 , определена с высокой точностью трехмерная область стабильности твердого раствора и измерены величины давления пара составов, лежащих внутри области гомогенности. За пределом области гомогенности установлен и объяснен

неожиданный факт появления сопряженной фазы GeS_2 одновременно в двух формах, стабильной кристаллической и метастабильной стеклообразной [1].

В системе $\text{LaS}_{2.0}\text{--LaS}_{1.5}$, с летучей серой, в узкой области составов обнаружен ряд промежуточных фаз постоянного состава. Найденные их p – T зависимости позволили вырастить качественные кристаллы промежуточных фаз, определить структуру и выйти на механизм упорядочения дефектов в планарном слое серы. На этой основе получила развитие интересная структурная химия дефектных решеток с образованием больших соразмерных и несоизмерных сверхструктур высокой симметрии с наличием волн зарядовой плотности [2–5]. В системе $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ для фазы ZrGeO_4 в области 1500–1850°C установлен двухступенчатый процесс разложения с улетучиванием GeO_2 . Выше 1540°C потеря GeO_2 не меняет исходную структуру до граничного состава $\text{Zr}_{1.1}\text{Ge}_{0.9}\text{O}_4$, который при 1840°C разрушается с выделением $\text{ZrO}_2 \cdot \text{GeO}_2$ (3%) выполняющего роль барьерного слоя [6]. Скоростная термоаналитическая техника была успешна для построения линий ликвидуса–солидуса T – x диаграммы разлагающихся соединений системы Eu--Sb [7].

Растворяя и сканируя состав кристаллов $\text{Li}_{3x-1}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$ твердого раствора, установлен механизм его распада, определена природа и содержание преципитатов на уровне 0.3масс.% [8]. Установленный факт инконгруэнтного растворения слоистых CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ обеспечил понимание специфики решеточных мест локализации Cu^{1+} и ее высокой подвижности [9–11]. Специальной аналитической процедурой определены справа и слева границы области гомогенности фазы ZnGeP_2 и показана пространственная нерегулярность распределения примесных фаз за ее пределами [12, 13].

Обсуждается важность и эффективность полученных данных с позиций развития химии фаз переменного состава, как и их прямая полезность для понимания аномалий, сопровождающих процесс приготовления тестируемых объектов и результирующих в невоспроизводимость их функциональных свойств.

1. Nikolaev R., Vasilyeva I. // J. Solid St. Chem. 2013. V. 203. P. 340
2. Vasilyeva I., Nikolaev R. // J. Solid St. Chem. 2010. V. 183. P. 1747.
3. Doert T., Graf C., Vasilyeva I. Schnelle W. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 282.
4. Zelenina L., Chusova T., Vasilyeva I. // J. Therm. Anal. Calor. 2010. V. 101. P. 59.
5. Zelenina L., Chusova T., Vasilyeva I. // J. Chem. Therm. 2013 V. 57. P. 101.
6. Utkin A., Baklanova N., Vasilyeva I. // J. Solid St. Chem. 2013. V. 201. P. 256.
7. Abdusalyamova M., Vasilyeva I. // J. Solid St. Chem. 2011. V. 184. P. 2751.
8. Vasilyeva I., Pochtar A., Isaenko L. // J. Solid St. Chem. 2014. V. 220. P. 91.
9. Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. // ЖСХ 2009. Т. 50. С. 302
10. Vasilyeva. I., Kriventsov V. // NIMA 2009. V. 603. P. 188.
11. Васильева И.Г. Кривенцов В.В. // Поверхность 2010. №8. С. 25.
12. Демидова М., Васильева И., Верозубова Г. // ЖАХ 2011. Т. 66. С. 625.
13. Vasilyeva I. G., Demidova M.G. // Talanta 2012. V. 101. P. 187.

ОДНОМЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИАНОМЕТАЛЛАТОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА, ОБЛАДАЮЩИЕ МАГНИТНОЙ ДИНАМИКОЙ

К.Э. Вострикова¹, Е.В. Пересыпкина¹, М. Рамс²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
vosk@niic.nsc.ru, peresyp@niic.nsc.ru

²Институт физики, Ягеллонский университет, Краков, Польша
m.rams@uj.edu.pl

Низкоразмерные молекулярные материалы, обладающие медленной релаксацией намагниченности перспективны для использования в молекулярной электронике, спинтронике и квантовом компьютере. Их магнитное поведение определяется наличием энергетического барьера U , который необходимо преодолеть, чтобы изменить направление магнитного момента. Для молекул-магнитов (SMM) U зависит от величины осевой анизотропии молекулы D . Для одномерного (1D) полимера проявление магнитной динамики было предсказано в 1963 г. (R. Glauber, J. Math. Phys. 1963, 4, 294), но лишь в 2001 г. (Gatteschi *et al* Angew. Chem. 2001, 40, 1760) был описан первый цепочечный комплекс Co^{II} и радикала с медленной релаксацией намагниченности. С этого времени изучение цепочечных магнитов (SCM) становится активной областью исследований. В отличие от SMM, U для SCM зависит не только от анизотропии, но и от величины обменных взаимодействий J в цепочке. Поэтому гораздо легче повысить энергию U для SCM по сравнению с SMM.

Координационные гетерометаллические полимеры на основе цианометаллатов составляют целый класс SCM. Использование мостиковых CN-групп позволяет эффективно контролировать молекулярное строение и обмен между спиновыми центрами. Октаэдрический анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является перспективным орбитально вырожденным блоком с орбитальным магнитным моментом L . Его включение в SCM может увеличить их магнитную анизотропию. Недавнее сообщение о нейтральных полимерах на основе цианидов $[\text{M}^{3d}(\text{CN})_6]^{2-}$ и комплекса Mn^{III} (Miyasaka *et al* Chem. Eur. J. 2012, 18, 3942) показало принципиальную возможность SCM-поведения в $[-\text{Mn}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{M}^{\text{III}}-\text{CN}-]$ системах. Однако, ранее описанная Et_4N^+ соль полианиона $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SB})\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}\}_n$, (SB = Schiff base) в отсутствии динамических магнитных измерений была признана ферромагнетиком (Re *et al* Inorg. Chem. 1996, 35, 6004), что является сомнительным. Поэтому мы синтезировали, охарактеризовали и провели сравнительное магнитное изучение 1D полимеров $\text{X}_2[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SB})\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{X} = \text{Et}_4\text{N}^+$, Ph_4P^+ . В таких цепочках, кроме расщепления в нулевом поле комплекса Mn^{III} , источником анизотропии является и ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, для которого параметр D очень чувствителен к искажениям координационного полиэдра, повышающих орбитальное вырождение основного состояния $^2\text{T}_{2g}(3d^5)$, и, тем самым, гася L . Действительно, результаты нашего исследования показывают, что в случае

$X = \text{Ph}_4\text{P}^+$ полианион обладает менее симметричным скелетом по сравнению с его Et_4N^+ аналогом и, как следствие, улучшенными параметрами цепочечного магнита.

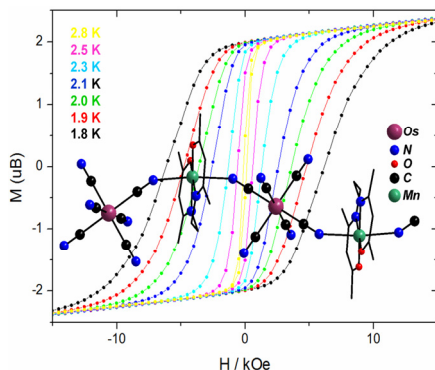


Рис. 1. Фрагмент цепочки и гистерезис при разных температурах для осмиевого полимера.

Аналоги феррицианида, $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$, являются более привлекательными магнитно-анизотропными блоками из-за сильного спин-орбитального взаимодействия и более диффузных 4d и 5d магнитных орбиталей, что должно приводить к более высоким значениям J (Mironov *et al.*, Dokl. Phys. Chem. 2006, 408, 130). Поэтому для увеличения U и температуры блокирования намагниченности (T_B) цианид-биметаллических SCM логично заменить $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Прежде чем осуществить такую замену, необходимо было разработать надежные методики синтеза, позволяющие получать цианокомплексы рутения и осмия с высоким выходом. Нами были синтезированы и структурно охарактеризованы растворимые в органической среде соли комплексов $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$, которые были использованы для полимеризации. Если соединение $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SB})\text{Os}(\text{CN})_6]$ было синтезировано аналогично Fe-полимеру, то соответствующий Ru аналог невозможно получить в тех же условиях из-за нестабильности аниона $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$ в растворе. Однако в случае нейтральных цепочечных полимеров $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SB}^{2+})\text{M}(\text{CN})_6]_n$ были получены Os и Ru гомологи. Os комплекс удалось получить в виде кристаллов и структурно охарактеризовать, тогда как его Ru аналог приготовлен быстрым осаждением в виде кристаллического порошка. Данные магнитного исследования (Рис. 1) подтверждают, что полученные нами комплексы Ru и Os являются цепочечными магнитами, параметры которых являются рекордными для SCM на основе цианометаллатов.

1. Вострикова К.Э. // Сборник тезисов докладов XIX Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, октябрь 4-8, 2010. Новосибирск. Россия. Ч. 1. С. 42.
2. Vostrikova K.E., Peresyphkina E.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. № 6. P. 811.
3. Rams R., Peresyphkina E.V., Mironov V.S., Wernsdorfer W., Vostrikova K.E. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 19. P. 10291.
4. Vostrikova K.E., M. Rams M. // Proceedings of The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets July 5-10, 2014, St Petersburg, Russia, P. 170.
5. Rams M., Mironov V.S., Vostrikova K.E. // Proceedings of The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets July 5-10. 2014. St Petersburg, Russia, P. 169.
6. Peresyphkina E.V., Majcher A., Rams M., Vostrikova K.E. // Chem. Commun. 2014. 50. № 54. P. 7150.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Л.М. Левченко¹, А.А. Галицкий¹, В.В. Косенко², В.Н. Митькин¹,
Б.М. Шавинский¹, А.А. Сагидуллин¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*

luda@niic.nsc.ru

²*ООО «СибПримь»*

kw@ngs.ru

В настоящее время в России и за рубежом разрабатываются технологии переработки и утилизации ртутьсодержащих твердых отходов, исследуются различные подходы к разработке параметров технологии и созданию установок по демеркуризации, используются, исходя из свойств ртути, термические, гидрометаллургические, химические методы демеркуризации. Применительно к технологии демеркуризации компактных люминесцентных ламп известные технологии мало подходят, вследствие малого содержания ртути в лампах (2-5 мг). В силу этого рассматриваются химические (реагентные) процессы демеркуризации, что дает возможность проводить процессы при комнатных температурах и нормальном давлении и переводить ртуть в малорастворимое состояние, тем самым снижая класс токсичности отходов.

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных данных по разработке реагентной технологии демеркуризации твердых отходов различного состава. Объектами исследования были ртутьсодержащие твердые отходы (РСО), в том числе люминофор люминесцентных и компактных люминесцентных ламп нового поколения, ртутьсодержащий пестицид-гранозан, почвогрунт, нанопористый модифицированный углеродный сорбент НУМС для извлечения ртути из газовых и жидких сред.

Современными физико-химическими и аналитическими методами было проведено изучение состава твердых отходов и форм ртути; процессов окисления, иммобилизации ртути, выбор окислителей и демеркурирующих растворов, оптимизированы параметры технологии (соотношение количества окислителя, демеркурирующего раствора (расчет по сульфид-иону) и времени проведения процесса демеркуризации).

Показано, что наиболее перспективным окислителем является 20% раствор хлорной извести, а в ряду демеркурирующих растворов – 5% раствор полисульфида кальция. Процесс позволяет провести иммобилизацию ртути в отходах с получением сульфида ртути.

Был отработан полупромышленный синтез раствора полисульфида кальция и созданы на него технические условия. Для технологического контроля процесса демеркуризации твердых отходов была разработана спектрофотометрическая методика определения сульфид-иона в растворе полисульфида кальция. Разработаны лабораторные регламенты процессов

демеркуризации люминофора компактных люминесцентных ламп, гранозана, почвогрунта.

Разработанный лабораторный технологический процесс утилизации выводимых из эксплуатации и утилизируемых компактных люминесцентных ламп и других ртутьсодержащих отходов впервые реализован на изготовленном экспериментальном оборудовании (производительность установки по утилизации компактных люминесцентных ламп 1500 ламп/час), который обеспечивает обезвреживание ртутьсодержащего стеклобоя путем обработки окислителем и затем раствором полисульфида кальция с получением сульфида ртути.

При разрушении компактных люминесцентных ламп пары ртути улавливаются в адсорбере установки, заполненным модифицированным нанопористым углеродным сорбентом НУМС-Ј, для которого были созданы технические условия.

Выбор сорбента осуществлялся на основании проведенного исследования на демеркуризирующую способность ряда адсорбентов, в качестве которых использовали йодиды и сульфиды некоторых металлов и модифицированные углеродные материалы. Было показано, что перспективными демеркуризаторами могут быть сульфид меди с величиной динамической емкости (ДЕ) по парам ртути = 36 мг/г, активная форма диоксида марганца (ДЕ= 28 мг/г) и модифицированные йодом нанопористые углеродные адсорбенты, динамическая емкость лучших образцов достигает 125 мг/г.

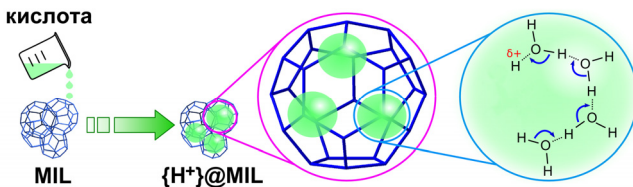
Таким образом, разработанная технология позволяет получить величины остаточного загрязнения соединениями ртути твердых отходов после демеркуризации менее ПДК по ртути в почве 2,1 мг/кг; в воздухе на выходе из адсорбера, заполненным сорбентом НУМС-Ј, до содержания ртути менее ПДК (0,0003 мг/м³); максимальное содержание паров ртути в воздухе рабочей зоны не более 0,01 мг/м³ и обезвреживание твердых отходов компактных люминесцентных ламп до IV класса опасности.

1. Levchenko . L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Sagidullin A. K. and. Shavinsky B.M // J. Ad. Science and Technol. 2014. V.32. № 8. P.693-705.
2. Левченко Л.М., В.В. Косенко, А.А. Галицкий, А.К. Сагидуллин, О.В. Шуваева // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 1. С.125-132.
3. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Митькин В.Н., Шавинский Б.М. // Электронный журнал «Исследовано в России». 2011. 051. С.643-657.
4. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. / Патент № 2522676. Оpubл.20.07.2014 г. Бюл. № 20.
5. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. / Патент RU 2400545. Оpubл. 27.09.2010. Бюл. № 27.
6. 6 Левченко Л.М., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К., Косенко В.В. // Materiały IX Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami- 2013»- 2013. V.31. P.71-76.

НОВЫЕ ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЧЕРЕЗ ДОПИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

К.А. Коваленко, А.М. Чеплакова, С.Б. Алиев, Д.Н. Дыбцев, М.Р. Галлямов,
Н.К. Мороз, Б.А. Колесов, В.П. Федин
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
dan@niic.nsc.ru

Одним из основных препятствий для широкого внедрения топливных элементов является несовершенство и низкая проводимость материалов ион-проводящих мембран. Недавно в ИНХ СО РАН, совместно с ИХТТМ СО РАН, предложен способ получения твердых электролитов с высокими протон-проводящими свойствами. Подход является развитием реализованных ранее идей по супрамолекулярной модификации («допированию») пористых координационных полимеров. Заполнение нанопустот гидролитически стабильных карбоксилатов хрома(III) (MIL-101, MIL-53, MIL-100) водными растворами сильных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и т.д.) приводит к образованию порошкообразных соединений с высокими значениями протонной проводимости в низко- и в среднетемпературных диапазонах при низкой влажности (0.08 См/см при 60°C и 0.01 См/см при 150°C) [1,2]. Различные физико-химические методы подтверждают химическую и структурную устойчивость материалов после серии измерений. Совокупность спектроскопических (ИК, ЯМР), дифракционных и импедансометрических данных позволила предложить модель строения протон-проводящей среды в порах координационного полимера MIL-101, согласно которой водный раствор кислоты состоит из нескольких нанок капель (~60 молекул H_2O), между которыми осуществляется обмен, приводящий к трансляционной диффузии протонов вдоль кристаллической структуры пористого каркаса. При этом в пределах каждой нанок капли осуществляется быстрый перенос протонов по эстафетному механизму (см. рис.) [1].



Работа поддержана Грантом Правительства РФ (грант 14.Z50.31.0006, ведущий ученый М. Шродер)

1. Dybtsev D.N., Ponomareva V.G., Aliiev S.B., et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2014. T. 6. C. 5161.
2. Ponomareva V.G., Kovalenko K.A., Chupakhin A.P., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. T. 134. C. 15640.

ДОПИРОВАННЫЕ ПАЛЛАДИЕМ Ce–Sn ФЛЮОРИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

А.В. Задесенец, Д.Б. Васильченко, С.В. Корнев, Ю.В. Шубин
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
zadesenets@niic.nsc.ru

Окисления монооксида углерода, является чрезвычайно актуальной задачей, решение которой лежит на пересечении различных областей современной химии и материаловедения. Один из наиболее перспективных путей решения этой задачи состоит в разработке физико-химических основ синтеза объемных и поверхностных каталитически активных фаз платиновых металлов с оксидами элементов переменной валентности.

Оксид церия (CeO_2) является широко используемым носителем в гетерогенном катализе. Исключительная кислородная емкость CeO_2 и легкий переход Ce^{4+} – Ce^{3+} , обеспечивают высокую каталитическую активность во многих реакциях окисления. Частичное замещение катионов церия ионами Sn⁴⁺, Zr⁴⁺ позволяют увеличить подвижность кислорода, а внедрение окисленных форм палладия в такие фазы приводит к созданию системы, где каталитический центры представляют собой ионы палладия, находящиеся в специфическом координационном окружении.

Главной задачей работы являлось приготовление твердого раствора замещения на основе CeO_2 с высоким содержанием Sn⁴⁺. Основная проблема состояла в том, что оксиды олова и церия неизоструктурны; в равновесном состоянии лишь незначительное количество SnO_2 способно растворяться во флюоритоподобной решетке CeO_2 . Для решения этой задачи было разработано и оптимизировано два подхода к получению Ce–Sn–O сложнооксидных фаз, допированных ионами Pd²⁺: **встречное соосаждение** гидроксидов с последующим прокаливанием и **самораспространяющийся высокотемпературный синтез**.

Основная идея первого подхода заключалась в синтезе вещества-предшественника с максимально высокой степенью взаимного смешения ионов церия и олова. Лучше всего на эту роль подходят смешанные гидроксиды этих элементов. Смесь гидроксидов заданного состава готовили путем взаимной нейтрализации растворов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ («щелочной раствор») и $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ («кислый раствор»). При быстром разогреве полученного прекурсора образуется искомый сложнооксидный композит SnO_2 – CeO_2 .

Второй подход основан на образовании смешанного оксида $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ из нитратных комплексов церия и олова в условиях горения глицина в азотной кислоте в строго подобранной стехиометрии. При этом происходит саморазогрев реакционной смеси до температуры порядка 1500°C с последующим быстрым охлаждением (закалкой), что приводит к образованию твердого раствора оксидов металлов неравновесного состава.

На основе данных подходов были разработаны методики приготовления смешанных оксидов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, допированных палладием, – катализаторов низкотемпературного окисления CO. Данные катализаторы протестированы в каталитических процессах и изучены комплексом кинетических (ТПР-CO+O₂) и физико-химических (РФЭС, СКР, ПЭМВР, РФА) методов. Показано, что введение оксида олова в структуру катализаторов Pd/CeO₂ приводит к резкому росту их термической стабильности, которая проявляется в устойчивости микроструктуры к спеканию при высоких температурах. Вхождение ионов олова во флюоритоподобную кристаллическую решетку на основе CeO₂ приводит к росту удельной каталитической активности в реакции CO+O₂, обеспечивающейся за счет увеличения кислородной подвижности и уменьшения энергии активации образования кислородных вакансий. Сегрегация части SnO₂ в форме малых частиц отдельной фазы предотвращает рост каталитически активных частиц твердого раствора Pd/CeO₂-SnO₂ и затрудняет его распад на индивидуальные оксиды при высоких температурах прокаливания. Данные причины лежат в основе как увеличения высокой каталитической активности катализаторов Pd/CeO₂-SnO₂ в реакции низкотемпературного окисления CO, так и ее сохранения даже после прокаливания образцов при 950°C.

Работа выполнена в 2012-2014 гг. в рамках интеграционного проекта СО РАН №124 совместно с Институтом катализа.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ В ВЫСОКОАСПЕКТНЫХ ЩЕЛЕВЫХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ МОСВД

Ю.В. Шевцов¹, Б.М. Кучумов¹, В.Н. Кручинин², Е.В. Спесивцев²,
И.Ф. Головнев³, И.К. Игуменов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
igumen@niic.nsc.ru

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
vladd.kruch@yandex.ru

³Институт теоретической и прикладной механики
им. А.С.Христиановича СО РАН
golovnev@itam.nsc.ru

Исследованы процессы осаждения оксидных слоев Hf и Mg в щелевых структурах с аспектным отношением от 30 до 500 методом импульсного МОСВД с дискретной дозировкой прекурсоров. При компоновке щелевых структур были использованы различные комбинации материалов: Si/Si, Si/Glass, Glass/Glass с рисунком из хрома, Si/Glass с рисунком из хрома. Полученные слои были охарактеризованы РФА, XPS, SEM. Профили толщины осажденных пленок измеряли методом лазерной эллипсометрии высокого пространственного разрешения.

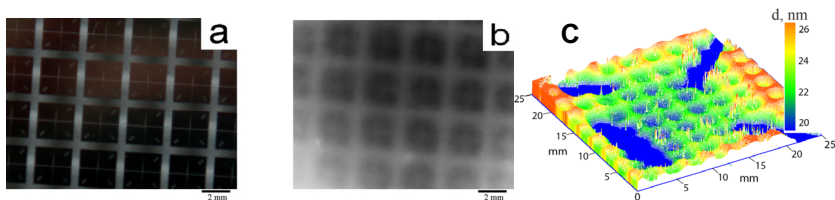


Рис. 1. Исходная пластина с литографическим рисунком из хрома на стекле (а); 2D(b) и 3D(c) изображения оксидного слоя на противоположной пластине кремния после проведения МОСВД процесса (b- СЭМ, c – сканирующая лазерная эллипсометрия).

Обнаружен эффект пространственного переноса изображения в щелевой структуре с одной подложки на противоположную в виде рельефной наноразмерной пленки. Данный процесс исследован в широком интервале экспериментальных параметров для щелевой структуры, в которой одна из стеклянных подложек имеет рисунок из хрома (рис.1).

Высказано предположение, что возникновение 3D рельефа при формировании покрытия может быть обусловлено двумя факторами – локальным градиентом температуры процесса и/или локальным градиентом концентрации прекурсора.

Разработана гибридная модель, которая использует минимальное число феноменологических приближений и является комбинацией метода

молекулярной динамики (ММД) для описания движения газа в щелевых структурах и метода Монте-Карло (ММК) для симуляции неупругого взаимодействия молекул прекурсора с поверхностью и поверхностной химической реакции. ММД использует только закон Ньютона и потенциалы взаимодействия молекул между собой и с поверхностью, а ММК – только вероятности процессов на поверхности.

В рамках предложенной гибридной модели показана возможность возникновения ассиметрии молекулярных потоков на верхнюю и на нижнюю подложки. Различие в величинах вероятностей процессов адсорбции и теплообмена в реальности обусловлено различием характеристик поверхности хрома и стекла и может приводить к возникновению устойчивых локальных неоднородностей потоков прекурсоров.

Данный эффект может быть использован для нелитографического метода формирования рельефных пленочных структур.

1. Y.V. Shevtsov, B.M. Kuchumov, V.N. Kruchinin, E.V. Spesivtsev, I.F. Golovnev, I.K. Igumenov. Features of oxide layer formation in high-aspect slot structures by means of MOCVD // J.Crystal Growth, 2014, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.09.046.
2. Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, В.Н. Кручинин, Е.В. Спесивцев, И.Ф. Головнев, И.К. Игуменов. Бесконтактный перенос изображения через газовую фазу в термически активированном процессе. //Письма в ЖТФ, 2014, том 40, вып. 18, с. 8-15.

КЛАТРАТНЫЕ ГИДРАТЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е.Я. Аладко, Г.В. Виллевалд, Л.Н. Зеленина, А.В. Ильдяков, Т.Д. Карпова,
В.И. Косяков, А.Ю. Манаков, Т.В. Родионова, А.А. Сизиков, А.С. Стопорев,
И.С. Терехова, В.А. Шестаков, Э.А. Украинцева, Т.П. Чусова

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

manakov@niic.nsc.ru

В докладе будут представлены результаты исследований, проведенных в последние годы в лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН. Общим для всех этих работ является выбор новых для нашего коллектива (а в ряде случаев и для гидратного сообщества в целом) объектов исследования.

В первой части доклада будут рассмотрены работы, связанные с особенностями физико-химического поведения суспензий гидрата метана в сырых нефтях. Значимость этих работ связана с возможностью образования гидратов в многофазных (нефть-вода-попутный газ) потоках на промысловых трубопроводах. Наиболее интересным результатом здесь является обнаруженная нами возможность самоконсервации частиц гидрата с размером в несколько десятков микрон. Будут также представлены первые результаты по исследованиям процесса образования гидрата метана из адсорбированной в каменном угле воды. Неожиданной особенностью таких систем оказались малые переохлаждения, необходимые для образования гидрата.

Далее будет рассмотрено образование гидратов в системе вода – изопропанол. Традиционно все спирты рассматривались как реагенты, добавление которых в воду препятствует гидратообразованию. Исследования последних лет показывают, что это представление неверно. К примеру, изопропанол является гидратообразователем, имеющим перспективы практического применения.

О существовании растворов легких газов во льду Ih известно свыше 50 лет. Тем не менее, до последнего времени количественная информация по растворимости газов оставалась крайне скудной и отчасти противоречивой. В докладе будут представлены полученные нами данные по растворимости легких газов во льду Ih.

В заключение будут рассмотрены первые результаты по гидратообразованию в системах α -циклодекстринов – вода. Гидраты циклодекстринов являются крупнотоннажными продуктами, широко используемыми в фармацевтике, производстве косметики и т.д. Тем не менее, до настоящего времени отсутствуют данные по фазовым диаграммам бинарных систем циклодекстрин – вода, что и обусловило наш интерес к данной теме исследований.

**САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ CuL_2Br_2 , CuL_2Cl_2
(L – 3-амино-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛ),
ПРИВОДЯЩАЯ К ПОЯВЛЕНИЮ НЕРЕЗОНАНСНОГО
ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

В.А. Надолинный, А.С. Березин, Л.Г. Лавренова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
spectr@niic.nsc.ru

Синтезированы полимерные координационные соединения меди CuL_2Br_2 и CuL_2Cl_2 , где L = 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол [1]. Для CuL_2Br_2 изучена структура и магнитные свойства [1, 2]. Кристаллическая структура синтезированного комплекса меди CuL_2Br_2 представляет собой полимерные цепочки фрагментов CuL_2Br_2 , удаленные друг от друга на расстояние $\sim 6,8 \text{ \AA}$ (см. Рис. 1). Обнаружено, что при термической тренировке соединения в интервале температур 77–300 К, либо при компактировании происходит трансформация магнитных свойств комплексов меди от парамагнитного в исходном соединении до ферромагнитного и проявления нерезонансного поглощения СВЧ (см. Рис. 2). Данные РСА показывают, что в результате температурной тренировки образца исчезает ряд рефлексов. А в спектрах КР исчезают колебания пиразольных колец. Вместе с тем, диспергирование ультразвуком или перекристаллизация возвращают структуру комплекса CuL_2Br_2 в исходное состояние. На основании этих данных сделано предположение, что перестройка структуры соединения при температурной тренировке образца CuL_2Br_2 связана с образованием комплексов с переносом заряда между мостиковыми бромид ионами и пиразольными группами лиганда L соседних полимерных цепочек, создавая дополнительные каналы обменного взаимодействия между ионами меди соседних полимерных цепочек.

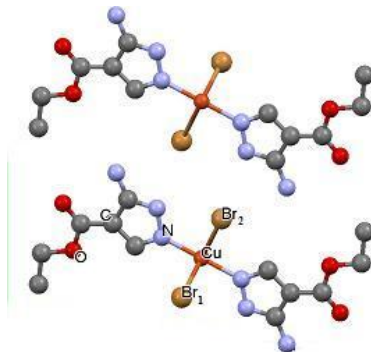


Рис. 1. Фрагмент структуры полимерного комплексного соединения CuL_2Br_2 .

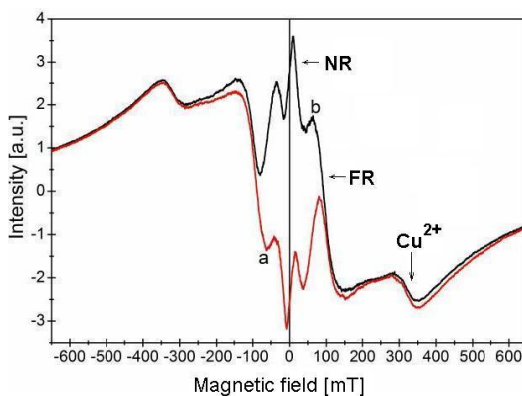


Рис. 2. Спектры ЭПР поликристаллического образца CuL_2Br_2 после термической тренировки при изменении магнитного поля от -600 до $+600$ мТ (а) и обратно (b). Cu^{2+} – остаточный спектр, FR – линия ферромагнитного резонанса, NR – линия нерезонансного поглощения.

1. Лавренова Л.Г., Жилин А.С., Богомяков А.С., Шелудякова Л.А., Алексеев А.В., Василевский С.Ф. // ЖСХ. 2013. 54. 4.
2. Berezin A.S., Nadolnny V.A., Lavrenova L.G.// Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2014, DOI: 10.1007/s10948-014-2720-z.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР CdS/УНТ

А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, С.В. Ларионов, А.И. Булавченко,
И.П. Асанов, М.А. Каныгин, П.Н. Гевко, Ю.В. Федосеева, А.В. Гусельников,
А.Г. Куреня, А.Н. Колодин, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
spectrum@niic.nsc.ru

Наночастицы CdS (НЧ CdS) являются популярным объектом для изучения оптических свойств полупроводниковых структур – квантовых точек. Спектры поглощения и люминесценции зависят от размера наночастиц, а их интенсивность определяется характером окружения и дефектностью. Важным направлением исследований для практического использования этих свойств является разработка методов создания гибридных наноматериалов с контролируемым распределением квантовых точек. В данной работе мы исследуем механизм формирования НЧ CdS, образующихся в реакции CdCl_2 с тиомочевинной $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ и аммиаком в водных растворах и смесях H_2O – ДМФА и H_2O – ДМСО, на разных типах поверхностей, включая многослойные углеродные нанотрубки (УНТ). Выявлено влияние концентраций исходных соединений, температуры раствора и времени осаждения на размер частиц. Обнаружено, что в смешанных растворителях на кремниевых подложках образуются нитевидные кристаллы CdS большего диаметра, чем в водных растворах. Методами фотон-корреляционной спектроскопии, статического рассеяния света, спектрофотометрии, потенциометрии и атомно-силовой микроскопии проведено сравнительное исследование процессов образования НЧ CdS в объеме растворов и на поверхности кремниевых пластинок при температурах $(20 - 40^\circ\text{C})$. Исследовано влияние дефектности поверхности УНТ на эффективность образования НЧ CdS. Обнаружено, что на отожженных УНТ зародышеобразование наночастиц затруднено. Квантово-химические расчеты подтверждают механизм зародышеобразования НЧ CdS на дефектах поверхности УНТ. Одной из особенностей свойств композиции УНТ/НЧ CdS является значительное влияние УНТ на люминесцентные свойства НЧ. Перенос энергии между НЧ и УНТ зависит от расстояния и характера химической связи между ними. Предложена и реализована методика нанесения тонкого слоя диэлектрического полимера на поверхность УНТ. Разработана методика нанесения на поверхность УНТ тонких полимерных слоев и НЧ CdS. Показано, что вве-

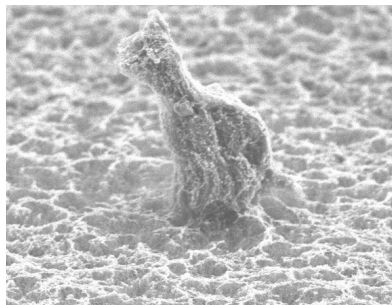


Рис. 1. Массив углеродных нанотрубок с нанесенными НЧ CdS («Нанокоты»).

дение промежуточного слоя из полистирола толщиной 5 и 50 нм приводит к увеличению эффективности фотolumинесценции НЧ CdS. Исследование фотolumинесценции выявило зависимость интенсивности фотolumинесценции и времени жизни возбужденного состояния НЧ от толщины диэлектрического слоя, отделяющего НЧ от УНТ. Проведены измерения распределения центров оптической эмиссии на поверхности катода из ориентированных УНТ. Продемонстрирована принципиальная возможность создания источников света высокой яркости размером менее 10 нм.

1. Okotrub A.V., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Gevko P.N., Larionov S.V., Zarubanov A.A., Zhuravlev K.S. «Photoluminescence of CdS nanoparticles grown on carbon nanotubes covered by a dielectric polymer layer» // Phys. Status Solidi B, 2013, V.250, P.2759-2764.
2. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Yu.V., Larionov S.V., Zarubanov A.A., Zhuravlev K.S. «Electro- and photoluminescence of CdS nanoparticles deposited on carbon nanotubes» // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2013. V. 8. P. 36-41.
3. Зарубанов А.А., Журавлев К.С., Дуда Т.А., Око́труб А.В. «Перенос энергии электронного возбуждения между квантовыми точками CdS и углеродными нанотрубками» // Письма в ЖЭТФ, 2012, Т.95, вып. 7, С.403-407.
4. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Yu.V., Kanygin M.A., Larionov S.V. «Crystallinity and electroluminescence efficiency of CdS nanoparticles grown on the aligned carbon nanotube array» // Phys. Status Solidi b, 2012, V 249, P.2572-2575.
5. Okotrub A.V., Asanov I.P., Larionov S.V., Kudashov A.G., Leonova T.G., Bulusheva L.G. «Growth of CdS nanoparticles on the aligned carbon nanotubes» // Physical Chemistry Chemical Physics 2010. V. 12 P. 10871-10875.
6. Кудашов А.Г., Леонова Т.Г., Куреня А.Г., Данилович В.С., Булушева Л.Г., Ларионов С.В., Око́труб А.В. «Синтез гибридного материала из наночастиц CdS и углеродных нанотрубок» // Известия РАН, Сер. хим., 2010. N 9, С. 1677.
7. Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Algaer Yu.A., Kudashov A.G., Larionov S.V., Bulusheva L.G. «Electroluminescent properties of CdS/CNT hybrid material» // Phys. Status Solidi B, 2010, V. 247, P: 2859-2862
8. Патент RU 2459316 «Способ выращивания наночастиц сульфида кадмия на углеродных нанотрубках и способ изготовления источника света» Око́труб А.В., Ларионов С.В., Гусельников А.В., Асанов И.П., Кудашов А.Г., Булушева Л.Г., Квашнин А.Г. (2010).
9. Булавченко А.И., Сапьяник А.А., Демидова М.Г. «Синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц CdS в растворах обратных мицелл» // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 3, С. 502–507.
10. Булавченко А.И., Сапьяник А.А., Демидова М.Г., Рахманова М.И., Поповецкий П.С. «Получение электростатически связанных агрегатов CdS-SiO₂ из электрофоретических концентратов наночастиц CdS» // Журн. физ. химии. 2014. Принята в печать.

СТРОЕНИЕ АДсорбЦИОННОГО И ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЕВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ бис-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ В СМЕСЯХ ДЕКАН-ХЛОРОФОРМ

П.С. Поповецкий, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
pavel-chem@yandex.ru, bulavch@niic.nsc.ru, demidova@niic.nsc.ru,
tatyanap@niic.nsc.ru

Органозоли, содержащие наночастицы металлов, являются перспективными компонентами краски на металлической основе для принтерной печати микросхем (metal-based inkjet inks) и чернил для электронной бумаги (e-ink).

Интерес к органозолям таких металлов, как серебро и золото, обусловлен высоким соотношением поверхностного заряда наночастиц к их размеру, коррозионной стойкостью частиц и интенсивной окраской золей. Несмотря на широкий интерес к подобным системам, вопросы о получении стабильных органозолой с высокой концентрацией металла и о структуре адсорбционного и двойного электрического слоев наночастиц в органозолях, определяющих их потребительские свойства, остаются открытыми даже для такого популярного стабилизатора, как АОТ (бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия).

В нашей лаборатории развивается метод электрофоретического концентрирования [1,2], позволяющий получать органозоли с содержанием металла до 2 М. Показано, что в процессе концентрирования размер наночастиц и концентрация АОТ не изменяются. Содержание АОТ в выделенном концентрате наночастиц золота определено методом СНН-анализа после сорбции ПАВ на SiO_2 и составило (0.26 ± 0.01) М (концентрация АОТ в исходном органозоле – 0.25 М). Влияние золота на определение АОТ отсутствует. С использованием концентрата был разработан комплексный подход, позволяющий при помощи метода фотон-корреляционной спектроскопии корректно определять эффективный гидродинамический диаметр наночастиц даже на фоне большого избытка мицелл АОТ [3]. На его основе исследована зависимость гидродинамического диаметра наночастиц серебра и золота от концентрации АОТ (в диапазоне 0.6 мМ-1 М) [4-6]. Показано, что при низких концентрациях АОТ наночастицы металлов покрыты монослоем, состоящим из молекул АОТ. В то время как, в растворах с высокой концентрацией ПАВ (>0.1 М для наночастиц серебра и >0.3 М для наночастиц золота), используемых для микроэмульсионного синтеза наночастиц, адсорбционные слои наночастиц серебра и золота имеют сложную структуру, обусловленную полислойной (до 12 слоев для наночастиц серебра и до 6 слоев для золота при концентрации АОТ 1 М и температуре 20°C) адсорбцией заряженных обратных мицелл АОТ на наночастицах. Повышение температуры приводит к об-

ратимой потере наночастицами металлов части адсорбированных слоев обратных мицелл. Увеличение диэлектрической проницаемости растворителя за счет добавления хлороформа приводит к формированию более толстого адсорбционного слоя (до 22 и 26 слоев, соответственно). Увеличение толщины адсорбционного слоя наночастиц с ростом концентрации АОТ и полярности среды объяснено в рамках теории Дебая-Хюккеля ростом энергии взаимодействия между заряженными мицеллами и частицами металлов.

Методом неводного электрофореза с фотометрическим детектированием показано, что при концентрации АОТ, соответствующей началу адсорбции мицелл, электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц имеет максимальное значение (109 и 190 мВ для серебра и золота, соответственно). Повышение концентрации АОТ приводит к заметному уменьшению ζ -потенциала частиц (до 13 и 52 мВ при концентрации АОТ 1М).

Проведенные исследования позволили определить перспективы практического применения полученных органозолой. Для использования в качестве электронных чернил представляют интерес дисперсии с концентрацией АОТ, максимально близкой к зоне начала адсорбции мицелл (~ 0.1 М для наночастиц серебра и ~ 0.3 М для наночастиц золота) [5,7]. Для принтерной печати микросхем перспективны органозоли с высокой концентрацией АОТ (0.3-1 М). Полислоистая супрамолекулярная структура, состоящая из мицелл АОТ, защищает наночастицы от агломерации и окисления, сохраняя их способность самопроизвольно редиспергироваться в неполярных растворителях с сохранением размера даже после испарения растворителя. При этом АОТ легко удаляется отжигом или обработкой полярными растворителями, что приводит к образованию тонких (100-500 нм) металлсодержащих (до 86% масс.) пленок с характерным блеском, различной структурой, типом связи между частицами и характером проводимости, вплоть до металлической [8].

Авторы выражают благодарность к.х.н. Максимовскому Е.А., к.х.н. Зубаревой А.П., к.х.н. Ткачеву Е.Н., к.ф.-м.н. Зайковскому В.И., д.ф.-м.н., проф. Бардаханову С.П.

1. Bulavhenko A.I., Pletnev D.N. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 111. No 42. P. 16365.
2. Bulavhenko A.I., Popovetskiy P.S. // Langmuir. 2010. V. 26. No 2. P. 736.
3. Булавченко А.И., Поповецкий П.С. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 6. С. 1108.
4. Bulavhenko A.I., Popovetskiy P.S. // Langmuir. DOI: 10.1021/la903583g.
5. Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю. // Колл. журн. 2014г. Т. 76, № 6. (принята к печати).
6. Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю. // Журн. структур. химии. (принята к печати).
7. Поповецкий П.С., Булавченко А.И., Манаков А.Ю. // Оптич. журнал. 2011. Т. 78. № 7. С. 67.
8. Булавченко А.И., Поповецкий П.С., Максимовский Е.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1779.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

$\text{HfO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$

Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.О. Борисов, В.Н. Кичай, Н.Д. Волчок

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

В докладе будут рассмотрены результаты исследования фазообразования в пленочных структурах двойных оксидов, материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости (k), синтезируемых в системах Hf--Sc--O и Hf--La--O , изучения их химического, фазового состава, структуры и физико-химических свойств.

Для исследования пленок применен комплекс современных аналитических методов: эллипсометрия, рентгеновская дифракция (синхротронное излучение)-РД, рентгенфотозлектронная-РФЭС, энергодисперсионная-ЭДС, ИК-, КР- спектроскопия, атомно-силовая микроскопия- АСМ и электрофизические методы.

Система Hf--Sc--O .

Проведен анализ структурных данных пленок HfO_2 и двойных оксидов, формирующихся в системе Sc--Hf--O . Легирование HfO_2 скандием модифицирует его моноклинную структуру. В процессе соосаждения двух прекурсоров, содержащих Hf и Sc происходит образование непрерывного ряда твердых растворов. В области концентраций Sc от ~ 9 до ~ 14 ат. % Sc при 600°C формируется пленка химического соединения с узкой областью гомогенности ($\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$), имеющая максимальное значение $k=42$ и минимальные токи утечки $J \sim 10^{-6}$ А/см².

Система Hf--La--O

Разработан МО CVD процесс синтеза пленок $\text{La}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ соосаждением из летучих соединений Hf(thd)_4 и La(thd)_3 . По данным РФЭС пленки имеют однородный по толщине и площади элементный состав.

Структура пленок зависит от концентрации лантана (рис. 1). При $C_{\text{La}} \leq 4$ ат. % формируются двухфазные пленки, состоящие из HfO_2 моноклинной и твердого раствора кубической структуры, а при $C_{\text{La}} = 30$ ат. % наблюдалось формирование смеси $\text{La}_x\text{HfO}_{1-x}\text{O}_y$ (флюорит) и La_2O_3 (кубическая структура). В интервале концентраций лантана от ~ 4 до 15 ат. % формируются пленки твердых растворов кубической (флюорито-подобной) структуры. При $C_{\text{La}} = 16\text{--}18\%$ образуются пленки со структурой пироклора ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$). Пленки состоят из блоков нанокристаллов (Рис. 1) Размер нанокристаллов, равен $\approx 2\text{--}5$ нм.

Значение диэлектрической константы зависит от концентрации La. На зависимости $k=f(C_{\text{La}})$ наблюдается резкое уменьшение диэлектрической константы при $C_{\text{La}} = 15$ ат. %.

Такое резкое изменение физических свойств материала наблюдается при фазовом переходе беспорядок-порядок (фазовый переход 2-го рода): в данном случае переход от структуры флюорита к структуре пироклора.

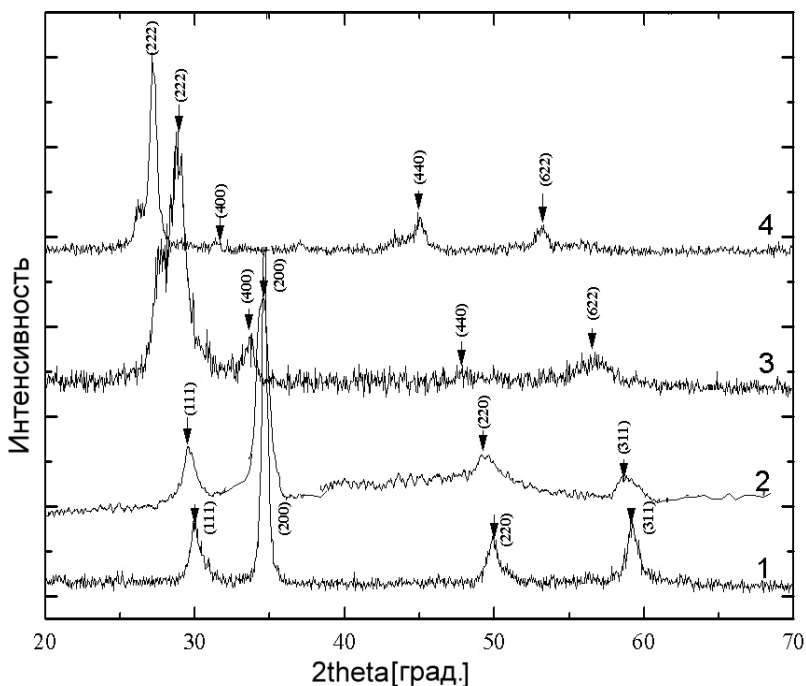


Рис. 1. Дифракционные спектры пленок $\text{La}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$:
 1– $x = 4$ ат.%, 2– $x = 7$ ат.%, 3– $x = 18$ ат.%, $x = 37$ ат.%

1. Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.О. Борисов. Phase formation in of double oxide films of Hf–La–O system. /Journal of Crystal Growth. 2013. 377, 212–216.
2. Huijuan Geng, Tingjui Lin, Aura Jagadhamma Letha, Huey-Liang Hwang, Fedor A. Kuznetsov, Tamara P. Smirnova, Andrey A. Saraev, Vasily V. Kaichev. “Advanced passivation techniques for Si solar cells with high-k dielectric materials.”/Appl. Phys. Lett. 2014.V. 105. P. 123905
3. Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина. В.О. Борисов, В.Н. Кичай, В.В. Каичев, А.А. Сараев. “Синтез, химический состав и структура тонких пленок $\text{La}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ ” Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 2. С. 175–182.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ: СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

О.С. Субботин, В.Р. Белослудов, Ю.Ю. Божко, Р.К. Жданов, Т.П. Адамова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
subbot@niic.nsc.ru

Развита теория клатратных гидратов, позволяющая находить их наиболее устойчивые структуры, динамические и термодинамические свойства и линии фазовых равновесий «лёд-газ-гидрат» и между гидратами различного типа, в том числе для многокомпонентных гидратов. Проведены исследования структур и термодинамических свойств газовых гидратов благородных газов и водорода, а так же газовых смесей.

Найдены линии фазовых равновесий между гидратами гелия и неона на основе льдов Ih и II. Предсказан фазовый переход между клатратным гидратом водорода кубической структуры КС-II и гидратом водорода на основе льда II.

Найдены линии фазовых равновесий «лёд-газ-гидрат» для двухкомпонентных газовых смесей метана и водорода, метана и благородных газов (гелия, неона, аргона), метана и этана. Для этих смесей найдены линии фазовых равновесий «гидрат структуры КС-I – гидрат структуры КС-II».

Исследованы свойства системы «озон-воздух- CCl_4 -вода». Состав газовой фазы выбирался приближённым к реальному составу атмосферы на высоте, соответствующей высоте существования озонового слоя и соответствующих термобарических условиях. Построены фазовые диаграммы «лёд-газ-гидрат» и найдено количество озона захватываемого гидратом в зависимости от содержания CCl_4 в атмосфере.

Проведено теоретическое исследование фазовых диаграмм при образовании гидратов для различных составов смесей азот–углекислый газ.

Определены условия фазовых равновесий для различных концентраций азота в газовой фазе. Проведено сравнение с фазовой диаграммой гидрата метана. Найдена область сосуществования гидратов азот–углекислый газ и гидрат метана

1. Belosludov R.V., Bozhko Yu.Yu., Subbotin O.S., Belosludov V.R., Mizuseki H., Kawazoe Y., Fomin V.M // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 2587-2593.
2. Belosludov R.V., Zhdanov R. K., Subbotin O.S., Mizuseki H., Kawazoe Y., Belosludov V. R. // J. Renewable and Sustainable Energy. 6, 2014. V. 6. P. 053132-053132-20
3. Adamova T.P., Subbotin O.S., Chen L.-J., Belosludov V.R // J. Eng. Thermophys. - 2013, vol. 22, no. 1.

РАЗМЕРЫ И СТРУКТУРА МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В ПОЛОСТЯХ МОЛЕКУЛ КУКУРБИТ[*n*]УРИЛА (*n* = 6, 7)

С.Б. Эренбург¹, С.В. Трубина¹, Е.А. Коваленко¹, О.А. Герасько¹,
В.И. Зайковский², К. Квашнина³, С.Г. Никитенко³

¹ИИХ СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

simon@niic.nsc.ru

²ИК СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

viz@catalysis.nsk.su

³ESRF, 38043 Grenoble, France

kristina.kvashnina@esrf.fr

Более 20 лет назад обнаружено, что при уменьшении размеров металлических частиц до 5 нм и менее золото проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления СО [1]. При этом до сих пор не существует единого мнения о природе этого явления, так же, впрочем, как и о физической и химической природе других явлений, связанных с квантовыми размерными эффектами в металлах. При исследовании подобных явлений весьма важным становится получение массивов однородных по размерам и форме металлических наночастиц [2, 3]. Для решения такой задачи уникальную возможность предоставляет семейство органических молекул состава: $C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}(CB[n], n = 5-10)$, имеющих макроциклическую структуру и открытые гидрофобные внутримолекулярные полости (Рис. 1).

Проведен синтез соединений включения наночастиц золота в молекулы кукурбит[*n*]урилы (*n* = 6, 7), в том числе, впервые – соединения $Au@CB[6]$ в водном растворе с добавлением $MgCl_2$.

Для синтезированных соединений измерены спектры EXAFS-, XANES- и HERFD- XAS (рентгеновская абсорбционная спектроскопия высокого разрешения с флуоресцентным детектированием) в районе AuL_{III} -краев поглощения (Рис. 2.). Определены параметры локальной структуры, а также оценены электронные характеристики для исследуемой системы.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) проведен визуальный контроль топологии исследуемых систем, определены распределения по размерам, для включенных в полости $CB[7]$, $CB[6]$ частиц золота. Из анализа экспериментального материала для исследованных высокодисперсных образцов установлено, что во всех образцах золото находится в бидисперсном виде: 1) высокодисперсная часть золота внутри полостей молекул кукурбитурилы с узким распределением по размерам и 2) более крупные частицы золота. Установлено, что размеры наночастиц золота в образцах соответствуют размерам по-

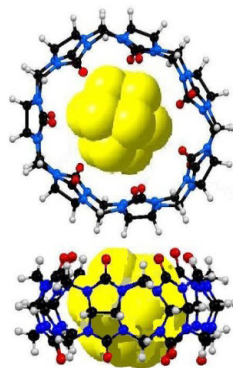


Рис. 1. Модель молекулы $CB[n]$ с кластером золота внутри

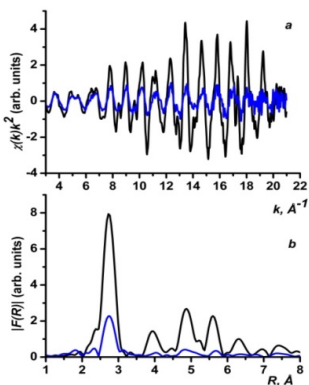


Рис. 2. Au L_{III}
EXAFS-спектры (a)
и их |F(R)| (b).

лота показало, что с точностью наших экспериментов ($\leq 5\%$) спектры в районе AuL_{III}-края неотличимы. Сравнение экспериментальных спектров XANES, HERFD и спектров валентной полосы Au с выполненными в программе FEFF 9.0 модельными расчетами позволяет утверждать также, что с нашей точностью электронное состояние (в частности, зарядовое) высокодисперсного золота неотлично от металлического. При этом особые свойства атомов на поверхности малых (≤ 5 Å) частиц Au не определяются их положением на вершинах и ребрах малых кластеров, а, по-видимому, связаны с существенными для них структурным разупорядочением и деформациями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России и РФФИ (грант 12-02-00262a).

[1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano et al. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. Chem Lett., 2, 405 (1987).

Список опубликованных работ по теме доклада

[2] S. Erenburg, S. Trubina, N. Bausk, B. Moroz, A. Kalinkin, V. Bukhtiyarov, S. Nikitenko. Structure of catalytically active gold nanoparticles by XAFS spectroscopy. Journal of Physics: Conference Series, **190**, (2009) 012121, doi:10.1088/1742-6596/190/1/012121.

[3] Эренбург С.Б., Трубина С.В., Коваленко Е.А., Герасько О.А., Зайковский В.И., Квашина К., Никитенко С.Г. Особенности микроструктуры нанозолота внутри полостей кукурбит[7]урилы по XAFS спектрам. Письма в ЖЭТФ, 2013, том 97, вып. 5, с. 326 – 330.

[4] С.Б. Эренбург, С.В. Трубина, Е.А. Коваленко, О.А. Герасько, В.И. Зайковский, К. Квашина, С.Г. Никитенко. Размеры и структура малых кластеров золота в полостях молекул кукурбит[n]урилы ($n=6, 7$). Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014, в печати.

лостей молекул СВ[6,7]. Для кластеров золота внутри полостей кукурбитурилов: 1) СВ[7] – координационные числа $N_{\text{Au-Au}} \sim 6$, средний размер кластеров золота $d \sim 0.8$ нм; 2) СВ[6] – $N_{\text{Au-Au}} \sim 5$, средний размер кластеров – $d \sim 0.7$ нм. Обнаружено, что кластеры золота в полостях кукурбитурилов СВ[7] и СВ[6] характеризуются заметно меньшими (на ~ 0.03 Å) межатомными расстояниями и заметно большими (в три раза при 12 К) значениями фактора Дебая-Валлера по сравнению с массивным золотом.

Детальное сравнение экспериментальных XANES- и HERFD- спектров высокодисперсных образцов, со спектрами образцов, содержащих более крупные нанесенные частицы золота, и спектрами массивного золота.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММА	5
<u>С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина</u> Когерентная сборка кристаллических структур с крупными стабильными атомными фрагментами	8
<u>К.А. Брылев, М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов, В.Е. Федоров</u> Шестиядерные металлокластерные комплексы: синтез, модификация, прикладные перспективы	10
<u>И.Г. Васильева, М.Г. Демидова, Р.Е. Николаев, А.А. Почтарь</u> Новое в развитие химии фаз переменного состава	12
<u>К.Э. Вострикова, Е.В. Пересыпкина, М. Рамс</u> Одномерные гетерометаллические полимеры на основе цианометаллатов подгруппы железа, обладающие магнитной динамикой	14
<u>А.А. Галицкий, Л.М. Левченко, В.В. Косенко, В.Н. Митькин, Б.М. Шавинский, А.А. Сагидуллин</u> Разработка технологии демеркуризации твердых отходов	16
<u>Д.Н. Дыбцев, К.А. Коваленко, А.М. Чеплакова, С.Б. Алиев, М.Р. Галлямов, Н.К. Мороз, Б.А. Колесов, В.П. Федин</u> Новые протонные электролиты через допирование пористых координационных полимеров	18
<u>А.В. Задесенец, Д.Б. Васильченко, С.В. Корнев, Ю.В. Шубин</u> Допированные палладием Се–Sn флюоритоподобные оксидные системы для каталитических приложений	20
<u>И.К. Изуменов, Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, В.Н. Кручинин, Е.В. Спесивцев, И.Ф. Головнев</u> Особенности формирования оксидных слоев в высокоаспектных щелевых структурах методом МОСVD	22
<u>А.Ю. Манаков, Е.Я. Аладко, Г.В. Виллевальд, Л.Н. Зеленина, А.В. Ильдяков, Т.Д. Карпова, В.И. Косяков, Т.В. Родионова, А.А. Сизиков, А.С. Стопорев, И.С. Терехова, В.А. Шестаков, Э.А. Украинцева, Т.П. Чусова</u> Клатратные гидраты и родственные соединения: новые направления исследований	24

- В.А. Надолинный, А.С. Березин, Л.Г. Лавренова
Самоорганизация полимерных координационных соединений меди CuL_2Br_2 , CuL_2Cl_2 (L - 3-амино-4-этоксикарбонилпиразол), приводящая к появлению нерезонансного поглощения и ферромагнитного резонанса 25
- А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, С.В. Ларионов, А.И. Булавченко, И.П. Асанов, М.А. Каньгин, П.Н. Гевко, Ю.В. Федосеева, А.В. Гусельников, А.Г. Куреня, А.Н. Колодин, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская
Синтез и свойства гибридных наноструктур CdS -УНТ 27
- П.С. Поповецкий, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская
Строение адсорбционного и двойного электрического слоев наночастиц серебра и золота в растворах бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия в смесях декан-хлороформ 29
- Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.О. Борисов, В.Н. Кичай, Н.Д. Волчок
Фазообразование в наноразмерных системах $\text{HfO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ 31
- О.С. Субботин, В.Р. Белослудов, Ю.Ю. Божко, Р.К. Жданов, Т.П. Адамова
Теоретические исследования клатратных гидратов: структура, термодинамические свойства, фазовые равновесия 33
- С.Б. Эренбург, С.В. Трубина, Е.А. Коваленко, О.А. Герасько, В.И. Зайковский, К. Квашина, С.Г. Никитенко
Размеры и структура малых кластеров золота в полостях молекул кукурбит[n]урилы ($n = 6, 7$) 34

Научное издание

**XVIII конкурс-конференция научных работ
имени академика А.В. Николаева**

Программа и сборник тезисов докладов

24–25 декабря 2014 года

**Ответственный за выпуск
д.х.н. О.А. Герасько**

**Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.**

Подписано к печати и в свет 20.12.2014.

Формат 60×84/16.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 2,50. Уч.-изд. л. 2,31.

Тираж 50 экз. Заказ № 338.

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.