

*Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российская академия наук*

Научный совет по неорганической химии РАН

Научный совет по аналитической химии РАН

Научный совет по химической технологии РАН

Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева

АО «Новосибирский аффинажный завод»

Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН

ФИЦ Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирский государственный университет

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

МИРЭА – Российский технологический университет



**XXIII МЕЖДУНАРОДНАЯ ЧЕРНЯЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ХИМИИ, АНАЛИТИКЕ И ТЕХНОЛОГИИ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ**

приурочена к 95-летию

АО «Новосибирский аффинажный завод»

Сборник тезисов докладов

Новосибирск

3–7 октября 2022

УДК 546.9

ISBN 978-5-90168-851-9

Сборник тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. / Ответственный за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022, 194 с.

XXIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов приурочена к 95-летию АО «Новосибирский аффинажный завод». Конференция проводится при финансовой поддержке ООО "СПЕКТРОМАРТ", ООО "ВМК-Оптоэлектроника", ООО "НКЦ "ЛАБТЕСТ", ООО "Сибирские Аналитические Системы», ООО «ДИАЭМ», АО «Новосибирский аффинажный завод».

В сборнике тезисов докладов конференции отражены современные достижения теоретических и экспериментальных исследований в области химии, строения и свойств соединений платиновых металлов и золота, разработки новых и совершенствование существующих методов определения платиновых металлов в разнообразных продуктах и материалах, технологические разработки выделения и концентрирования платиновых металлов и создание новых материалов на их основе.

Представлены результаты исследований в области химии координационных соединений платиновых металлов, их реакционной способности, процессов комплексообразования в различных средах, гетерогенных экстракционных и сорбционных систем, а также вопросы аналитической химии, технологии и применения благородных металлов. Особое внимание уделено проблемам переработки минерального и вторичного сырья, развитию и совершенствованию технологических способов аффинажа платиновых металлов, получению новых перспективных сплавов и материалов на их основе.

Отличительной чертой всех Черняевских конференций было и будет изучение химии и анализа платиновых металлов в комплексе с прикладными проблемами производства и использования этих металлов и их соединений. В основе выделения металлов из руд или вторичного сырья в процессах аффинажа используются достижения фундаментальной химии, особенно химии координационных соединений и химии окислительно-восстановительных взаимодействий.

Материалы конференции опубликованы в сборнике тезисов докладов. Представлены тезисы пленарных и ключевых докладчиков. Устные доклады разбиты на 5 секций: секция 1 — «Химия соединений платиновых металлов и золота»; секция 2 — «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»; секция 3 — «Технология переработки сырья»; секция 4 — «Применение платиновых металлов и золота»; секция 5 — «Проблемы химии, аналитики и технологии благородных металлов (молодежная)». Также сборник содержит разделы «Постерные доклады» и «Заочные доклады». Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Сборник тезисов предназначен для работников научных и образовательных учреждений, специалистов в области технологии платиновых металлов и их анализа, аспирантов, магистрантов и студентов химических специальностей.

© ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, 2022

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Брылев К.А., д.х.н., проф. РАН (ИНХ СО РАН) – Председатель
Буслаева Т.М., д.х.н., проф. (РТУ МИРЭА) – Заместитель председателя
Коренев С.В., д.х.н., проф. (ИНХ СО РАН) – Заместитель председателя
Левченко Л.М., д.х.н. (ИНХ СО РАН) – Ученый секретарь
Басова Т.В., д.х.н., проф. РАН (ИНХ СО РАН)
Бухтияров В.И., академик РАН (ФИЦ ИК СО РАН)
Васекин В.В., к.х.н., генеральный директор (ОАО «НПК Суперметалл»)
Гельфонд Н.В., д.х.н. (ИНХ СО РАН)
Гореленкова Т.С., заместитель руководителя (Гохран России)
Гущин А.Л., д.х.н. (ИНХ СО РАН)
Дягилев М.В., генеральный директор (ОАО «Красцветмет»)
Емельянов В.А., д.х.н. (ИНХ СО РАН, НГУ)
Еременко И.Л., академик РАН (ИОНХ РАН)
Жижин К.Ю., чл.-к. РАН (ИОНХ РАН)
Золотов Ю.А., академик РАН (ИОНХ РАН)
Иванов В.К., чл.-к. РАН (ИОНХ РАН)
Ковалева О.В., заместитель генерального директора по качеству
(АО «Новосибирский аффинажный завод»)
Костин Г.А., д.х.н. (ИНХ СО РАН)
Кузнецов Н.Т., академик РАН (ИОНХ РАН)
Кукушкин В.Ю., академик РАН (СПбГУ)
Латыпов Д.Ю., генеральный директор (АО «Новосибирский аффинажный завод»)
Морозова Н.Б., д.х.н. (ИНХ СО РАН)
Окатов А.А., генеральный директор (АО «Екатеринбургский завод
по обработке цветных металлов»)
Резников В.А., д.х.н., декан ФЕН (НГУ)
Федин В.П., чл.-к. РАН (ИНХ СО РАН)
Федорук М.П., академик РАН (НГУ)
Холькин А.И., академик РАН (ИОНХ РАН)
Цивадзе А.Ю., академик РАН (ИФХЭ РАН)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Брылев К.А., д.х.н., проф. РАН (ИНХ СО РАН)	– Председатель
Коренев С.В., д.х.н., проф. (ИНХ СО РАН)	– Заместитель председателя
Левченко Л.М., д.х.н. (ИНХ СО РАН)	– Ученый секретарь
Коренев С.В., д.х.н. (ИНХ СО РАН)	– Председатель секции 1
Костин Г.А., д.х.н. (ИНХ СО РАН)	– Председатель секции 2
Буслаева Т.М., д.х.н., проф. (РТУ МИРЭА)	– Председатель секции 3
Ковалева О.В. (АО «НАЗ»)	– Председатель секции 4
Гущин А.Л., д.х.н. (ИНХ СО РАН)	– Председатель секции 5

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Доровских С.И., к.х.н. (ИНХ СО РАН)
Васильченко Д.Б., к.х.н. (ИНХ СО РАН)
Викулова Е.С., к.х.н. (ИНХ СО РАН)

Глубокоуважаемые участники XXIII Международной Черняевской конференции
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов!

От имени оргкомитета конференции искренне рад приветствовать всех Вас в Новосибирском Академгородке. Это уже шестая конференция в Новосибирске: предыдущие конференции состоялись в 1960 (V), 1969 (VIII), 1976 (X), 1989 (XIV) и 2010 (XIX) годах.

История Черняевских конференций показывает, что они неразрывно связаны с различными аспектами добычи, переработки и применения платиновых металлов и золота.

Настоящая XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов приурочена к 95-летию АО «Новосибирский аффинажный завод», который историческими корнями уходит к 1923 году, когда была организована лаборатория Народного Комиссариата финансов (НКФ) СССР, позднее ставшая Московской плавильно-аффинажной лабораторией НКФ СССР. С 1 октября 1925 года Московская плавильно-аффинажная лаборатория была преобразована в Аффинажный завод НКФ СССР, положение о котором было утверждено 12 января 1926 года. И хотя к 1941 году в Москве было построено здание завода, но ни одного слитка там не было произведено, началась Великая Отечественная война, и 21 июля 1941 года на вокзал города Новосибирска прибыл первый эшелон эвакуированного завода с 207 рабочими и 678 единицами оборудования. В ноябре того же года выпущены первые слитки, так началась история аффинажного завода в Новосибирске. За многолетнюю трудовую историю на заводе отработаны классические схемы аффинажа золота и серебра. АО «Новосибирский аффинажный завод» сотрудничает с более чем 30 научно-исследовательскими, проектными и учебными институтами страны и продолжает сотрудничать с институтами СО РАН.

Химия благородных металлов – одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной неорганической и физической химии, химии координационных и металлоорганических соединений, и дальнейшие пути развития этих областей знания (на самое ближайшее будущее) не могут быть определены без анализа полученных результатов и их обсуждений в рамках представительной конференции.

Черняевская конференция традиционно собирает широкий круг специалистов в области химии, анализа, технологии и применения платиновых металлов. Необходимо отметить, что полученные фундаментальные результаты при исследовании платиновых металлов и золота, сочетаются с их практическим использованием в многоцелевых технологических процессах. Как мы видим, XXI век – век новых функциональных материалов, поэтому химия, анализ и технология платиновых металлов, сплавов и материалов на их основе для медицины, микроэлектроники, топливно-энергетического и машиностроительного комплексов последующего поколения станут одними из определяющих факторов в развитии России.

Оргкомитет надеется, что новые контакты представителей предприятия с исследователями платиновых металлов будут способствовать появлению новых технологий и изделий. В заключение хочу пожелать участникам конференции интересных докладов, новых деловых встреч и полезных контактов, которые станут основой будущих успехов в развитии химии благородных металлов, в разработке новых технологических процессов по их получению, в изучении и использовании их свойств.

Председатель Оргкомитета XXIII Международной Черняевской конференции
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов

д.х.н., профессор РАН Брылев К.А.

НОВОСИБИРСКИЙ АФФИНАЖНЫЙ ЗАВОД ИСТОКИ, ИСТОРИЯ И НАСТОЯЩЕЕ

Латыпов Д.Ю., Ковалева О.В.,

Акционерное общество «Новосибирский аффинажный завод», Новосибирск, Россия
latypov@affinaz.ru, kovalevaov@affinaz.ru

История

Новосибирский завод ордена «Знак Почета» завод цветных металлов занимал особое место в отечественной золотой промышленности.

Историческими корнями Новосибирский аффинажный завод уходит к самым истокам зарождения аффинажного производства в молодой советской республике.

До **1922 года** аффинаж золота и серебра проводили на монетном дворе в Ленинграде.

В **1923 году** была организована лаборатория Народного Комиссариата финансов СССР, позднее ставшая Московской Плавильно-аффинажной лабораторией НКФ СССР, которая проводила работу по сплавлению и опробованию всего добываемого, конфискованного и скупаемого у населения золота. В то время молодая республика могла купить технику и машины за границей только за золото. Добыча этого металла была важнейшей задачей.

У молодой республики пока не было своих машин и для покупки их за границей нужно было золото. Молодое государство набиралось сил. С дальних приисков в столицу приходили «Золотые эшелоны», которых с каждым годом становилось больше. Существующая Плавильно-аффинажная лаборатория была уже не в состоянии справиться с переработкой этого золотого потока.

Правительство принимает решение на базе лаборатории образовать завод.

01 октября 1925 года Московская Плавильно-аффинажная лаборатория была преобразована в «Аффинажный завод Народного Комиссариата финансов СССР» на котором 97 лет назад был выплавлен золотой слиток с клеймом нового аффинажного завода.

Аффинажный завод был размещен в бывшей бане-прачечной по адресу улица Дурова, 29, бывшая ул. Старая Божедомка, 29. Завод ввели в эксплуатацию в **1926 году**.

В **1928 году** завод назывался «Акционерное общество Союззолото» и переименован в **1932 году** «Государственное предприятие по аффинажу драгоценных металлов имени ОГПУ «Аффинажзолото» Главцветметзолото.

К **1941 году** в Москве было построено здание завода, но ни одного слитка там не было произведено, началась Великая Отечественная война. Страна начала бой с фашизмом. Промышленность, решением Правительства, срочно эвакуируют на Урал и в Сибирь. Производство золота нужно было переводить в глубь страны.

На Восток шли эшелоны с оборудованием и людьми и, как объект первостепенной важности, отправился в Новосибирск аффинажный завод.

21 июля 1941 года на вокзал Новосибирск-Главный прибыл первый эшелон эвакуированного завода с 207 рабочими и 678 единицами оборудования. За пуск завода отвечал, на тот момент заместитель Председателя Совета народных комиссаров, Лаврентий Павлович Берия.

Для размещения завода было выбрано здание сельскохозяйственного техникума, построенного в 1927 году по проекту Андрея Дмитриевича Крячкова. До настоящего времени здание является памятником архитектуры и охраняется государством.

В этом непромышленном здании, расположенном в центре жилого массива, в кратчайшие сроки было размещено привезенное из Москвы технологическое оборудование, смонтированы вентиляционные системы и через три месяца в ноябре 1941 года завод начал выпускать готовую продукцию – золотые слитки. Началась история аффинажного завода в Новосибирске.

В годы войны коллектив работал под известным девизом «Все для фронта, все для победы!». За самоотверженный труд в годы войны многие работники были награждены медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.». После окончания войны трудовой коллектив пополнили вернувшиеся фронтовики.

Завод хранит память о тех, кто ушел с завода на фронт и не вернулся.

Начались послевоенные реконструкции, строительство новых цехов, складов и хранилищ, модернизировалось и обновлялось оборудование, улучшалось качество производимого золота.

До 1989 г. Новосибирский завод цветных металлов, в небольших производственных помещениях, расположенных на территории 3,83 гектара, перерабатывал все золото и серебро, которое добывалось в Советском Союзе и странах бывшего СЭВ. На предприятии перерабатывали в год 300 тонн золота и 2500 тонн серебра.

Журналист Владимир Орлов, посетивший в 1966 году завод, в статье, опубликованной в газете «Правда» от 25 ноября 1966 года, назвал образно завод предприятием, венчающим грандиозную пирамиду советской золотой промышленности, в основании которой отряды геологов, электромеханические драги, обогатительные фабрики, артели старателей. Весь этот огромный труд предприятий страны аккумулировался на «Новосибирском аффинажном заводе».

Технология аффинажа золота и серебра приведена в большинстве книг по металлургии драгоценных металлов с таблицами и схемами из технологических инструкций завода.

Завод работал на давальческом сырье, принадлежавшем Министерству финансов СССР.

По состоянию на 01 января 1991 года сырье завода были:

- 1 Золото лигатурное в слитках, шлиховое, самородное по ТУ 48-16-7-75.
- 2 Золото вторичное в сплавах, плавное в слитки по ТУ 48-0713-2-80.
- 3 Сплав серебряно-золотой по ОСТ 48-28-78.
- 4 Серебро техническое в слитках по ТУ 48-15-18-85.
- 5 Осадки цинковые золотосодержащие по ТУ 48-16-1-78.
- 6 Золото катодное по ТУ 48-16-3-78.

Из получаемого сырья завод изготавливал следующие виды продукции:

- 1 Золото стандартные слитки.
- 2 Золото мерные слитки всех номиналов.
- 3 Серебро стандартные слитки.
- 4 Серебро мерные слитки всех номиналов.
- 5 Порошок серебряный электрохимически активный.
- 6 Золото аффинированное в порошке.
- 7 Золото аффинированное в виде лент.

В декабре 1990 года в городе Касимов Рязанской области был построен новый аффинажный завод – «Приокский завод цветных металлов» и в 1991 году «Новосибирский завод цветных металлов» прекратил производственную деятельность решением о ликвидации НЗЦМ, реализованном в соответствии с приказом №117 от 13.07.90 г. главка «Главалмаззолото» СССР.

На тот момент на одной территории существовали два юридических лица.

Завод был разрушен, оборудование перевезено под Рязань, люди остались без работы. Одним из ликвидационных вариантов было – взорвать здание, и мусор, в виде отхода стройсора отправить на переработку. На освободившемся месте построить жилой комплекс.

Но когда Березовская геологическая экспедиция выполнила анализ грунта, стен, потолка, пола и всего оборудования, оказалось, что за долгие годы накопилось около 600 кг золота и 4,5 тонн серебра, вдобавок во всем этом обнаружилось ртуть, свинец и другие вредные вещества. Взрыв был отменен и началась переработка соров и грунта общей массой более 30 тысяч тонн. Коллектив МГП «Атолл» получил право на сбор и переработку вторичного сырья. Была выполнена тяжелая и сложная работа. Все отбивалось со стен, потолка и пола до арматуры, снимался грунт, все перемалывалось и переплавлялось. В ободранных цехах шла переработка. За извлеченные драгоценные металлы завод получил деньги, которые пошли на его реконструкцию.

Конец 1992 года, Московскому заводу специальных сплавов, работающему на оборонную промышленность, ракетную и космическую технику, потребовалось золото высокой чистоты 99,999%. Приокский завод не смог выполнить такую работу и обратились к Новосибирцам. Новосибирский завод справился с задачей и выпустил золото и серебро высокой чистоты. С позиции сегодняшних Государственных стандартов аттестовать металл 99,999 и 99,9999 невозможно. После того как суммируются пределы обнаружения неопределенных примесей, максимум что можем аттестовать, 99,995%. И в 90-х годах прошлого века возникает сомнение, насколько на самом деле был чист металл.

При этом следует отметить, что время требует создавать возможность аттестовывать золото хотя бы 99,999. Для этого следует снижать пределы обнаружения методик анализа аффинированного золота в 10 раз. Новые спектральные приборы это позволяют сделать, необходимо разработать государственные стандартные образцы с содержанием примесей менее 1 г/т.

Глядя на сохранившиеся фотографии (на слайде), на этот сияющий слиток, хорошо видно, что металл другой чистоты. Кроме того, в реальности полученное золото удовлетворяло требования ракетной и космической промышленности.

Вот тогда посчитали ошибочным решение о ликвидации НЗЦМ, Комдрагмет России поддержал инициативу администрации Новосибирской области о восстановлении золото-перерабатывающего производства на базе Новосибирского аффинажного завода.

В ноябре 1994 года два предприятия, МГП «Атолл» и Центральная аналитическая лаборатория, объединились в Федеральное государственное унитарное предприятие «Новосибирский аффинажный завод» (ФГУП «НАЗ»).

Завод был отстроен и оснащен заново.

В 1999 году Лондонская биржа драгоценных металлов слиткам золота и серебра присвоила статус Good Delivery (надежный поставщик).

Экология

Когда решался вопрос о возрождении завода, главным вопросом был экологический. Производство должно отвечать современным требованиям к охране окружающей среды. Поэтому особое внимание Новосибирский аффинажный завод уделяет экологии. Постоянно совершенствуются газоочистные системы. Внедряются в эксплуатацию самые современные и эффективные газоочистные установки.

1 В начале 90-х годов реконструирована промышленная котельная, сжигающая каменный уголь. Установлены котлоагрегаты фирмы «Висман», работающие

- на дизельном топливе. Котлоагрегаты полностью автоматизированы. Ввод их в эксплуатацию значительно снизил выбросы в атмосферу вредных веществ.
- 2 Проведена полная реконструкция системы улавливания в цехе переработки отходов производства. Для очистки газов от плавильной печи ДС-0,5, дробильного комплекса установлены три рукавных фильтра ФРКИ. Для отвода газов от печи разработаны специальные поворотные газоходы, позволяющие отводить выделяющиеся во время плавки и розлива металла газы.
 - 3 Для очистки газов от плавильных индукционных печей совместно с институтом «НИИОгаз» разработана и смонтирована трехступенчатая установка «мокрой очистки»:
 - Первая ступень – скруббер.
 - Вторая и третья ступени – электрофильтры ЭТМ 1-3-3-170ТП.В конструкции электрофильтров внесены новые технологические решения систем осадительных и коронирующих электродов. Ввод установки в работу позволил довести степень очистки газов до 99,5%.
 - 4 Для очистки газов от хлористого водорода установлена двухступенчатая система с использованием центробежных барботёров. Эффективность очистки составляет 95-98%.

Кроме очистки газов, большое внимание завод уделяет качеству сточной воды, требования к которой ужесточаются с каждым годом.

Связь с наукой

За многолетнюю трудовую историю на заводе отработаны классические схемы аффинажа золота и серебра. Решая сложные проблемы Новосибирский аффинажный завод сотрудничал с более чем 30 научно-исследовательскими, проектными и учебными институтами страны и продолжает сотрудничать с институтами СО РАН.

Решая сложные технологические и экологические проблемы Новосибирский завод цветных металлов сотрудничал с более чем 30 научно-исследовательскими, проектными и образовательными институтами страны. В 1966 году «Иргиредмет» стал головным институтом завода. Совместно были изготовлены и внедрены несколько комплектов государственных и отраслевых комплектов стандартных образцов, проведены исследования и внедрены мероприятия по совершенствованию технологических процессов, экологических мероприятий, применяемых методик и внедрению новых методов анализа. Активную роль в этом играла центральная заводская лаборатория.

Активно работали на заводе изобретатели и рационализаторы. От Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР за период с 1941 по 1991 год получены более 40 авторских свидетельств.

За выполнение планов научно-исследовательских работ, внедрение достижений науки и техники завод награжден Почетной грамотой Министерства цветной металлургии СССР и ЦК профсоюза рабочих металлургической промышленности.

Награждения

За период с 1941 года по настоящее время коллектив завода более 100 раз награждался высокими правительственными наградами, ему присуждали высокие места во Всесоюзном социалистическом соревновании с вручением переходящего Красного Знамени Министерства цветной металлургии СССР также наградами города и области.

Переходящее Красное Знамя Новосибирского Горкома КПСС и переходящее Красное Знамя Новосибирского Совета народного хозяйства и Облсовпрофа были переданы заводу на вечное хранение.

За достижения высоких показателей в социалистическом соревновании завод занесен в Городскую книгу трудовых вкладов города Новосибирска, а также награжден:

- Почетными грамотами Министерства цветной металлургии СССР и ЦК профсоюза рабочих металлургической промышленности
- Почетными грамотами райисполкома г. Новосибирска

Настоящее завода

Акционерное общество «Новосибирский аффинажный завод» (АО «НАЗ») включено в Перечень организаций, осуществляющих аффинаж драгоценных металлов, утвержденный Постановлением Правительства Российской Федерации от 17 августа 1998 года № 972, и оказывает услуги по аффинажу драгоценных металлов на основании договоров, заключенных с собственниками минерального и/или вторичного сырья.

Содержание заключенных договоров должно соответствовать требованиям Порядка работы организаций, осуществляющих аффинаж драгоценных металлов, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 17 августа 1998 года № 972.

Деятельность предприятия контролируется уполномоченными должностными лицами Межрегионального управления Федеральной пробирной палаты по Сибирскому федеральному округу, осуществляющими постоянный государственный надзор на производственных объектах аффинажной организации.

В соответствии с пунктом 8 «Порядка работы организаций осуществляющих аффинаж драгоценных металлов», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 17 августа 1998 г. № 972, АО «НАЗ» согласовывает с Федеральной пробирной палатой основные нормативно-технические документы, определяющие его деятельность.

АО «НАЗ» применяет технологический процесс аффинажа драгоценных металлов, включенный в «Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям» ИТС-14 «Производство драгоценных металлов»,

Справочник по наилучшим доступным технологиям разработан в соответствии с распоряжением Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 866-р «Об утверждении поэтапного графика актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям» и представляет собой документ по стандартизации, разработанный в результате анализа технологических, технических и управленческих решений, применяемых при производстве драгоценных металлов.

Термин «наилучшие доступные технологии» (НДТ) определен в статье 1 Федерального закона № 7-ФЗ, согласно которому НДТ—это технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения.

Под наилучшей понимают технологию, обеспечивающую охрану окружающей среды и ресурсосбережения в максимальной мере.

За многолетнюю трудовую историю на заводе отработаны классические схемы аффинажа золота и серебра. Решая сложные проблемы Новосибирский аффинажный завод сотрудничал с более чем 30 научно-исследовательскими, проектными и учебными институтами страны и продолжает сотрудничать с институтами СО РАН.

Пленарные доклады

АНАЛИЗ РЫНКА ПАЛЛАДИЯ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Буслаева Т.М.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
buslaevatm@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-001

Палладий – уникальный металл платиновой группы (МПП), который отличается изменчивостью и непредсказуемостью свойств. Основным его источником являются полиметаллические руды Таймыра и Кольского полуострова – в России, южноафриканские копи и богатые месторождения в штате Монтана – США. Однако мировой лидер производства этого металла – компания «Норникель», поскольку содержание палладия в наших рудах в 4–5 раз превышает содержание платины: в 2021 г. доля мирового производства палладия составила 38 %.

На конъюнктуру рынка МПП влияет множество факторов не только объективного, но и субъективного характера – достаточно упомянуть пандемию COVID-19 2020 года, обусловившую глобальную нехватку полупроводниковых чипов, которые используются в современном автомобилестроении для различных приложений, например, функций помощи водителю. Указанные обстоятельства неизбежно сказываются и на цене на палладий, которая с некоторых пор существенно превысила цену на платину.

Существующие направления применения палладия: катализ (автомобильные катализаторы – особенно велик спрос в Индии, катализаторы гидрирования и дегидрирования; водородные фильтры); электроника (изготовление электронных компонентов, таких, как, электрические соединители – разъемы и выводные рамки монтажа электронных чип-устройств); медицина (стоматологические сплавы); ювелирное дело. В связи с высокими ценами на палладий принципиально можно рассматривать инвестиционный спрос как одно из перспективных направлений его использования, хотя события последнего времени такой вывод не подтверждают.

В докладе обсуждается роль палладия в водородной энергетике, ибо водород станет важным энергоносителем в новой энергетической экосистеме: экологически чистым топливом для транспорта, сырьем для промышленности, источником тепла и электроэнергии в домашних условиях. Проанализирован многолетний опыт ученых и технологов в разработке топливных элементов, их роли в разработке электрокатализаторов и оптимизации процессов, что имеет решающее значение для разработки устройств следующего поколения.

НОВЫЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ФОТОХИМИЯ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Костин Г.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

kostin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-002

Методами ЯМР, ЭСП изучены процессы замещения лигандов в анионах $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ и $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$. Получены и полностью охарактеризованы серии новых гетеролептических нитрозокомплексов рутения $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$, $[\text{RuNOCl}_3\text{L}_2]$, $[\text{RuNOL}_4\text{F}]\text{X}_2$, где L – N-донорный гетероцикл, X – ClO_4^- , PF_6^- , Cl^- , NO_3^- .

Изучены процессы твердофазной фотоиндуцированной изомеризации Ru-NO в метастабильные связевые изомеры Ru-ON и $\text{Ru} < \text{N} \text{O}$. Образование связевых изомеров подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии, активационные параметры переходов определены с помощью ДСК. Показано, что термическая устойчивость фотоиндуцированных связевых изомеров в комплексах с транс-координатой NO-Ru-F является наивысшей для всех известных нитрозокомплексов переходных металлов.

Процессы первичного и вторичного фотолиза гетеролигандных нитрозокомплексов $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$ (L - N-донорные гетероциклы) в различных растворителях изучены методами ИК, ЯМР, ЭПР и УФ – спектроскопии. Показано, что первичной фотохимической реакцией является разрыв связи Ru-NO, сопровождающийся процессом сольватации получаемого пятикоординированного интермедиата рутения (III). В зависимости от растворителя квантовый выход первичной стадии фотолиза варьируется в диапазоне 6-11 %. Дополнительное исследование первичного процесса с микросекундным разрешением позволило определить промежуточные интермедиаты этой стадии. Последующие фотолитические реакции связаны с восстановлением рутения (III) и процессами замещения и перегруппировки лигандов в получаемых комплексах рутения (II). In vitro показано, что комплекс $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(3\text{-MePy})_2\text{OH}]$ способен к фотоиндуцированному ингибированию ферментной активности ДНК гликозилаз из разных структурных суперсемейств после облучения синим светом (445 нм). Предложен возможный механизм ингибирования, включающий взаимодействие рутений-содержащих продуктов фотолиза с активным центром белка.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 22-43-09001.

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – ОСНОВА ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 21-ГО ВЕКА

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<http://AnanikovLab.ru>

val@ioc.ac.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-003

Разработка нового поколения эффективных катализаторов на основе металлов платиновой группы и, прежде всего, палладиевых катализаторов, определило прогресс в современном органическом синтезе. По данным последних исследований, динамический характер и взаимосвязь между гомогенным и гетерогенным катализом в настоящее время установлены для реакций кросс-сочетания С-С [1]. Участие динамического катализа было экспериментально доказано для С-N кросс-сочетания (рис. 1) [2]. Маршруты каталитических процессов, выходящие за рамки общепринятых предположений, были обнаружены для реакций С-N функционализации и реакции гидросилилирования.

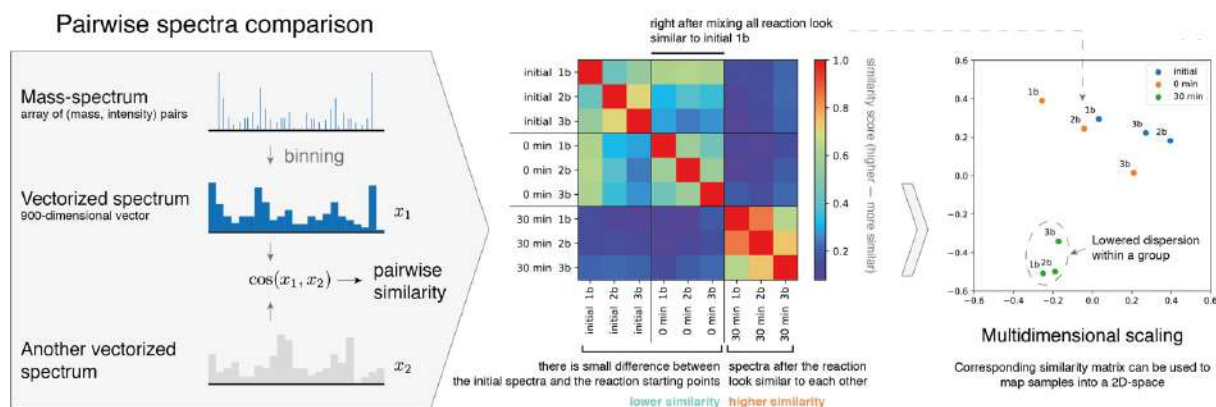


Рис. 1. Автоматизированный анализ при изучении реакции Баквальда-Хартвига [2]

Двойственная природа углеродных групп и участие карбеновых центров показаны для каталитической тримеризации ацетилена [3]. Использование методов искусственного интеллекта для анализа экспериментов по катализу идентифицировало высокоактивные каталитические центры с $\text{TON} \sim 10^9$ и привело к открытию концепции Totally defined catalysis [4] и созданию новых методов понимания природы гомогенного катализа [5].

Автор выражает благодарность за поддержку гранту РФФ 22-13-00247.

- [1] Eremin D.B., Ananikov V. P., *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 346, 2-19.
- [2] Prima D.O., Madieva M.M., Burykina Ju.V., Minyaev M.V., Boiko D.B., Ananikov V. P., *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11, 7171-7188.
- [3] Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 8, 3784.
- [4] Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 6071–6079; doi: 10.1021/jacs.2c01283
- [5] Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina J.V., Pyushenkova V.V., Ananikov V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, asap; doi: 10.1021/jacs.2c03631.

НОВОСИБИРСКИЙ АФФИНАЖНЫЙ ЗАВОД ИСТОКИ, ИСТОРИЯ И НАСТОЯЩЕЕ

Латыпов Д.Ю., Ковалева О.В., Прохоров В.А.

Акционерное общество «Новосибирский аффинажный завод», Новосибирск, Россия
latypov@affinaz.ru, kovalevaov@affinaz.ru, prokhorov@affinaz.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-004

Историческими корнями Новосибирский аффинажный завод уходит к самым истокам зарождения аффинажного производства в молодой советской республике.

В 1923 году была организована лаборатория Наркома финансов, позднее ставшая Московской плавильно-аффинажной лабораторией НКФ СССР, которая проводила работу по сплавлению и опробованию всего добываемого, конфискованного и скупаемого у населения золота. В то время молодая республика могла купить технику и машины за границей только за золото. Добыча этого металла была важнейшей задачей.

К 1941 году в Москве было построено здание завода, но ни одного слитка там не было произведено, началась Великая Отечественная война. Производство золота нужно было переводить в глубь страны.

21 июля 1941 года на вокзал города Новосибирска прибыл первый эшелон эвакуированного завода с 207 рабочими и 678 единицами оборудования. В ноябре того же года выпущены первые слитки. Началась история аффинажного завода в Новосибирске. Послевоенные реконструкции, строительство новых цехов, складов и хранилищ. Модернизировалось и обновлялось оборудование, улучшалось качество производимого золота.

До 1989 г Новосибирский завод цветных металлов все золото и серебро, которое добывалось в Советском Союзе и странах бывшего СЭВ. На предприятии перерабатывали в год 300 т золота и 2500 т серебра.

Посчитали ошибочным решение о ликвидации НЗЦМ, реализованное в соответствии с приказом №117 от 13.07.90 г. главка «Главалмаззолото» СССР. Комдрагмет России поддержал инициативу администрации Новосибирской области о восстановлении золотоперерабатывающего производства на базе Новосибирского аффинажного завода.

За многолетнюю трудовую историю на заводе отработаны классические схемы аффинажа золота и серебра. Решая сложные проблемы Новосибирский аффинажный завод сотрудничал с более чем 30 научно-исследовательскими, проектными и учебными институтами страны и продолжает сотрудничать с институтами СО РАН.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕТРАПИРРОЛЬНОМ ОКРУЖЕНИИ – КЛЮЧ К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ

^{1,2}Горбунова Ю.Г., ²Мартынов А.Г., ²Кройтор А.П., ^{1,2}Цивадзе А.Ю.

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Москва, Россия

yulia@igic.ras.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-005

Среди различных координационных соединений комплексы переходных металлов с тетрапиррольными лигандами привлекают особое внимание исследователей. В частности, это обусловлено ключевой ролью порфиринов железа – гемов в природных каталитических процессах. Их исключительная эффективность является стимулом для поиска подходов к получению биомиметических катализаторов на основе тетрапиррольных соединений, характеризующихся более широким структурным и функциональным разнообразием по сравнению с природными аналогами. В этой связи особое внимание привлекают платиновые металлы в тетрапиррольном окружении. Помимо каталитической активности, такие комплексы применяются в фотовольтаике, медицине, сенсорике и т.д.

В докладе будет проведен обзор современных данных по основным подходам к синтезу и исследованию свойств комплексов платиновых металлов на основе тетрапиррольных лигандов. В докладе будут использованы данные, полученные в научной группе авторов доклада [1-8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-53-15004_НЦНИ_a).

1. Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al. // Dalt. Trans., **2017**, 46, 15651-15655.
2. Rozhkov A.V., Krykova M.A., Ivanov D.M. et al. Angew. Chem., **2019**, 58, 4164-4168.
3. Kroitor A.P., Martynov A.G., Gorbunova Y.G. et al. Eur. J. Inorg. Chem. **2019**, 14, 1923-1931.
4. Volostnykh M. V., Borisov S. M., Konovalov M. et al. Dalt. Trans., **2019**, 48, 8882-8898.
5. Cailler L.P., Kroitor A.P., Martynov A.G. et al. Dalt. Trans., **2021**, 50, 2023 – 2031.
6. Kutsybala D.S., Shokurov A.V., Kroitor A.P. et al. Macroheterocycles, **2021**, 14, 51-58.
7. Enakieva Yu. Yu., Zhigileva E. A. Fitch A. et al. Dalt. Trans., **2021**, 50, 6549-6560.
8. Dmitrienko A.A., Kroitor A.P., Demina L.I. et al. Polyhedron, **2022**, 219, 115821.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ СПЕКТРАЛЬНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ, МАТЕРИАЛАМИ И ПОДДЕРЖКОЙ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Ярына В.А., Акимова А.В., Каменщиков А.Е.,
ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ», Москва, Россия
info@lab-test.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-006

Состояние рынка аналитического оборудования претерпело серьезные изменения в текущем году. Как потребители, так и поставщики столкнулись с невозможностью продолжения многолетнего сотрудничества с абсолютным большинством ведущих западных корпораций. Как и многим другим, нам пришлось срочно перестроить систему партнёрских отношений по всей линейке оборудования, в том числе для элементного анализа. В результате, за прошедшие несколько месяцев нами поставлено и запущено в эксплуатацию несколько спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) производства китайской компании FPI (Focused Photonics Inc.). Оборудование полностью подтвердило заявленные аналитические характеристики. Следующий этап – это качественная оперативная техническая и методическая поддержка. залогом успеха является наш 30-ти летний опыт, наличие запчастей на складе и оперативная поддержка со стороны производителя.

Не секрет, что наряду с огромными преимуществами спектральных методов на основе ИСП, имеется существенное ограничение – это необходимость перевода пробы в раствор. С этой точки зрения в качестве дополнительного, а для ряда задач альтернативного метода можно рассматривать рентгенофлуоресцентную спектрометрию (РФА). Данный метод не требует перевода пробы в раствор и в ряде случаев позволяет получить результат уже через пару минут после её передачи на анализ. Однако, как и любой другой метод, он требует глубокой методической проработки. Значительный синергетический эффект возникает при наличии в лаборатории одновременно 2-х методов – ИСП и РФА.

Данный подход активно применяется в нашей демонстрационной лаборатории, в которой эксплуатируются спектрометры ИСП-АЭС EXPEC6500 (FPI) и ЭД-РФА X-Calibur.

Мы понимаем, что в отрасли благородных металлов эксплуатируются сотни единиц спектрального оборудования различных мировых производителей, которые нуждаются в постоянной поддержке. С этой целью мы приняли решение консолидировать интеллектуальные и технические возможности внутри страны и для этой цели создали цифровую платформу, которой будет посвящена небольшая часть доклада.

СОВРЕМЕННАЯ ПАРАДИГМА ГЕОАНАЛИЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ

Васильева И.Е., Шабанова Е.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

vasira@igc.irk.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-007

Улучшение качества жизни и приумножение материальных благ людей в разных странах мира связаны с увеличением потребления и более глубокой переработкой даров Земли, в частности, ресурсов полезных ископаемых. Поиск их месторождений предполагает площадное и глубинное изучение элементного и вещественного состава таких объектов геоанализа, как: горные породы, руды и т.д. Основной задачей геоанализа для увеличения эффективности применения при картировании геоинформационных технологий является разработка высокопроизводительных методов анализа больших партий проб разнообразного состава при обеспечении точности и прослеживаемости результатов, приемлемом соотношении цены анализа и объема получаемой информации.

Современная парадигма геоанализа сформирована Международной ассоциацией геоаналитиков [1], нацеленной на развитие геоинформационно-аналитических технологий, методов отбора и анализа геологических и экологических проб, совершенствование системы оценки качества данных при профессиональном тестировании лабораторий, разработку стандартных образцов геологических материалов. Суть парадигмы сводится к тому, что для полной характеристики геологической пробы достаточно определить макроэлементы методом рентгенофлуоресцентного анализа, микроэлементы – методом МС-ИСП, а вещественный состав – методом СЭМ-РСМА. При поисках месторождений благороднометалльных и комплексных руд вопрос эффективности такого подхода остаётся открытым, т.к. экспрессность определения кларковых содержаний благородных металлов (БМ) ограничена процедурами разложения проб и концентрирования аналитов. В докладе обсуждаются возможности методов анализа, включая МС-ИСП, использованных для определения БМ в геологических пробах, а также промежуточные итоги проекта ИГХ СО РАН по межметодной и межлабораторной оценке содержаний Au, Ag, всех элементов платиновой группы и состава микроминеральных фаз, содержащих БМ, методами СЭМ-РСМА и сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в веществе стандартных образцов черных сланцев [2].

[1] International Association of Geoanalysts [Электронный ресурс: [http:// www.geoanalyst.org](http://www.geoanalyst.org)] (дата обращения 22.04.2022).

[2] Каталог стандартных образцов природных и техногенных сред, разработанных в ИГХ СО РАН [Электронный ресурс: [http:// www.igc.irk.ru](http://www.igc.irk.ru)] (дата обращения 22.04.2022).

**СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА:
ОПЫТ ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН**

Бухтияров В.И.

ФИЦ Института катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
vib@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-008

В докладе рассматриваются направления исследований в области катализа. Современный опыт Института катализа СО РАН.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИНХ СО РАН (ОБЗОР)

^{1,2}Сапрыкин А.И., ¹Медведев Н.С.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

saprykin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-009

Одним из основных направлений деятельности ИНХ СО РАН с момента его основания академиком А.В. Николаевым в 1957 г. является изучение химии благородных металлов (БМ), включая синтез соединений платиновых металлов, разработку новых технологий извлечения и методов глубокой очистки золота и серебра. В 1964 в ИНХ СО РАН была организована аналитическая лаборатория, основной задачей которой являлось разработка многоэлементных методов количественного химического анализа. С первых лет существования лаборатории для определения и анализа БМ использовался весь арсенал инструментальных методов, включая атомно-эмиссионные (АЭС), атомно-абсорбционные и масс-спектрометрические. Для определения низких концентраций БМ в рудах и технологических продуктах были разработаны экстракционно-атомно-абсорбционные методики с использованием β, β' – дихлордиэтилового эфира, органических сульфидов и других органических соединений, которые нашли широкое применение в аналитической практике. Для анализа высокочистых БМ на примесный состав были разработаны искровые и лазерные масс-спектрометрические методики (ИМС и ЛИМС), позволяющие одновременно определять содержание до 70 элементов-примесей, включая газообразующие (С, N, O и галогены) с пределами обнаружения (ПО) от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. и комбинированные (включающие предварительное концентрирование микропримесей) атомно-эмиссионные методики с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (АЭС-ДПТ) и плазме двухструйного дугового плазматрона (АЭС-ДДП), позволяющие определять до 40 примесей с ПО в диапазоне от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. [1].

В настоящее время лаборатория располагает комплексом современных атомно-эмиссионных с индуктивно связанной плазмой и дуговой (АЭС-ИСП, АЭС-ДПТ и АЭС-ДДП), атомно-абсорбционных с пламенной и электротермической атомизацией (ААС-ПФ и ААС-ЭТА) и масс-спектрометрических с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП и ЛА-ИСП-МС) методов с различными источниками атомизации, возбуждения излучения и ионизации проб, совместное использование которых позволяет получать наиболее полную информацию о качественном и количественном составе различных по природе простых веществ, функциональных материалов, геологических, биологических и природных объектов.

Эти методы были дополнены оригинальными приемами химической подготовки, включая:

- разложение и перевод в раствор твердых образцов сложного химического состава с использованием фтор содержащих, например, NH_4YF_2 , при механохимической обработке минеральных проб сложного состава;
- коллективного извлечения и концентрирования микропримесей, включая БМ, в процессе микроволнового разложения кремний содержащих пород, биологических и природных объектов в двухкамерных автоклавах специальной конструкции.

На их основе были разработаны гибридные методики количественного химического анализа (КХА) с использованием высокоэффективных способов введения растворов проб и концентратов микропримесей в плазменные источники:

- электротермическое испарение (ЭТИ) для АЭС-ИСП, АЭС-ДДП и МС-ИСП;
- многостадийная зондовая атомизация (ДЗА) для ААС-ЭТА;
- лазерная абляция концентратов примесей с поверхности кремниевой подложки (т.н. метод тонкого слоя);

Эти приемы позволили существенно повысить информативность инструментальных аналитических методов и обеспечить контроль примесного состава в диапазоне концентраций от $n \cdot 10^{-10}$ – $n \cdot 10^{-4}$ % мас. при анализе высокочистых веществ, функциональных материалов, бедных пород, технологических продуктов и биологических и экологических объектов.

1. Химический анализ в геологии и геохимии / ред. Г.А. Аношина – Новосибирск: «ГЕО», 2016. – 622 с.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pt(II), И КАК ИМИ УПРАВЛЯТЬ

Грачева Е.В.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
e.grachova@spbu.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-010

Циклометаллированные комплексы Pt(II) представляют собой чрезвычайно интересный класс функциональных соединений, в частности, высокоэффективных люминофоров, которые широко используются во многих практических областях, связанных с генерацией света. Помимо высокого квантового выхода фотолюминесценции (иногда достигающего 90 %), энергия эмиссии этих соединений относительно просто подвергаются настройке при помощи структуры и электронных свойств лигандов. С другой стороны, характерной особенностью плоско-квадратных комплексов Pt(II), является выраженная тенденция к высокоорганизованной агрегации в растворе и твердом состоянии при помощи металлофильных взаимодействий Pt–Pt и/или π -стекинга, которые могут поддерживаться галогеновыми связями, водородными связями и π - π взаимодействиями.^{1–5}

Именно эта способность комплексов Pt(II) обеспечивает развитие *stimuli responsive* функциональных материалов, способных демонстрировать отчетливое изменение фотофизических свойств при таких воздействиях, как приложение механической силы, наличие определенных соединений, изменение температуры и т.д.

Таким образом, широкий спектр слабых нековалентных взаимодействий и их различные комбинации, обусловленные составом и строением лигандного окружения комплексов Pt(II), играют решающую роль в процессах супрамолекулярной самосборки и кристаллической инженерии этих молекулярных материалов, а их фотофизические свойства часто демонстрируют захватывающую и одновременно сложную зависимость от этих взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 21-13-00052.

- [1] I.O. Koshevoy, V. Sivchik, A. Kochetov, T. Eskelinen, K.S. Kisel, A.I. Solomatina, E.V. Grachova, S.P. Tunik, P. Hirva, *Modulation of metallophilic and $\pi\pi$ interactions in platinum cyclometalated lumino-phores with halogen bonding*, Chem. Eur. J. 27 (2021) 1787-1794; DOI: 10.1002/chem.202003952.
- [2] I.O. Koshevoy, V. Sivchik, Rajib Sarker, Zong-Ying Liu, Kun-You Chung, E.V. Grachova, A.J. Karttunen, and Pi-Tai Chou, *Improvement of the photophysical performance of platinum cyclometalated complexes in halogen bonded adducts*, Chem. Eur. J., 24 (2018) 11475-11484; DOI: 10.1002/chem.201802182.
- [3] D.D. Zhukovsky, V.V. Sizov, G.L. Starova, S.P. Tunik, and E.V. Grachova, *Binuclear luminescent Pt(II) complexes based on substituted 3,6-diphenylpyridazines: synthesis and photophysical study*, J. Organomet. Chem., 867 (2018) 367-374; DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.12.023.
- [4] K.S. Kisel, A. Melnikov, E.V. Grachova, P. Hirva, S.P. Tunik, I.O. Koshevoy, *Linking Re(I) and Pt(II) chromophores with aminopyridines: a simple route to achieve a complicated photophysical behavior*, Chem. Eur. J., 23 (2017) 11301-11311; DOI: 10.1002/chem.201701539.
- [5] V. Sivchik, E.V. Grachova, A.S. Melnikov, S.N. Smirnov, A.Yu. Ivanov, S.P. Tunik and I.O. Koshevoy, *Solid state and solution metallophilic aggregation of a cationic [Pt(NCN)]⁺ cyclometalated complex*, Inorg. Chem., 55 (2016) 3351-3363; DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02713.

Ключевые доклады

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Абрамов П.А.

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

DOI: 10.26902/Chern-2022-011

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе полиядерных оксокомплексов переходных металлов являются перспективными объектами для создания материалов с интересными сорбционными свойствами. Большое количество работ в данной области связано с изучением комплексов циркония, ярким примером которых является терефталат циркония (UIO-66), содержащий $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$ кластеры. Присутствие неорганических строительных блоков существенно сказывается на гидролитической стабильности и сорбционных характеристиках таких материалов.

В данном исследовании было предложено использовать полиоксометаллаты на основе молибдена/вольфрама и катионы серебра в качестве строительных блоков для получения МОКП с интересными окислительно-восстановительными свойствами. Были разработаны синтетические подходы для получения координационных полимеров на основе $[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$ и $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, содержащих катионы серебра и органические линкеры. Строение одного из таких соединений со слоистой топологией показано на рисунке 1. Изучены строение, физико-химические свойства и продукты восстановления таких соединений.

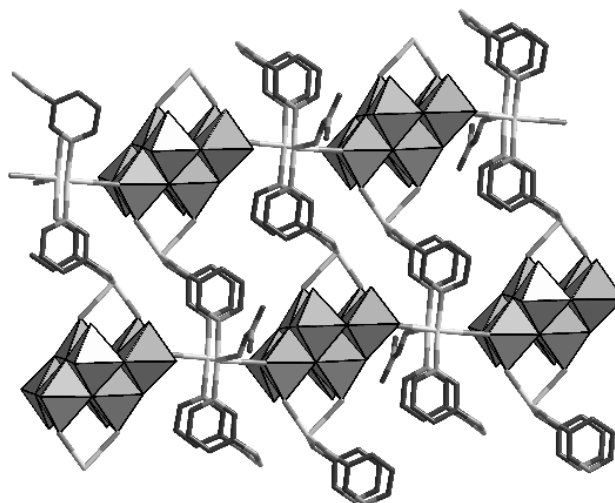


Рис. 1. Строение слоистого координационного полимера на основе октамолибдата, катионов серебра и 3-аминопиридина

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МД-396.2021.1.3.

ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ – НОВАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бакланова Н.И.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

baklanova@solid.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-012

Развитие аэрокосмической техники предъявляет новые требования к конструкционным материалам, которые призваны работать в условиях экстремально высоких температур и агрессивных газовых потоков. Чтобы решить эту проблему, необходимы новые концептуальные подходы. Сущность предложенного нами подхода заключается в использовании иридия и его соединений с тугоплавкими металлами 4-6 группы как платформы для формирования сверхвысокотемпературных покрытий и материалов для нового поколения двигательных установок. Базовыми компонентами таких материалов являются иридийсодержащие соединения – двойные интерметаллиды на основе иридия и тугоплавкого металла (Hf, Ta, W) или более сложные тройные бориды на основе иридия и тугоплавкого металла.

Критерием применимости новых материалов является их отклик на экстремальное воздействие. Результаты испытаний материалов на различных установках, генерирующих высокоэнтальпийный газовый поток, показали, что эти материалы демонстрируют термическую стабильность и окислительную устойчивость вплоть до 2300 °С. Несмотря на сложность состава покрытия, солидарное поведение его компонентов, позволяет им успешно противостоять воздействию экстремальных температур и агрессивной газовой среды.

Таким образом, новый концептуальный подход, основанный на использовании иридийсодержащих тугоплавких соединений, действительно оказался плодотворным. Многообразие иридийсодержащих соединений, сочетание уникальных свойств, таких как тугоплавкость, окислительная устойчивость, твердость дают основание говорить о них как о новой платформе для создания материалов для двигательных установок следующего поколения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00075).

РОЛЬ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В АВТОМОБИЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ: ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ведагин А.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

vedyagin@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-013

Автомобильный транспорт вошел в повседневную жизнь человека и стал ее неотъемлемой частью уже более 135 лет назад. За это время уровень автомобилизации населения стран мира (среднее количество индивидуальных легковых автомобилей, приходящихся на 1000 жителей) увеличился многократно. Объем мировых продаж легковых автомобилей в 2021 году приблизился к 90 млн. шт. Рекордные показатели в последние годы демонстрирует Китай, для которого увеличение объема продаж превышает 350 %.

В связи с наблюдаемыми тенденциями, проблема борьбы с загрязнениями атмосферы выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания приобретает особую актуальность. К настоящему моменту доля загрязняющих веществ, выделяемых в атмосферу автомобилями, в общем объеме загрязнений оценивается в 70–80 %. Это приводит к ужесточению систем нормирования автомобильных выхлопов во всем мире. Для снижения негативного воздействия автотранспорта на окружающую среду применяются каталитические конвертеры. В частности, для нейтрализации выхлопов бензиновых двигателей внутреннего сгорания применяют трехмаршрутные катализаторы, основная функция которых – это одновременное окисление несгоревших углеводородов и CO, а также восстановление оксидов азота. В качестве активных компонентов, катализирующих перечисленные процессы, производители используют металлы платиновой группы. Соответствие жестким экологическим требованиям достигается за счет высокого содержания благородных металлов в составе каталитических композиций, что приводит к удорожанию каталитического конвертера. Переход к сверхнизким нагрузкам благородных металлов затруднен по причине относительно быстрой дезактивации трехмаршрутных катализаторов, происходящей в результате длительного высокотемпературного воздействия. Таким образом, существует потребность в разработке и создании новых более эффективных каталитических систем, устойчивых в условиях функционирования каталитического конвертера в ходе его длительной эксплуатации.

В докладе будут представлены исторические аспекты развития данной отрасли промышленности, включая анализ текущего состояния и основных тенденций, направленных на решение обозначенных проблем.

АНАЛИЗ ЗОЛОТА: АЭС-ИСП ИЛИ ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ?

Бухбиндер Г.Л.

ООО «Сибирские Аналитические Системы», Красноярск, Россия

glb@sas24.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-014

Пробирный анализ золота существует тысячи лет. Сегодня он является основным методом определения содержания золота, начиная от руды и заканчивая аффинированным металлом. Считается, что неоспоримым преимуществом пробирного анализа является его точность. Однако основное его преимущество лежит в человеческой психологии: после выполнения всей процедуры анализа оператор взвешивает на весах кусочек чистого золота.

Более высокой точностью, по сравнению с пробирным анализом, обладает атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с градуировкой по отношениям концентраций. Аффинажные заводы, расположенные на территории СНГ, с неизменным успехом, используют этот метод во время прохождения тестов ЛБМА (London Bullion Market Association, LBMA). Более высокая точность метода АЭС-ИСП позволила установить значимые систематические ошибки опорных, полученных пробирным анализом, значений содержаний золота в образцах ЛБМА. Оказалось, что при определении содержаний на уровне 99,90–99,98 % пробирный анализ дает результат на 0,002–0,003 % выше реального содержания золота, а при определении содержаний золота на уровне 99,48–99,60 %, наоборот, дает заниженные на 0,003–0,005 % результаты. Вероятно, это связано с тем, что в первом случае не удается удалить все серебро из образца, а во втором случае имеется растворение золота при очистке образца от серебра в азотной кислоте.

При определении низких содержаний золота в рудах и продуктах их переработки необходимо комбинировать пробирное концентрирование и метода АЭС-ИСП и использовать неполное купелирование. В настоящей работе предлагается во время пробирной плавки добавлять висмут. Это позволит обеспечить получение Pb-Bi королька, который будет содержать Ag, Au, Pd, Pt. Висмут – металл, который полностью концентрируется в свинце при неполном купелировании, и это позволит облегчить процесс получения Pb-Bi корольков в пробирной лаборатории. После растворения корольков в царской водке, полученные растворы будут проанализированы методом АЭС-ИСП по отношениям концентраций, в качестве элемента основы могут быть выбраны Pb или Bi.

ВЫСОКОИНФОРМАТИВНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

^{1,2}Лабусов В.А., ¹Бехтерев А.В., ^{1,2}Гаранин В.Г.

¹ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия

²Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия

labusov@vmk.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-015

Оптические спектрометры на основе сборок новых линеек фотодетекторов проводят высокочувствительную одновременную регистрации спектров во всём рабочем спектральном диапазоне со скоростью до 1000 спектров/с, что позволяет существенно улучшить результаты химического анализа. Освоены в производстве [1-3]:

1. Атомно-эмиссионные спектрометры:
 - с дуговым и искровым разрядом «Гранд-Глобула» и «Экспресс» для прямого анализа порошковых проб методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов;
 - с дуговым разрядом «Гранд-Поток» для экспресс-анализа геологических порошковых проб способом просыпки-вдувания, в том числе методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа для снижения пределов определения благородных металлов;
 - вакуумные спектрометры с искровым разрядом в атмосфере аргона «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов с одновременным определением неметаллических включений;
 - с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и с аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП» для анализа жидкостей;
 - с воздушной микроволновой плазмой «Колибри-СВЧ» и с фотометрией пламени «Павлин» для определения щелочных и щелочноземельных элементов в растворах.
2. Атомно-абсорбционные спектрометры «Гранд-ААС» высокого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного определения элементов в жидкости.
3. Волоконно-оптические спектрофотометры на основе спектрального прибора «Колибри-2» для измерения спектров поглощения растворов с последующим определением содержания элементов.

1. Аналитика и контроль, 2021, Т. 25, № 4.
2. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88, № 1. ч. II.
3. Сайт предприятия «ВМК-Оптоэлектроника»: <http://www.vmk.ru/>.

**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ Pt и Pd ЦЕРИЙ-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ:
АНОМАЛЬНОЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ CO,
ОКИСЛЕНИЕ CO ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ,
ВЫСОКАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Стадниченко А.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
stad@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-016

Одной из классических каталитических систем является редкоземельный оксид CeO_2 с нанесенными платиновыми металлами. Комбинация Pt(Pd)/CeO_2 получила наибольшее распространение для полного окисления CO и углеводородов как незаменимая активная часть сложных катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей. Наиболее актуальными текущими задачами при создании катализаторов нейтрализации нового поколения являются: низкотемпературная активность в реакции окисления CO при температурах ниже комнатной и даже ниже 0°C , включая окисление CO во влажной атмосфере, а также расширение диапазона термической устойчивости катализаторов. Эти задачи были решены с применением композитных $\text{Pd/CeO}_2\text{-SnO}_2$ катализаторов, которые показали уникальные характеристики в окислении CO , а именно: зажигание реакции при комнатной температуре и окисление CO во влажной атмосфере даже после прокаливания катализатора при 1000°C . Комплексом структурных, спектральных и кинетических методов было показано, что данные характеристики активных катализаторов обеспечиваются за счет формирования наногетерофазной структуры $\text{SnO}_2@\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ со стабилизацией кластеров PdO_x на поверхности флюоритной фазы.

С помощью импульсной лазерной абляции в жидкости и метода соосаждения были синтезированы Pt/CeO_2 катализаторы, обладающие способностью аномального низкотемпературного окисления CO (АНТО CO) вплоть до -50°C . Применение комплекса экспериментальных методов и метода DFT позволило установить, что АНТО CO определяется образованием исключительно ионных кластерных форм платины в кислородном окружении с участием ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} . Определено, что ни изолированные ионы Pt^{2+} , Pt^{4+} , ни металлические кластеры и наночастицы Pt^0 не способны обеспечивать активность катализаторов ниже 0°C .

В работе обсуждаются различные формы стабилизации платины и палладия в составе катализаторов на основе оксида церия и их соотношение с активностью катализаторов.

Работа выполнена в рамках проекта ББФ ИК СО РАН и частично ИИХ и ИТП.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(I) С ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ТИОЛАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Миронов И.В., Харламова В.Ю.

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

DOI: 10.26902/Chern-2022-017

Комплексы золота(III) и золота(I) находят практическое применение. Их используют в гальванотехнике, при приготовлении и функционализации наночастиц, в медицине. В частности, многочисленные экспериментальные исследования комплексов золота(III) в качестве противоопухолевых средств показывают, что во многих случаях они превосходят по эффективности препараты на основе платины(II). В большинстве случаев для этих целей используют комплексы золота(III) с полидентатными N-содержащими лигандами. Однако при попадании в биологические среды комплексы золота(III) неминуемо реагируют с компонентами этих сред, переходя в другие формы. В первую очередь это относится к тиолсодержащим кислотам (глутатиону, цистеину и др.), которые являются сильными восстановителями для золота(III) и лигандами для золота(I) и (III). В результате таких взаимодействий, на основании данных работ [1, 2] можно ожидать образование высокоустойчивых тиолатных комплексов золота(I) и окисленных форм тиолов. Однако вид и скорость процессов, а также набор продуктов могут различаться в зависимости от вида исходного комплекса золота(III), концентраций реагентов и других условий. Основной целью данной работы было выявление и исследование процессов, в первую очередь окислительно-восстановительных, в таких системах с участием нескольких комплексов золота(III) разного типа. В работе изучено взаимодействие глутатиона, цистеина и тиомамата с рядом комплексов золота(III) с полидентатными N-содержащими лигандами, определены различные стадии процессов, выявлены некоторые особенности отдельных комплексов. Показано, что во всех случаях процесс включает две основные стадии – замещение лиганда в комплексе золота(III) на тиолат и внутрисферное восстановление, которые обычно происходят достаточно быстро. Наличие других стадий зависит в первую очередь от исходного соотношения тиол/золото(III). Основными продуктами восстановления золота(III) являются высокоустойчивые, в том числе полимерные, тиолатные комплексы золота(I), которые способны к быстрому обмену лигандами с окружением.

[1] Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. P. 120500.

[2] Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7.

Устные доклады

Секция 1

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ на ХАРАКТЕР СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

^{1,2}Шакирова О.Г., ¹Коротаев Е.В., ³Петров С.А., ¹Лавренова Л.Г.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
Комсомольск-на-Амуре, Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Shakirova_Olga@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-018

Синтезированы и исследованы новые координационные соединения железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном ($\text{HC}(\text{pz})_3$), содержащие дицианоаргентат- и дицианоаурат-ионы, состава $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)[\text{Au}(\text{CN})_2]_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Комплексы обладают термохромизмом – при охлаждении наблюдается обратимый переход цвета светло-желтый \leftrightarrow малиновый для $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; светло-розовый \leftrightarrow малиновый для $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Металлоцианаты координируются к Fe(II) преимущественно по бидентатно-мостиковому типу атомами азота CN^- -групп, общие формулы таких соединений $\{\text{FeL}_m[\text{M}(\text{CN})_2]_2\}_n$, где $m = 1, 2$. В растворах анионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ способны к перестройке, к димеризации с образованием коротких контактов $\text{Ag} \dots \text{Ag}$ и даже к полимеризации [1]. Основное структурное различие, позволяющее идентифицировать мостиковые анионы, – это геометрия: угол $\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}$ равен 170° , $\text{CN}-\text{Ag}-\text{CN}$ приближается к 151° [2]. Анионы, занимающие терминальную позицию, имеют практически линейное строение, угол 177° . Длины связей $\text{Ag}-\text{C}$ и $\text{Ag}-\text{N}$ во всех изомерах практически равны 0,21 нм. Кроме того, цианидные комплексы железа(II) являются более устойчивыми по сравнению с $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (сопоставимые с $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), поэтому нередки случаи образования комплексов железа(II) с линкерами $\mu\text{-CN}^-$ [3].

Синтезированные соединения изучены с помощью методов рентгенофазового анализа, электронной (спектроскопия диффузного отражения), инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Полученные данные позволяют сделать вывод, что координационный полиэдр в исследуемых комплексах формируется за счет трех атомов азота тридентатно-циклически координированного лиганда $\text{HC}(\text{pz})_3$, двух атомов азота бидентатно-мостикового аниона $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ и атома азота/углерода монодентатно координированного аниона. Данные мессбауэровской спектроскопии свидетельствуют о том, что перестройка дицианоаргентат-аниона возможна не только в растворе, но и в твердом теле; процесс обратим – дифрактограммы после температурных измерений не изменяются. Таким образом, в обоих соединениях образуются координационные узлы, являющиеся предпосылкой для проявления в них спин-кроссовера, FeN_6 и FeCN_5 (предпочтительно для $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в диапазоне 78-400 К показало, что в обоих комплексах наблюдается спин-кроссовер (СКО) $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. В дегидратированном комплексе $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) наблюдается одноступенчатый переход ($T_{\text{c}\uparrow} = T_{\text{c}\downarrow} = 228 \text{ K}$), в дегидрате $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) тип перехода изменяется на двухступенчатый ($T_{\text{c}1\uparrow} = 250 \text{ K}$ и $T_{\text{c}1\downarrow} = 246 \text{ K}$, $T_{\text{c}2\uparrow} = T_{\text{c}2\downarrow} = 305 \text{ K}$).

[1] D. Muir, P. Singh, C. Kenna, N. Tsuchida, M. Benari. Aust.J.Chem., 1985, 38(7), 1079-1090.

[2] V. Urban, T. Pretsch, H. Hartl. Angew.Chem.In.Ed., 2005, 44(18), 2794–2797.

[3] A. Dragulescu-Andrasi, O. Hietsoi, Ö. Üngör, et al. Inorg.Chem., 2019, 58(18), 11920–11926.

**КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I)
С БИПИРИДИНОВЫМИ И ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

¹Шмелев Н.Ю., ²Okubazghi Т.Н., ¹Абрамов П.А., ¹Рахманова М.И., ^{1,2}Гущин А.Л.
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
nikitansu1217@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-019

Химия золота является важнейшей составляющей современной координационной химии. Комплексы золота находят применение в катализе, медицине и материаловедении для создания люминесцентных материалов и наноматериалов.

В рамках данного исследования были синтезированы новые люминесцентные моноядерные $[(PPh_3)Au(NN)](OTf)$ (NN - 1,10-фенантролин и его производные) и биядерные комплексы $[(PPh_3Au)_2(\mu-R_2bpy)](OTf)_2$ (R_2bpy – 2,2'-бипиридин и его производные) по реакциям лигандного обмена из $[Au(PPh_3)Cl]$. Полученные соединения были охарактеризованы спектроскопическими и аналитическими методами, для всех соединений была определена кристаллическая структура методом РСА.

В структурах комплексов $[(PPh_3)Au(NN)](OTf)$ найдена нетипичная ассиметричная координация N,N-донорного лиганда, что является проявлением так называемого антихелатного эффекта. В случае комплекса $[(PPh_3)Au(orphen)](OTf)$ (orphen - 2,3,4,5,6,7,8,9-октохлоро-1,10-фенантролин) структура является наименее ассиметричной. В структуре этого комплекса обнаружены неклассические межмолекулярные π - π взаимодействия, что является следствием несимметричной координации орphen к Au(I). Все комплексы люминесцируют и имеют широкие полосы эмиссии с квантовыми выходами до 2%.

В комплексах $[(PPh_3Au)_2(\mu-R_2bpy)](OTf)_2$ два золотофосфиновых фрагмента связаны друг с другом с помощью 2,2'-бипиридинового лиганда, находящегося в нетипичной скрученной конформации и выполняющего роль мостикового лиганда. Такая необычная мостиково-скрученная функция 2,2'-бипиридинового лиганда допускает внутримолекулярные ауорофильные взаимодействия, которые были исследованы теоретическими методами. Все комплексы демонстрируют микросекундную фосфоресценцию в твердом теле в широком спектральном диапазоне от 400 до 580 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00092).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Au(I), Au(I)-Cu(I) и Au(I)-Ag(I) НА ОСНОВЕ ТРИС(6-МЕТИЛ-2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА

¹Демьянов Я.В., ¹Артемьев А.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
demyanov@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-020

В последние годы люминесцентные комплексы металлов 11-й подгруппы с различными P,N-донорными лигандами привлекли большое внимание исследователей в качестве эмиттеров для PhOLED-устройств, люминесцентных сенсоров и биологических меток [1]. В настоящей работе нами синтезированы и исследованы новые комплексы Au(I), Au(I)-Cu(I) и Au(I)-Ag(I) на основе трис(6-метил-2-пиридил)фосфина. Взаимодействие данного фосфина с Au(tht)Cl в присутствии KPF₆ приводит к образованию линейного комплекса **1**. Взаимодействие последнего с [Cu(MeCN)₄]PF₆ или [Ag(MeCN)₄]PF₆ при комнатной температуре приводит к сборке пятиядерных гетерометаллических кластеров **2** и **3** (Схема 1).

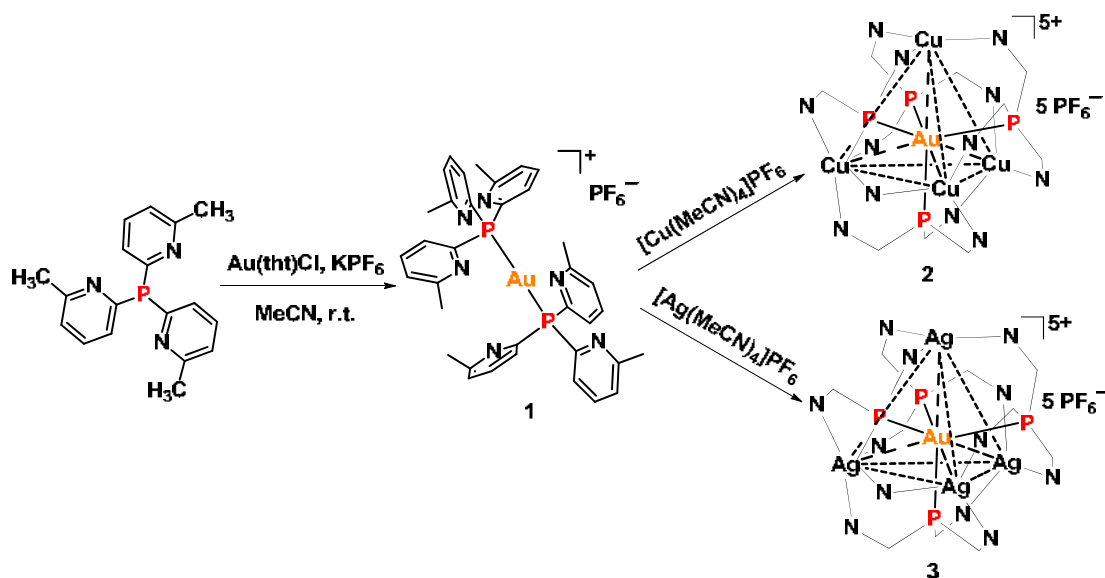


Схема 1. Синтез комплексов Au(I), Au(I)-Cu(I) и Au(I)-Ag(I).

При комнатной температуре комплексы **1–3** проявляют яркую фотолюминесценцию с $\lambda_{\text{max}} = 515, 500$ и 565 нм, соответственно. Квантовые выходы эмиссии комплексов достигают 20%, а времена послесвечения – 3, 23 и 11 мкс, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-10110).

[1] S. Nayeri, S. Jamali, A. Jamjah, H. Samouei. Tetranuclear Au₂Cu₂ Clusters with Butterfly- and Planar-Shaped Metal Cores: Strong Rigidochromism Induced by Jahn–Teller Distortion in Two-Coordinated Gold(I) Centers // Inorg. Chem., 2019, 58 (18), 12122–12131.

КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С РЕДКИМИ ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Бардина Е.Э., Артемьев А.В., Давыдова М.П., Садыков Е.Х., Гушин А.Л.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
bardina@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-021

Исследование комплексов золота(I) вызывает растущий интерес в последние десятилетия. Данные соединения представляют интерес в качестве противоопухолевых препаратов, обладают редокс-активностью и люминесцентными свойствами [1]. В их структурах часто реализуются аурофильные взаимодействия, энергия которых сравнима с энергией водородных связей, что обеспечивает стабилизацию комплексов [2].

В данной работе были синтезированы и охарактеризованы новые комплексы Au(I) с редкими фосфиновыми лигандами, содержащими либо дополнительные N-донорные атомы, либо *m*-карборановый фрагмент. В качестве исходного соединения использовали тетрагидротиофеновый комплекс $[Au((CH_2)_4S)]Cl$, в результате лигандного обмена было получено 3 новых соединения, строение которых представлено на рисунке 1.

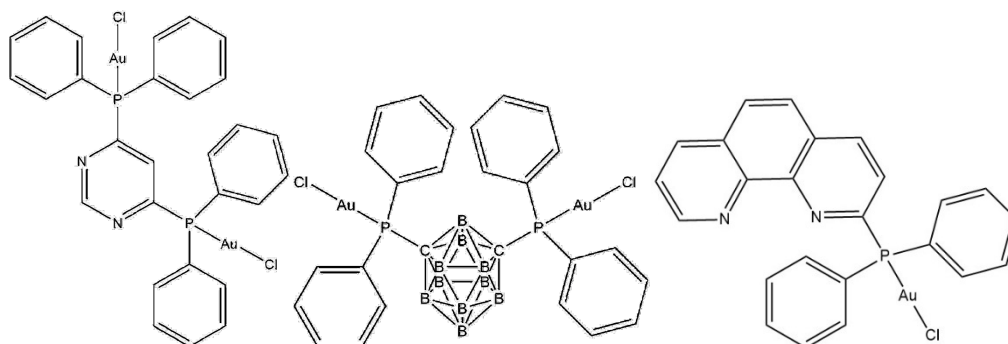


Рис. 1. Строение полученных комплексных соединений золота(I).

Полученные соединения были охарактеризованы спектроскопическими и аналитическими методами, изучены их люминесцентные свойства. При помощи РСА было показано наличие аурофильных взаимодействий в одном из полученных комплексов.

[1] Bayrakdar T. A. C. A. et al. Dinuclear gold (i) complexes: from bonding to applications //Chemical Society Reviews. – 2020. – Т. 49. – №. 19. – С. 7044-7100.

[2] Pyykkö P. Theoretical chemistry of gold //Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Т. 43. – №. 34. – С. 4412-4456.

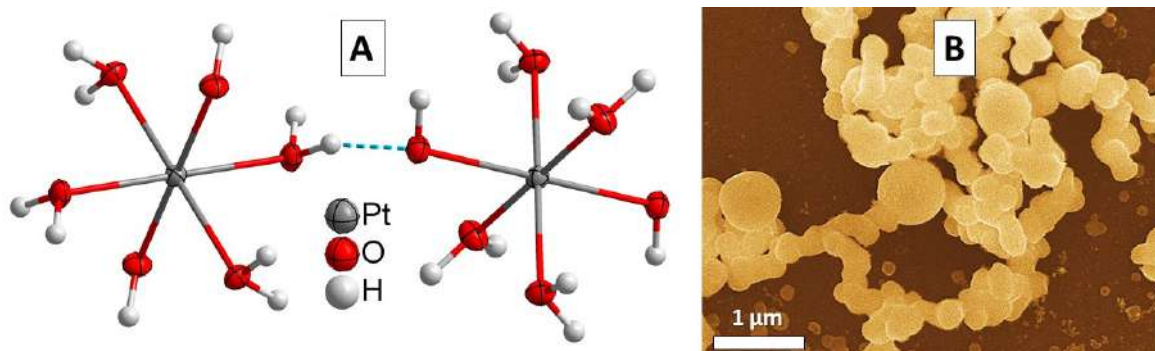
О СОСТОЯНИИ ПЛАТИНЫ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Васильченко Д.Б., Ткаченко П.А., Ткачев С.В.

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

DOI: 10.26902/Chern-2022-022

В работе проведено систематическое исследование форм существования платины в сернокислых растворах ее гидроксида в широком диапазоне концентраций. Методом ЯМР на ядрах платины-195 и кислорода-17, показано что в диапазоне концентраций серной кислоты 4...12М образуются устойчивые растворы, в которых платина существует преимущественно в форме моноядерных аквагидросульфатных комплексов. Анализ сигналов $^{16/18}\text{O}$ изотопологов, наблюдающихся при использовании для приготовления растворов изотопно-обогащённых препаратов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$, позволяет провести однозначную трактовку количества сульфато-групп для каждого из сигналов в спектрах ЯМР. Подобраны условия для выделения в твердую фазу с высоким выходом сульфатной соли $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ (см. рисунок А – структура катионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$). Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа изучен полиморфизм данного соединения. Дополнительно проведен сравнительный анализ форм платины в сернокислых растворах других соединений платины - солей анионов $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.



Обнаружено также, что растворы с низкой концентрацией серной кислоты (<4М) являются нестабильными и со временем в них происходит образование частиц гидратированного оксида платины (IV) (см. рисунок В). Осаждением частиц PtO_2 из сернокислых растворов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ были приготовлены фотокатализаторы на основе нитрида углерода и оксида титана, показавшие высокие значения скорости генерации водорода под действием света (УФ и видимый диапазоны) из водных растворов различных субстратов (этанол, триэтанолламин, глюкоза).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10038).

ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ ДИАЗИДНОГО КОМПЛЕКСА Pt(IV), ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ

^{1,2}Жданкин Г.И., ^{2,1}Глебов Е.М., ^{2,1}Плюснин В.Ф., ²Гривин В.П., ³ ¹Васильченко Д.Б.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
g.zhdankin@g.nsu.ru

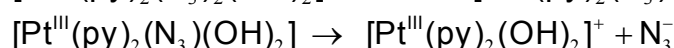
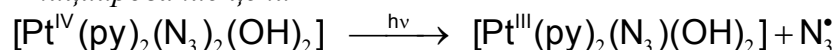
DOI: 10.26902/Chern-2022-023

Фотохимиотерапия (ФХТ) представляет собой перспективную технологию лечения злокачественных опухолей, соединяющую преимущества терапии комплексами платиновых металлов (высокая цитотоксичность) и фотодинамической терапии (селективность, уменьшение побочных эффектов). Суть ФХТ заключается в том, что при фотооблучении исходного соединения создаётся действующий агент, который связывается с ДНК раковой клетки по типу цисплатина, ингибируя транскрипцию и репликацию. Некоторые комплексы платиновых металлов показали свою перспективность для применения в ФХТ. Для их успешного применения необходимо детальное изучение механизмов фото процессов.

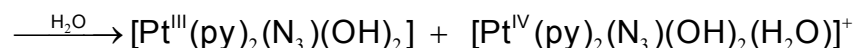
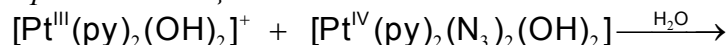
Комплекс Pt(IV) состава *trans,trans,trans*-[Pt(N₃)₂(py)₂(OH)₂], далее – комплекс **1**, считается перспективным для применения в ФХТ [1], однако детали его фотохимии не изучены. В данной работе первая стадия фотолиза комплекса **1** исследована методами стационарного фотолиза и лазерного импульсного фотолиза (266 нм, 5 нс).

Фотолиз комплекса **1** представляет собой многостадийный процесс, где первая стадия – это цепная фотоакватация. Цепной характер первой стадии фотолиза следует из линейной зависимости квантового выхода от концентрации исходного соединения. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу показали, что образуется два интермедиата Pt(III), являющиеся переносчиками цепи. Первичный процесс представляет собой внутрисферный перенос электрона с азидного лиганда на катион Pt(IV) с последующим высвобождением азидного радикала. Вторая стадия (глубокий фотолиз) – фотовосстановление до комплекса Pt(II) [1]. По аналогии с работой [2] предложена следующая качественная схема цепной фотоакватации:

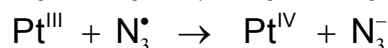
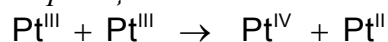
Инициирование цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи



Работа поддержана Российским научным фондом (Грант № 22-33-00248).

[1] R.R. Vernooij, T. Joshi, M.D. Horbury, B. Graham, E.I. Izgorodina, V.G. Stavros, P.J. Sadler, L. Spiccia, B.R. Wood, Chem. Eur. J., 2018, 24, 5790.

[2] A.A. Shushakov, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, D.B. Vasilchenko, A.V. Zadesenets, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin, E.M. Glebov, Dalton Trans., 2017, 46, 9440.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКВАНИТРОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)

^{1,2}Топчийн П.А., ^{1,2}Васильченко Д.Б.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

topchiyan@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-024

Иридий-содержащие каталитические системы демонстрируют крайне высокие показатели активности и стабильности в процессе окисления воды до кислорода. Однако из-за высокой стоимости иридия желательнее разрабатывать методики повышения эффективности применяемого металла. Важно учитывать, что подбор оптимального размера и химического состояния активных частиц может в значительной степени сказываться на эффективности получаемых катализаторов. Поэтому применение подходящего предшественника иридия, способного в мягких условиях трансформироваться в необходимые активные частицы и не содержащего трудноудаляемых лигандов, которые в дальнейшем могут выступать в качестве каталитических ядов способно сыграть значительную роль в повышении эффективности катализаторов.

В качестве подобного предшественника в данной работе рассмотрены акванитрокомплексы иридия(III). Данные соединения могут быть достаточно легко получены из гексанитроиридатов, являющихся полупродуктами аффинажа платиновых металлов. Они обладают рядом полезных свойств, среди которых: термическая лабильность лигандов, высокая растворимость в воде и ряде органических растворителей, высокая стабильность на воздухе и в растворах. В докладе будут представлены процессы формирования нитроаквакомплексов иридия(III) в ходе гидротермального преобразования солей гексанитроиридатов ($[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$). Практическое приложение акванитрокомплексов иридия будет проиллюстрировано на примере приготовления фотокатализаторов Ir/g-C₃N₄ для получения кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 21-13-00314)

БИС-АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Падерина А.В., Петровский С.К., Грачёва Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
a.paderina@spbu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-025

Одной из ключевых задач современной металлорганической химии является дизайн новых функциональных материалов на основе люминесцентных комплексов переходных металлов. Одним из наиболее многообещающих в этом отношении люминофоров являются соединения платины(II) [1].

В данной работе были получены новые донорно-акцепторные комплексы Pt(II), обладающих способностью к внутримолекулярному переносу заряда. В роли алкинильных лигандов используются соединения на основе фосфониевых солей, несущих дополнительный алкинильный сайт. В рамках настоящего исследования варьировались протяжённость и степень сопряжённости ароматического линкера. Полученные соединения были полностью охарактеризованы, исследованы их оптические и фотофизические свойства в растворе.

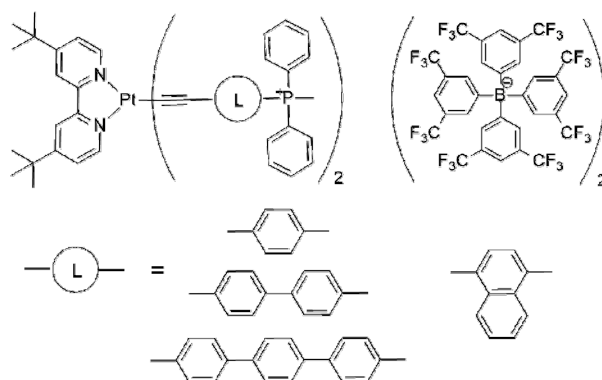


Рис.1. Структурные формулы комплексов Pt(II)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00287, синтез алкинильных лигандов) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования»

[1] V.W.-W. Yam, A.S.-Y. Law, Coord. Chem. Rev. 414 (2020).

ГОМОЛЕПТИЧЕСКИЕ БИС-АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Петровский С.К., Миронова А.Д., Грачёва Е.В.

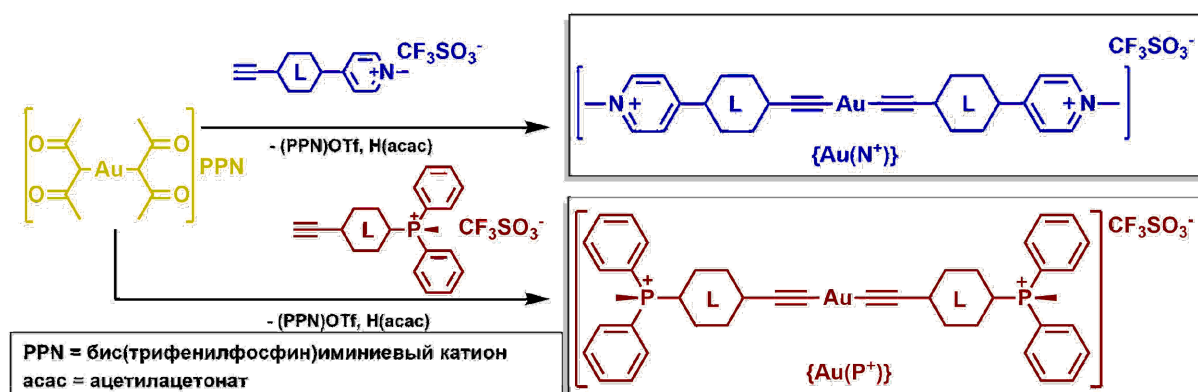
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
s.petrovsky@spbu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-026

Молекулярный дизайн лигандов является мощным инструментом, позволяющим управлять физическими и химическими свойствами комплексных соединений, позволяя добиться получения соединений с требуемыми характеристиками. Одной из важнейших характеристик лиганда, помимо непосредственно природы координирующихся к металлоцентру функциональных групп, является его электронное строение, в частности, способность к передаче заряда и набор уровней энергии [1,2].

Известно, что электронные, оптические и фотофизические свойства органических веществ могут драматически изменяться путем введения в их структуру заряженного фрагмента [3,4]. В рамках настоящей работы был осуществлен синтез двух серий ацетиленов, соединенных ароматическими линкерами с пиридиниевыми, либо фосфониевыми катионными центрами.

Взаимодействие ацетилацетоната золота(I) с полученными лигандами привело к образованию соответствующих серий стабильных гомолептических бис-алкинильных комплексов (рис. 1), которые, одновременно имея в своей структуре богатый электронами [C≡C-Au-C≡C] фрагмент и электронодефицитные катионные центры, проявляют весьма интересные фотофизические свойства.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00287) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Криогенный центр».

- [1] M. C. Tang, L. K. Li, S. L. Lai, W. L. Cheung, M. Ng, C. Y. Wong, M. Y. Chan, V. W. W. Yam, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 21023–21031.
- [2] V. W. W. Yam, A. K. W. Chan, E. Y. H. Hong, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 528–541.
- [3] A. Belyaev, P. T. Chou, I. O. Koshevoy, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 537–552.
- [4] A. N. Woodward, J. M. Kolesar, S. R. Hall, N. A. Saleh, D. S. Jones, M. G. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8467–8473.

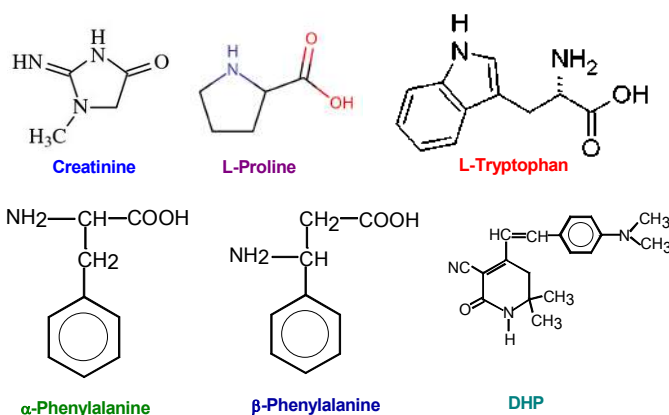
ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $PtCl_6^{2-}$ И СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ $Pt(II)$ С БИООРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Плюснин В.Ф., Гривин В.П.

Институт химической кинетики им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия
plyusnin@kinetics.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-027

В докладе представлен механизм быстрых фотофизических и фотохимических процессов для комплекса $PtCl_6^{2-}$. Лазерный импульсный фотолиз $PtCl_6^{2-}$ в спиртах при комнатной температуре показал, что перенос электрона от молекулы спирта из второй координационной сферы приводит к появлению радикального комплекса $PtCl_6^{3-} \dots R^\bullet$. При 300 К происходит быстрая диссоциация $PtCl_6^{3-} \dots R^\bullet$ с выходом радикала R^\bullet в объем растворителя. Затем за микросекунду комплекс $PtCl_6^{3-}$ выбрасывает ион хлора из координационной сферы, превращаясь в комплекс $PtCl_5^{2-}$, который живет около двухсот микросекунд [1].



Структура молекул, потенциальных лигандов для новых комплексов $Pt(II)$

В присутствии молекул, представленных на рисунке, за несколько микросекунд происходит внедрение этих потенциальных лигандов в координационную сферу комплекса $PtCl_5^{2-}$. Это внедрение определяется лабильностью координационной сферы иона $Pt(III)$ за счет эффекта Яна-Теллера. Затем ион $Pt(III)$ в реакции с молекулой спирта превращается в новый комплекс $Pt(II)$, с внедрением обычно еще трех лигандов и удалением ионов хлора. Таким образом, определение механизма фотопревращений комплекса $PtCl_6^{2-}$ позволило разработать быстрый и эффективный фотохимический синтез новых комплексов $Pt(II)$ с органическими и биоорганическими лигандами.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № 20-03-00708).

[1] Плюснин В.Ф., Глебов Е.М., Гривин В.П., Бажин Н.М., Поздняков И.П. Фотохимия галогенидных комплексов переходных и благородных металлов. Изд. СОРАН, 2020, 411 с.

ОКСАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С НЕБЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Гаркуль И.А., Задесенец А.В.

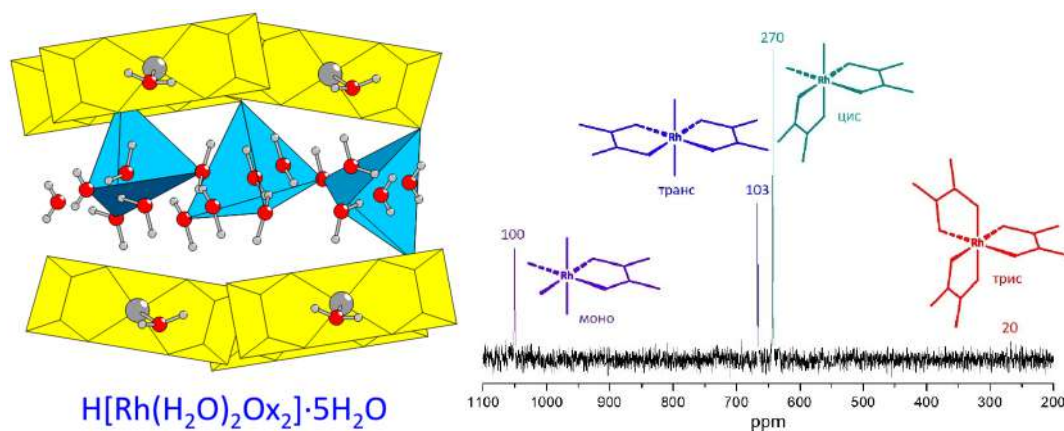
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

garkul@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-028

Благородные металлы имеют высокое значение как катализаторы в промышленных процессах. Их высокая стоимость заставляет искать альтернативные пути к созданию таких систем. Большую роль играет морфология катализаторов, определяемая выбором прекурсоров и способом получения конечных образцов. В качестве предшественников биметаллических систем могут выступать комплексные соединения, содержащие оба металла [1]. Правильный выбор лиганда-восстановителя позволяет выделять с помощью термолиза гомогенный биметаллический продукт даже в инертной атмосфере при относительно низких (300 – 400°C) температурах [2].

Исследование посвящено бисоксалатным комплексам родия с 3d-металлами состава $MRh_2Ox_4 \cdot 12H_2O$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$). В качестве промежуточных соединений также были получены две соли с натрием ($NaRhOx_2 \cdot 4H_2O$ и $Na_2RhOx_2(OH) \cdot 5H_2O$), и образующая их бисоксалатородиевая кислота $HRhOx_2 \cdot 7H_2O$. Соединения с 3d-металлами состоят из трехядерных комплексов. В растворе с помощью ЯМР-спектроскопии на изотопе ^{103}Rh были изучены образующиеся формы, а также разработан способ выделять транс- $Na[Rh(H_2O)_2Ox_2] \cdot 2H_2O$. Изучены термические свойства в атмосферах H_2 , He , и O_2 .



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-20203.

[1] A. Zadesenets, I. Garkul, E. Filatov and et al., J. Therm. Anal. Calorim., 2019, 138, 111-121.

[2] I. Garkul, A. Zadesenets, P. Plyusnin and et al, Russ. J. Inorg. Chem., 2020, 65, 1571-1576.

КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Быков М.В., Суслов Д.С., Пахомова М.В., Абрамов З.Д., Сучкова А.В., Орлов Т.С.
ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, Россия
bykov@chem.isu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-029

Пожалуй, после выхода в свет работ Брукхарта по исследованию каталитических систем на основе Pd (II) и Ni (II), модифицированных дииминовыми лигандами, способных полимеризовать α -олефины [1], особое внимание исследователей привлекли комплексы переходных металлов с бидентатными непредельными сопряженными азотсодержащими лигандами. В качестве примера таких соединений, можно привести металлокомплексы с пиридинсодержащими лигандами, представляющие интерес в качестве катализаторов алкоксихарбонилирования алкенов [2], полимеризации метилметакрилата [3] и чередующейся сополимеризации CO и олефинов с образованием поликетонов [4].

В докладе представлен результаты по синтезу катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с иминопиридиновыми лигандами состава $[Pd(acac)(PyC(H)=N-R)]BF_4$ (где R = $(CH_2)_2OMe$ (I), $(CH_2)_3OMe$ (II), 2,6- $(Me)_2C_6H_3$ (III), 2,6- $(iPr)_2C_6H_3$ (IV), 2,4,6- $(Me)_3C_6H_2$ (V)). Комплексы были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа; методом РСА установлены структуры соединений III и IV. Каталитические системы на основе полученных комплексов в сочетании с $BF_3 \cdot OEt_2$ проявили активность в полимеризации норборнена (от 10^4 до 10^5 Гполимера $(\text{моль Pd})^{-1} \text{ч}^{-1}$), при этом наилучшие результаты получены при использовании I и II. Кроме того, установлено, что данные комплексы в индивидуальном виде являются катализаторами реакции гидроаминирования фенилацетилена анилином. Наилучшие результаты получены для III, IV и V, где TON 280-300 $\text{моль}_{\text{прод}}(\text{моль Pd})^{-1}$, что является высоким для Pd-катализаторов.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022). Быков М.В. выражает благодарность Минобрнауки РФ (Приказ № 54 от 26.01.2016. Стипендии Президента РФ молодым ученым на 2021-2023 годы").

- [1]. L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6414-6415.
- [2]. C. Bianchini [et al.] // New J. Chem. 26(2002) 387–397.
- [3]. D. Kim [et al.] // J. Coord. Chem. 67(2014) 2312–2329.
- [4]. M. Sperrle, G. Consiglio // J. Mol. Catal. A Chem. 143 (1999), 263–277.

ДВОЙНЫЕ ОКСАТЫ РОДИЯ И ПАЛЛАДИЯ С ПОЗДНИМИ 3d-МЕТАЛЛАМИ

Задесенец А.В., Гаркуль И.А.

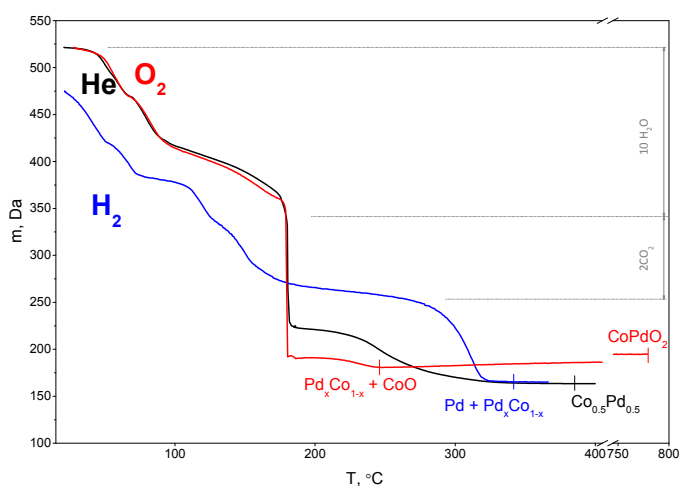
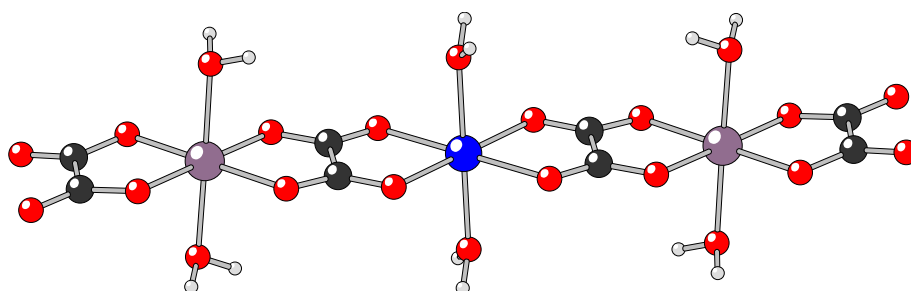
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

zadesenets@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-030

В работе представлены двойные оксалаты палладия и родия с двухвалентными катионами 3d-металлов эмпирического состава $\text{PdM}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и $\text{Rh}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Соединения рассматриваются как удобные предшественники биметаллических наносплавов и интерметаллидов, которые, в свою очередь, способны проявлять каталитические свойства в различных процессах. Они представляют собою координационные соединения, где лигандами служат оксалат-ионы молекулы координированной воды. Такой набор лигандов обеспечивает высокую растворимость в воде (H_2O) и легкое восстановление металлов в элементарное состояние ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) при термическом разложении.

Вещества представляют собою координационные соединения с разнообразными типами структур: двойные комплексные соли, гетероолигодерные молекулярные комплексы и гетероядерные координационные полимеры. В каждом соединении сохраняется координационное окружение благородного металла – $\{\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}$ и $t\text{-}\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}$ соответственно.



Термические свойства соединений изучались в трех типах атмосфер: инертной (He), восстановительной (H_2) и окислительной (O_2). При разложении в инертной и окислительной атмосферах сначала происходит обезвоживание соединений, после чего сразу начинается быстрое и одновременное восстановление обоих металлов. В результате продуктом является их твердый раствор (He) или металл-оксидный композит (O_2) как продукт последующего окисления неблагородного компонента.

В атмосфере водорода восстановление благородного металла начинается вместе с обезвоживанием, из-за чего получение гомогенного биметаллического продукта требует дополнительного отжига.

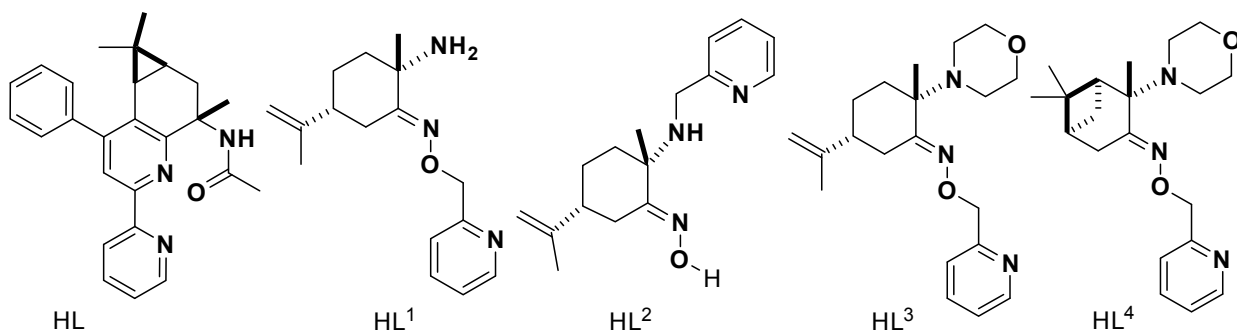
Для некоторых систем были получены нанесенные каталитические образцы и испытаны в реакциях окисления CO и паровой конверсии углеводородов.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТЫ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

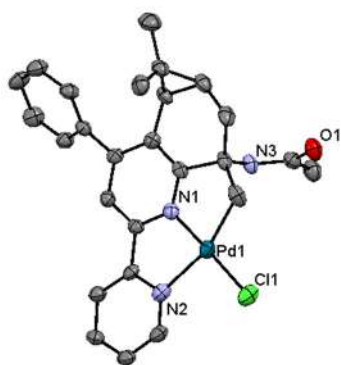
¹Кокина Т.Е., ²Агафонцев А.М., ¹Рахманова М.И., ¹Сизинцева К.Д., ¹Голубева Ю.А.,
¹Глинская Л.А., ¹Бушуев М.Б., ²Ткачев А.В.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия
kokina@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-031

В настоящее время активно развиваются работы по синтезу и изучению свойств комплексов Pd(II) с хиральными лигандами. Интерес к таким соединениям вызван их биологической и каталитической активностью. В качестве хиральных лигандов перспективны синтетические гетероатомные производные терпенов (α -пинена, β -пинена, (+)-3-карена). Взаимодействие оптически активных терпен-пиридина (HL) и оксимов терпеноидов (HL¹, HL², HL³, HL⁴) с ионами платиновых металлов ранее не изучалось.



Синтезирован циклопалладат [Pd(L)Cl], являющийся редким примером комплекса, в котором в результате активации углеродного центра с sp^3 -гибридизацией образовалась связь Pd–C(sp^3). В случае терпен-оксимов циклопалладирование не происходит.



Получены соединения [Pd(HL¹)Cl]Cl, [Pd(HL²)Cl]₂[PdCl₄] ионного строения. В комплексных катионах [Pd(HL^{1,2})Cl]⁺ ионы Pd²⁺ координируют тридентатно-циклические лиганды. Замена аминогруппы в HL¹ на объемный морфолиновый цикл (HL^{3,4}) препятствует замыканию хелатных циклов и приводит к образованию одноядерных молекулярных комплексов Pd(HL^{3,4})₂Cl₂, содержащих две монодентатные молекулы лиганда. Изучены фотофизические свойства полученных комплексов. Соединения Pd(HL^{3,4})₂Cl₂ продемонстрировали яркую желто-зеленую флуоресценцию при $T = 300$ К. Проведена оценка цитотоксических свойств комплексов на линиях раковых клеток HepG-2 и MCF-7.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТИОННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Суслов Д.С., Быков М.В., Пахомова М.В., Абрамов З.Д., Сучкова А.В., Орлов Т.О.
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия
suslov@chem.isu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-032

Циклопентадиенил-содержащие соединения переходных металлов являются одними из наиболее исследуемых металлоорганических комплексов. В последние три десятилетия они сыграли существенную роль в развитии и понимании концепций гомогенного катализа, особенно в такой важной области катализа как полимеризация олефинов [1]. Несмотря на широкое применение и наличие огромного числа исследований циклопентадиенильных комплексов различных переходных металлов, катионные циклопентадиенильные комплексы палладия изучены в меньшей степени, а число публикаций литературе по ним весьма ограничено (например, [2–5]). Во многом, это связано с отсутствием удобных подходов к синтезу подобных соединений. Основной реагент для получения циклопентадиенильных комплексов палладия — TiCp , высокотоксичное соединение, часто применяемое в синтезах в больших молярных избытках. Таким образом, задача разработки методов получения катионных циклопентадиенильных комплексов палладия из легкодоступных и нетоксичных соединений не является окончательно решенной.

В докладе представлены результаты исследований по разработке оригинального метода синтеза и получении новых катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами общей формулы $[\text{CpPd}(\text{L})_n]\text{BF}_4$ (где, например, $n = 1$: $\text{L} = \text{dppp}$, dppb , dppf и др., $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3$, PPh_2Cu , $\text{P}(\text{o-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$ и др.). Обсуждаются особенности их спектроскопических (ЯМР, УФ- и ИКС) свойств, а также результат скрининговых экспериментов по изучению их каталитических свойств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00862, <https://rscf.ru/project/22-23-00862/>.

- [1] P.C. Möhring, N.J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 18–35.
- [2] V. V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Organometallics* 12 (1993) 2737–2740.
- [3] D.A. White, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 1 (1971) 133–139.
- [4] H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6996–7003.
- [5] A.M. Kalsin, P. V. Petrovsky, K.A. Lyssenko, O. V. Gusev, *Organometallics* 25 (2006) 1854–1856.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРААММИНОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С ОКСОМЕТАЛЛАТАМИ В ВОДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (АВТОКЛАВНЫЕ УСЛОВИЯ)

¹Фесик Е.В., ²Мельникова Т.И., ³Гусева Е.В.

¹МИРЭА – Российский технологический университет
(ИТХТ имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

²НП «Содействие химическому и экологическому образованию», Москва, Россия

³ФГБОУВО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, Казань, Россия

1707-fesik@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-033

Повышенный интерес исследователей к процессам, протекающим в автоклавных условиях, определяется объективной необходимостью создания новых и совершенствования существующих технологий получения сплавов МПГ с тугоплавкими компонентами – хромом, молибденом, вольфрамом. Сравнительная простота метода автоклавного термолиза комплексных аммиакатов МПГ, в основу которого положено необратимое восстановление ионов благородных металлов внутрисферным аммиаком [1], доступность контроля управления составом продукта и технологическим процессом позволяет считать этот метод удобным и экономически выгодным. Однако кардинально отличающееся поведение сплавообразующих компонентов в водных растворах, например, способность молибдена и вольфрама к формированию гетероядерных комплексов, в которых они выступают как комплексообразователи, и наличие в оксометаллатах кислорода, создает определенные сложности ведения процесса.

В докладе обсуждаются особенности взаимодействия комплексных аммиакатов платины(II) и палладия(II) с оксометаллатами *d*-элементов (6В группа) в водных щелочных растворах при повышенных температурах (автоклавные условия).

Показана возможность получения высокодисперсных биметаллических частиц на основе платины/палладия и *d*-элементов (6В группа) в водных щелочных растворах при повышенных температурах (автоклавные условия), где **восстановление металлов индуцируется аммиаком *in statu nascendi*** в присутствии ионов Pt²⁺ или Pd²⁺ или высокоактивными интермедиами - производными тетрааминовых комплексов.

[1] Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И. Получение биметаллических частиц Pt-W в автоклаве// Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 2. С. 319-322. (DOI: 10.1134/S0044460X19020227).

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОТИВОРАКОВАЯ АКТИВНОСТЬ

¹Ромашев Н.Ф., ^{1,2}Комлягина В.И., ^{1,2}Бакаев И.В., ¹Абрамов П.А., ¹Гущин А.Л.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

nikolaj.romashev75@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-034

Комплексы Pd(II) и Pt(II) с аценафтен-1,2-дииминами (Ar-bian) представляют собой плоскоквдратные комплексы вида $[M(Ar-bian)L_2]^{n+}$, где L – монодентантный лиганд, n = 0–2. Такие комплексы широко изучались в качестве катализаторов полимеризации олефинов [1]. Исследования биологической активности Ar-bian и их палладиевых и платиновых комплексов не проводились до настоящей работы [2].

В данной работе были получены и охарактеризованы новые гетеролептические комплексы состава $[M(dpp-bian)Cl_2]$, $[M(dpp-bian)(dmit)]$, $[M(dpp-bian)(dsit)]$ (M = Pd, Pt, dpp-bian = 1,2-бис-[(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтен], dmit = 1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолат, dsit = 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат). Все комплексы платины проявили противораковую активность на клеточных линиях рака молочной железы в диапазоне низких микромолярных концентраций, которая в 8-20 раз превышала активность цисплатина, и до 2,5-кратную селективность в отношении раковых клеток по сравнению со здоровыми фибробластами. Цисплатин, как известно, убивает рак в результате ковалентного связывания с ДНК. Координация редокс-активного и объемного диимина dpp-bian к иону Pt(II) или Pd(II) привела к совершенно иному механизму действия комплексов на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода. [2]. Помимо этого, были получены и структурно охарактеризованы новые комплексы вида $[Pd(bian)(bipy)](CF_3SO_3)_2$ (bian = dpp-bian, tmp-bian (1,2-бис-[(2,4,6-триметилфенил)иминоаценафтен]), bipy = 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридил; 2,2'-бипиридил; 4,4'-дикарбоксиметил-2,2'-бипиридил), содержащие две π -акцепторные молекулы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00092).

1. Shiotsuki, M. et al. J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Т. 129. – № 13, – С. 4058–4067.
2. Romashev N.F. et al. Inorg. Chem. – 2022. – №. 61. – С. 2105-2118.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ОКСИДОВ РОДИЯ И СТРОНЦИЯ

¹Бердюгин С.Н., ^{1,2}Еремеева А.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Berdyugin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-035

Смешанные оксиды родия и щелочноземельных металлов представляют интерес, как вещества, потенциально содержащие парамагнитные центры Rh(IV). Традиционным методом синтеза этих соединений является спекание родия или оксида родия (III) с источниками щелочноземельных металлов (оксидами, пероксидами или карбонатами) при температуре более 1000°C. Основными недостатками такого способа синтеза является высокая температура и длительное время, необходимые для протекания твердофазной реакции.

Другой метод синтеза родиатов щелочноземельных металлов основан на термоллизе соединений предшественников – гидроксородиатов щелочноземельных металлов. В литературе описан способ получения этих соединений путем гидротермальной обработки йодида родия (III), однако, как было показано ранее, для получения гексагидроксородиат-аниона достаточно выдерживать более доступный гексахлорородиат-анион в щелочи. Кроме этого, возникло предположение, что изменяя количество добавляемой соли ЩЗМ, можно добиться необходимого состава прекурсора, а далее и оксородата, что необходимо при целенаправленном синтезе смешанных оксидов.

В ходе экспериментов было установлено, что количественное осаждение гексагидроксородат-аниона из растворов NaOH происходит даже если отношение Rh:Sr меньше 2:1, т.е. в сильном недостатке стронция. Чтобы установить, что является противоионом в образующемся осадке, NaOH был заменен на ТМАОН. При добавлении к такому раствору гексагидроксородиат-аниона нитрата стронция в соотношении Rh:Sr = 1:1, родий осаждался не полностью, а по данным элементного анализа, соотношение Rh:Sr в осадке было 1:1,34. Таким образом, было показано, что при использовании в качестве щелочи NaOH и при недостатке вводимого стронция происходит осаждение смешанного гидроксородиата(III) стронция-натрия, в то время как при использовании ТМАОН возможно получение предшественника нестехиометрического оксида родия и стронция, не содержащего примесного катиона натрия.

**НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II)
С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ:
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВОРАКОВЫЕ АГЕНТЫ**

Ларичева Ю.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

laricheva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-036

Данное исследование направлено на получение и исследование новых биологически активных координационных соединений Ru(II) с редокс-активными лигандами моно- и дииминового типа, а также производными нафтохинонов. Известно, что комплексы Ru(II) обладают противораковой активностью как *in vitro*, так и *in vivo* (NAMI, KP1019, RAPTA, RAED). Взаимодействие дииминовых комплексов металлов с ДНК/РНК часто приводит к образованию ковалентных и/или нековалентных аддуктов, прекращению реакций матричного синтеза и, как следствие, гибели клетки. Нафтохиноны в свободном виде способны генерировать активные формы кислорода для фотодинамической терапии рака, а координация таких лигандов к металлам приводит к существенному усилению их противораковой активности. Мы ожидаем, что сочетание функциональных фрагментов, обладающих противоопухолевой активностью различной природы, позволит добиться синергии и усиления противораковых свойств.

Проникновение сквозь клеточную мембрану является одной из ключевых проблем использования лекарственных препаратов. Варьируя значения абсолютного ионного заряда, размер и структуру лигандов, например, введением функциональных заместителей в 4,4'- или другие положения колец бипиридина, и изменяя липофильные свойства лиганда, можно контролировать степень проникновения вещества в клетку, тем самым опосредованно влиять на избирательность цитотоксичности.

В данной работе изучалось взаимодействие источника рутения(II) с производными бипиридина (L = 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'- бипиридин (dbbpy), 4,4'-ди-н-нонил-2,2'- бипиридин (dnbpy)), Hlaw = 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном и Hlap = 2-гидрокси-3-(3-метилбут-2-ен)-1,4-нафтохиноном. Полученные соединения были охарактеризованы набором физико-химических методов (ЯМР-, ИК-спектроскопия, ESI-MS, элементный анализ и квантовохимические расчёты). Для части комплексов определена кристаллическая структура методом РСА.

Дальнейшие исследования свойств полученных координационных соединений, в том числе биологической активности, продолжаются.

ПЕРВЫЙ ХЛОРИДОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЙ КОМПЛЕКС ИРИДИЯ(IV)

Терёшина Т.А., Рудницкая О.В., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Хрусталеv В.Н.
РУДН, кафедра неорганической химии, Москва, Россия
tereshina-ta@rudn.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-037

ДМСО в качестве лиганда стабилизирует низкие степени окисления ПМ, обычно, +3 и +2. Только для платины и осмия известны диметилсульфоксидные комплексы $[M^{IV}X_5(dmsO)]^-$.

Попытки синтеза хлоридодиметилсульфоксидных комплексов иридия(IV) непосредственным взаимодействием гексахлоридных комплексов иридия(IV) с ДМСО не увенчались успехом, происходило восстановление иридия.

Синтез $[H(dmsO)_2][Ir^{IV}Cl_5(dmsO)]$ удалось осуществить в 2 этапа. На первом $[IrCl_6]^{2-}$ ионы переводили в монозамещенную форму $[IrCl_5(Me_2CO)]^-$, в которой затем слабо связанную молекулу ацетона замещали на ДМСО.

В ИК спектре поглощения полученного комплекса присутствуют полосы $\nu(S-O)$ при 885 см^{-1} и $\nu(Ir-O)$ при 501 см^{-1} *O*-координированного ДМСО, а также широкая полоса валентных колебаний $\nu(S=O\dots H\dots O=S)$ катиона в области $550 - 900\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 717 см^{-1} .

Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, Пр.гр. $Rca2_1$, $a = 24.293(2)$, $b = 22.848(2)$, $c = 19.8370(17)$ Å, $V = 11010.5(16)$ Å³, $Z = 24$. В катионах молекулы ДМСО и H^+ связаны прочной водородной связью $O\dots H\dots O$. Анионы $[IrCl_5(dmsO)]^-$ имеют слегка искаженное октаэдрическое строение, координация молекул ДМСО к металлу осуществляется через атом кислорода. Связи между атомом металла и атомом хлора в *транс*-положении к координированному ДМСО ($2.274(7)-2.295(6)$ Å) короче связей $Ir-Cl$, составляющих экваториальную плоскость аниона ($2.317(8)-2.329(8)$ Å) (Рис.1). Соединение изоструктурно осмиевому аналогу [1].

В водных (рис.2.), ацетоновых и диметилсульфоксидных растворах с разной скоростью происходит восстановление иридия до с.о. +3.

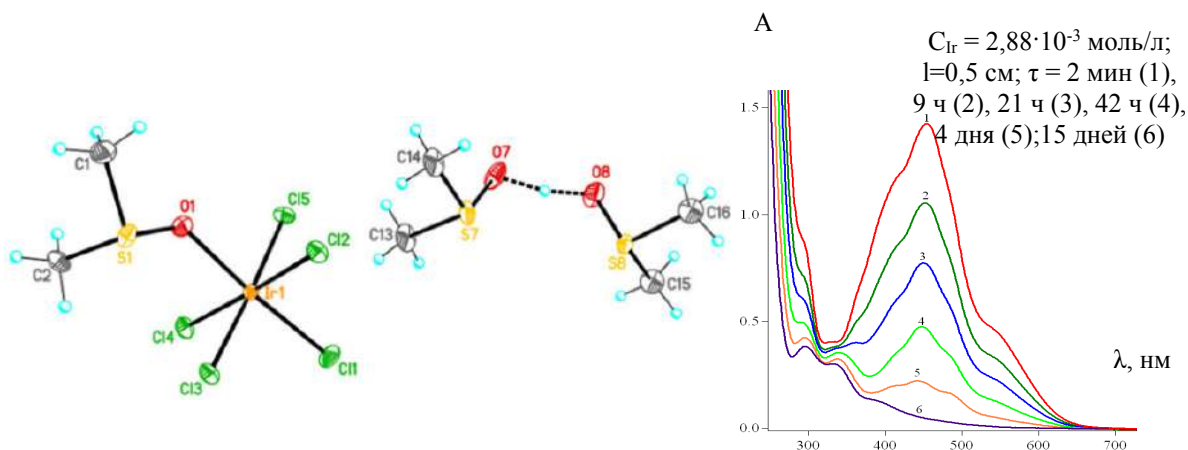


Рис.1. Строение $[H(dmsO)_2][IrCl_5(dmsO)]$

Рис.2. Изменение ЭСП раствора $[H(dmsO)_2][IrCl_5(dmsO)]$ в воде во времени

[1] Rudnitskaya O.V., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Tereshina T.A., Trigub A.L., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N. *ChemistrySelect*, 2020, 5(1), 330 – 334.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$

¹Рудницкая О.В., ¹Терёшина Г.А., ¹Доброхотова Е.В., ¹Култышкина Е.К.,
²Якушев И.А., ¹Хрусталеv В.Н.

¹РУДН, кафедра неорганической химии, Москва, Россия

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

rudnitskaya-ov@rudn.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-038

Анион $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ очень инертный, и при взаимодействии $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ с ДМСО в твердую фазу выделяется $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{IrCl}_6]$ (**1**) [1]. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, Пр.гр. P-1, $a = 7.7354(6)$, $b = 8.8646(7)$, $c = 9.7670(8)$ Å, $\alpha^\circ = 69.597(3)$, $\beta^\circ = 72.458(3)$, $\gamma^\circ = 67.637(3)$, $V = 569.40(8)$ Å³, $Z = 1$.

В водных и солянокислых растворах **1** ($C_{\text{Ir}} = n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-4}$ моль/л) происходит медленное восстановление иридия до с.о. +3. Скорость восстановления зависит от растворителя (рис. 1), концентрации соляной кислоты и концентрации иридия.

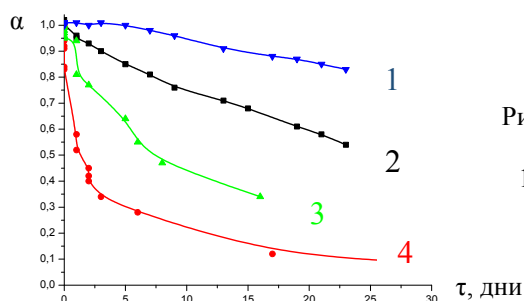


Рис. 1. Изменение содержания $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в растворах **1** в 0,5 моль/л HCl (1); воде (2); ацетоне (3); 10 моль/л HCl (4) во времени. $C_{\text{Ir}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

В ацетоновых растворах **1** происходит не только восстановление иридия, но и вхождение ДМСО во внутреннюю сферу с образованием $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]^-$. Изменения, происходящие с **1**, касаются не только комплексного аниона. ДМСО взаимодействует с ацетоном с образованием диметилацетонилсульфония. Из ацетонового раствора **1** выделяются кристаллы $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{IrCl}_6]$ (рис. 2), $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]$ и $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]$ (рис. 3), строение которых установлено методом РСА.

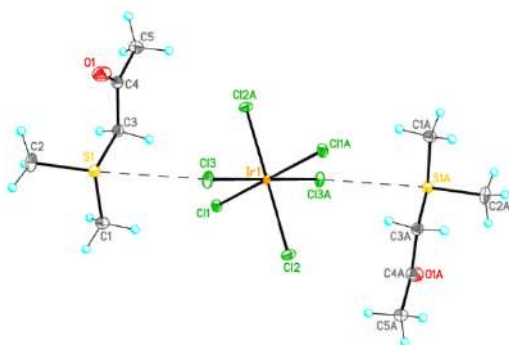


Рис. 2. Строение $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{IrCl}_6]$,

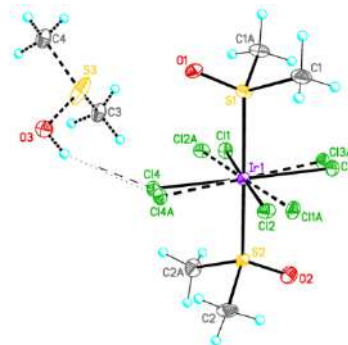


Рис. 3. Строение $[\text{H}(\text{dmsO})][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]$,

[1] Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Шкредов В.Ф. и др. // Коорд. химия, 1977, 3. 907-913.

ФОТОХИМИЯ ФОТОАКТИВИРУЕМОГО ПРОТИВОРАКОВОГО ДИРОДИЕВОГО КОМПЛЕКСА

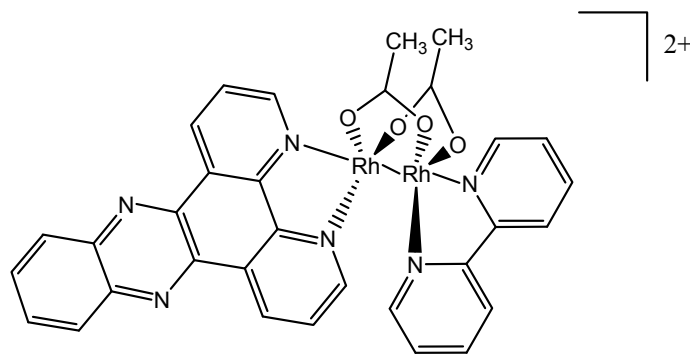
¹Семионова В.В., ¹Глебов Е.М., ¹Поздняков И.П., ²Мельников А.А.

¹Институт Химической Кинетики и Горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Институт Спектроскопии РАН, Троицк, Россия
semveronica2212@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-039

Фотохимиотерапия (ФХТ) – один из наиболее перспективных методов лечения злокачественных опухолей, основанный на фотохимии комплексов платиновых металлов. По сравнению с традиционной фотодинамической терапией, основанной на триплетных сенсбилизаторах и образовании синглетного кислорода, ФХТ не требует наличия растворенного кислорода. Это важно, потому что многие опухоли являются гипоксическими. Ряд комплексов платиновых металлов рассматриваются как перспективные для ФХТ, однако их фотофизика и фотохимия подробно не изучены [1].



Комплекс 1.

Мы представляем исследование фотофизики и фотохимии активируемого светом противоракового комплекса **1** (*cis*-[Rh₂(μ-O₂CCH₃)₂(bpy)(dppz)]²⁺, где dppz - дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин, bpy - бипиридин). Комплекс **1** проявляет индуцируемую видимым светом цитотоксичность как в отсутствие, так и в присутствии растворенного кислорода [2]. Облучение комплекса **1** в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра (соответствующих π-π* переходам dppz) не вызывает распад соединения **1**. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу (355 нм) был обнаружен промежуточный продукт с временем жизни, зависящим от концентрации растворенного кислорода. Спектр этого интермедиата, время образования которого составляет около 3 пс, подобен спектру триплетного состояния лиганда dppz.

Мы полагаем, что цитотоксичность **1** в основном обусловлена синглетным кислородом, образующимся при тушении триплетного dppz, входящего в состав комплекса. Цитотоксичность в отсутствие растворенного кислорода, по-видимому, связана с реакциями нижнего электронно-возбужденного состояния комплекса **1**.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 22-33-00248).

[1] J. Gurruchaga-Pereda, A. Martínez, A. Terenzi, L. Salassa, *Inorg. Chim. Acta* **495** (2019) 118981.

[2] A.M. Angeles-Boza, P.M. Bradley, P.K.-L. Fu, M. Shatruk, M.G. Hilfiger, K.R. Dunbar, C. Turro, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 7262.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА OsCl₆²⁻

¹Глебов Е.М., ¹Матвеева С.Г., ^{1,2}Федунов Р.Г., ¹Рогозина М.В., ^{1,2}Плюснин В.Ф.,
¹Гривин В.П., ³Васильченко Д.Б., ⁴Мельников А.А.

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия

glebov@kinetics.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-040

Сочетание времяразрешенных и стационарных методов фотохимии позволяет протестировать все фотофизические и фотохимические процессы в реальном времени – от поглощения кванта до образования конечных продуктов. Для идентификации интермедиатов необходимы квантовохимические расчеты ЭСП возможных промежуточных комплексов. Для металлов платиновой группы такие расчеты являются весьма сложными даже для простейших систем - гексагалогенидных комплексов.

В работе методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза, сверхбыстрой кинетической спектроскопии и квантовой химии исследована фотохимия комплекса OsCl₆²⁻ в воде [1-3] и этаноле [4]. В воде происходит многостадийная фотоакватация с образованием на первой стадии (с характерным временем 20 пс) гидроксокомплекса OsCl₅(OH)²⁻. Направление фотохимического процесса для OsCl₆²⁻ в этаноле зависит от длины волны возбуждения. Облучение в области d-d и LMCT полос приводит соответственно к фотосольватации и фотовосстановлению Os(IV) до Os(III); восстановление протекает через несколько интермедиатов Os(III). Мы полагаем, что лабильность фотохимически полученных интермедиатов Os(IV) и Os(III) определяет синтетический потенциал фотохимии OsCl₆²⁻.

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант № 22-33-00248).

[1] E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, S.G. Matveeva, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin, M.V. Rogozina, V.V. Yudanov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2017**, 16, 220.

[2] M.V. Rogozina, V.V. Yudanov, R.G. Fedunov, I.P. Pozdnyakov, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin, E.M. Glebov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17, 18.

[3] M.V. Rogozina, V.S.G. Matveeva, E.M. Glebov, R.G. Fedunov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**, 18, 18122.

[4] E.M. Glebov, S.G. Matveeva, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin, R.G. Fedunov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2020**, 19, 1569.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(III) С НИТРОНИЛ- И ИМИНОНИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Рэ Ф.П., Вострикова К.Э.

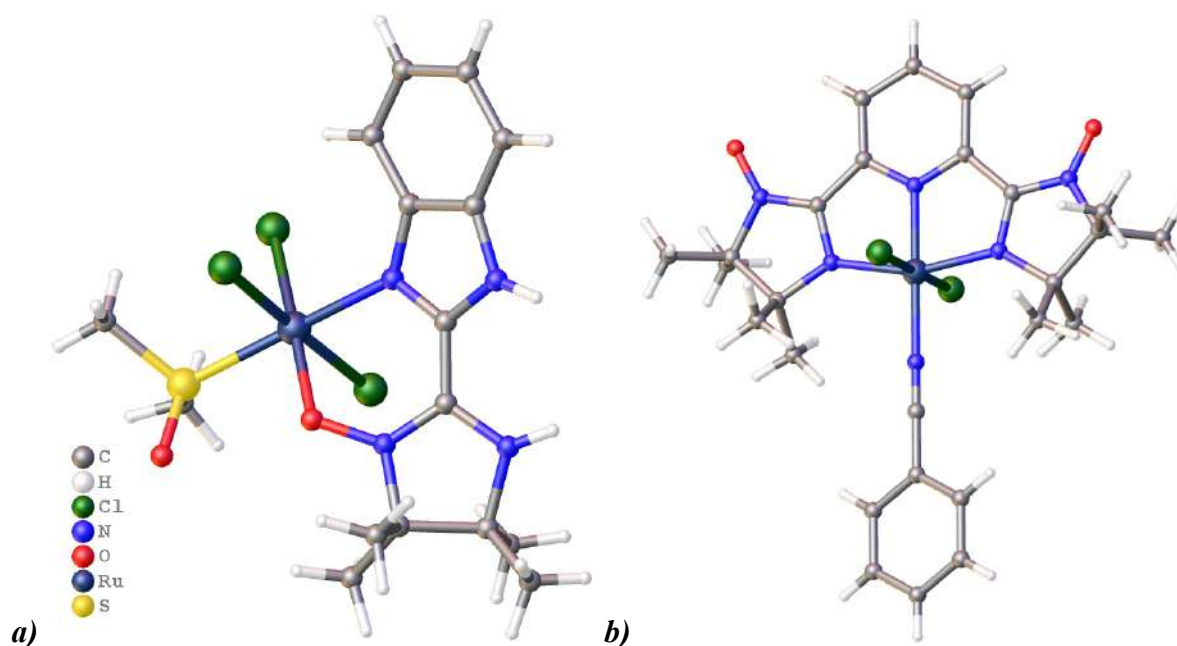
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

vosk@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-041

Координационная химия рутения и органических радикалов ограничивается изучением их имино- и семихинолятов [1,2]. Есть два примера нитронилнитроксилов, координированных с моноядерным Ru [3,4]. Однако в этих комплексах стабильный органический радикал связан с Ru³⁺ посредством атома N диамагнитного заместителя, при этом ни один из парамагнитных центров не включен в координацию. Настоящая работа посвящена исследованию координационного поведения полидентатных стабильных нитронил- и иминонитроксильных радикалов в присутствии металлического центра Ru³⁺.

Исходя из HDMSO[Ru(DMSO)₄Cl₄] и бидентатных нитроксилов с бензимидазольным заместителем были получены комплексы Ru³⁺ и диамагнитной формой лиганда (Рис. а). В то время как одним из продуктов реакции пиридилсодержащего бирадикала с [RuCl₃PhCN] является координационное соединение с обменной парой Ru-Rad (Рис. б), что было показано методом ЭПР.



Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ, проект №121031700321-3.

- [1] A.I. Poddel'sky, V.K. Cherkasov and G.A. Abakumov, *Coord Chem. Rev.*, **2009**, 253, 291-324.
- [2] C.G. Pierpont and A.S. Attia, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **2001**, 66, 33-51.
- [3] F. Pointillart, K. Bernot, L. Sorace, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Dalton Trans.*, **2007**, 25, 2689-2695.
- [4] F. Pointillart, K. Bernot, J. Colas, L. Sorace, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3427-3431.

НОВЫЕ НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III)

Воробьева С.Н., Байдина И.А., Сухих Т.С., Васильченко Д.Б., Ткачев С.В.,
Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б., Беляев А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

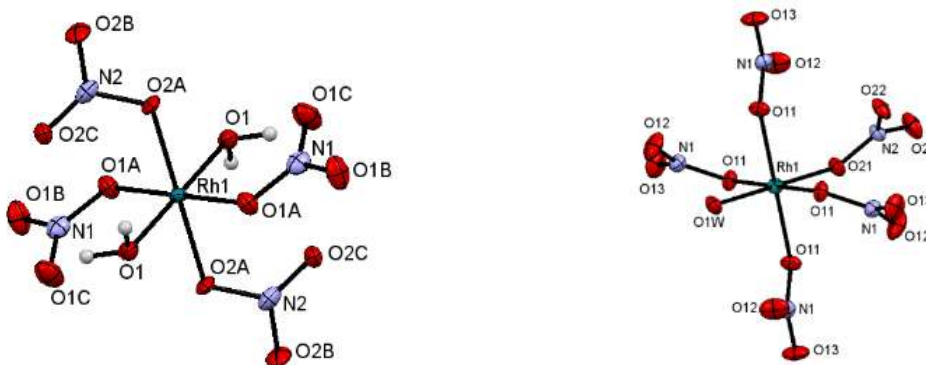
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

vorobyeva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-042

Интерес к нитратным комплексам родия(III) в растворах и твердых фазах обусловлен широкими возможностями их применения в области химического синтеза, получения катализаторов нейтрализации выхлопных газов, нанесения родия на поверхность носителя, создание композитных материалов и в ювелирной промышленности. Информация о формах существования родия в азотнокислых растворах также актуальна в связи с переработкой отработанного ядерного топлива, содержащего азотнокислые растворы платиноидов, которые могут стать альтернативными сырьевыми источниками некоторых платиновых металлов, в том числе родия. Ранее нашей исследовательской группой были проведены исследования азотнокислых растворов родия методом ЯМР ^{103}Rh и ^{15}N и установлены образующиеся в них химические формы. Также были проведены исследования возможностей выделения стехиометрических кристаллических фаз из нитратных растворов родия(III) и получены кристаллические фазы: $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3](\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_4\text{trans-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4][\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Cs}_2[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]$.

Целью настоящей работы было получение и изучение новых нитратных комплексов родия(III), обладающих большей растворимостью по сравнению с ранее полученными. Соединения *trans*- $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$ (I), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$ (II), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]$ (III) and $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]$ (IV) были синтезированы при взаимодействии растворов нитрата родия(III) с $(\text{CH}_3)_4\text{NNO}_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NNO}_3$ и охарактеризованы методами РФА, ИК, элементного анализа. Их строение установлено методом РСА.



Строение комплексного аниона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^-$ в составе соединения $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Rh}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (слева) и комплексного аниона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]^-$ в составе соединения $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5]$ (справа).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20203.

Устные доклады

Секция 2

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Ковалева О.В., Зубов Д.Д., Соловьева М.П.

Акционерное общество «Новосибирский аффинажный завод», Новосибирск, Россия

kovalevaov@affinaz.ru, zubov@affinaz.ru, solovyova@affinaz.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-043

Высокая стоимость драгоценных металлов определяет жесткие требования к методикам анализа. Обеспечение высоких метрологических показателей чаще всего обеспечивается комбинацией нескольких методов в одной методике анализа.

Применение нескольких методов в одной методике позволяет:

- уменьшить влияние примесей,
- учесть потери,
- повысить точность определения,
- сделать определение возможным на фоне сложного состава анализируемой пробы.

Пробирные методики анализа изначально появились и существовали как самостоятельные гравиметрические методики. Но высокие требования к достоверности определения драгоценных металлов потребовали учета присутствия примесей в весовой форме.

Так в золотом корольке, полученном купелированием свинцового расплава, при анализе материалов, содержащих платиновые металлы, часть их остается в золотой корточке и серебряном корольке, являющимися весовыми формами. Продолжающий действовать ГОСТ 17234-71 не учитывает их совсем. Действующая во многих лабораториях отраслевая методика ОМ 117-2-20-91 учитывает их количество по содержанию в исходном материале. Причем в золоте родий и иридий, а в серебре платину и палладий. И то и другое неправильно. Методика должна сегодня учитывать реальное количество соосажденных металлов, повышая тем самым достоверность определения. Для этого пробирный метод комбинируется со спектральными методами определения платиновых металлов в золотых корточках и серебряных корольках.

Кроме этого, комбинируются сами пробирные методики. Так шлак от плавки материала на серебряный королек переплавляется плавкой на никелевый штейн для извлечения в него платиновых металлов и наоборот, после плавки на никелевый штейн шлак может быть переплавлен на серебряный королек с введением серебра для обеспечения полноты извлечения золота.

Спектральные методики анализа комбинируются с титриметрическими методами, а титриметрические дополняются спектральными.

Гравиметрические методики анализа сегодня редко существуют сами по себе. Широкое распространение спектральных методов анализа растворов позволило повысить точность определения за счет измерения недоосажденной части определяемого элемента в маточных растворах и учета соосажденных примесей в полученном для взвешивания осадке.

Методики определения основного вещества по разности. Это методики определения основного вещества при анализе аффинированных металлов и не только. Когда определяются примеси и основное вещество определяется по разности 100 % и сумма определенных примесей. При этом примеси определяются несколькими методами, обеспечивающими наиболее высокую точность в определенном интервале содержаний и в зависимости от свойств примеси.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РБМ ДЛЯ ИХ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ И ВНУТРИГРУППОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Осипенко А.А.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
vida1995@yandex.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-044

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) — возобновляемое комплексное сырье, при переработке которого не только минимизируются отрицательные экологические последствия, но и можно получить дополнительные ресурсы технически важных металлов. Одна из главных проблем ядерной энергетики связана с большим количеством радиоактивных отходов.

В ОЯТ находятся в большом количестве четыре благородных металла: рутений, родий, палладий и серебро, которые являются продуктами деления. ОЯТ в качестве сырья является более богатым продуктом по сравнению с рудами, которые в настоящее время являются основным первичным источником платиновых металлов. После длительного хранения ОЯТ большая часть благородных металлов становится нерадиоактивной, небольшая часть малоактивна (например, Pd-107). [1]

Основной технологией переработки ОЯТ в настоящее время является PUREX-процесс (Plutonium Uranium Recovery By Extraction), в котором ОЯТ после необходимого периода выдерживания для распада короткоживущих радионуклидов растворяют в 7–10 молярной азотной кислоте. Далее существует две стратегии обращения с рафинатами PUREX-процесса – остекловывание и фракционирование, и благородные металлы создают серьезные проблемы в этих процессах. Таким образом, необходимо выделить благородные металлы непосредственно из ОЯТ, то есть до стадии растворения. Наиболее безопасный и эффективный метод получения благородных металлов из ОЯТ – электрохимический.

Для разработки и оптимизации процессов разделения делящихся материалов и продуктов деления необходимы знания физико-химических свойств благородных металлов. Целью настоящего исследования являлось получение отсутствующих или недостающих данных для условий выделения платиновых металлов из ОЯТ и их последующего разделения.

[1] М. Yu. Alyapyshev, V. A. Babain and Yu. A. Ustynyuk // Uspekhi Khimii. 2016. V. 85. P. 943–961.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАВЛЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ,
АТТЕСТОВАННЫХ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ СПОСОБОМ
ПО ПРОЦЕДУРЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, В КАЧЕСТВЕ ОБРАЗЦОВ
ДЛЯ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ**

Анчутина Е.А., Лисиенко М.Д.

*АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,
Свердловская обл., Верхняя Пышма, Россия
e.anchutina@ezocm.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-045

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» проводит проверки квалификации (ПК) лабораторий посредством межлабораторных сличений (МСИ) с 2017 года. Объектами испытаний являются аффинированные драгоценные металлы (ДМ); сплавы на основе ДМ; вторичные отходы, содержащие ДМ. В качестве образцов для проверок квалификации используют стандартные образцы (СО), имеющиеся в наличии у провайдера, или изготавливаемые СО.

СО, аттестуемые по массовой доле матричных элементов, изготавливают методом «прецизионной плавки», обеспечивающим минимальные потери компонентов сплава. Для получения сплава используют чистые металлы, которые анализируют с целью определения примесных элементов и вычисляют в них массовую долю основного элемента и ее расширенную неопределенность. Метрологические характеристики СО устанавливают расчетно-экспериментальным способом по процедуре приготовления. Неопределенность от потерь массы металлов при плавке материала СО учитывают в суммарной неопределенности аттестованного значения. Преимущество изготовления СО таким способом состоит, прежде всего, в том, что аттестованные значения не зависят от измерений массовой доли элементов в изготовленном СО и прослеживаются к единице величины «масса». Кроме этого, основной вклад в неопределенность аттестованного значения СО вносит характеристика однородности, поэтому в некоторых случаях относительная расширенная неопределенность аттестованного значения не превышает 0,03 %.

На сегодняшний день проведено более десяти программ ПК, в которых в качестве образцов испытаний использовали СО, аттестованные вышеуказанным способом. Это золото-серебряные, платино-золотой, палладиево-вольфрамовый, платино-родиевый и другие сплавы. Большинство участников МСИ показывают удовлетворительный результат участия в программах ПК (z -индексы не превышают установленных норм), что является косвенным подтверждением качества выпущенных СО. Выявленные неудовлетворительные результаты могут быть признаны случайными выбросами или объяснены существующими аналитическими проблемами.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРИМЕСЕЙ В СЕРЕБРЕ И ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

²Бухбиндер Г.Л., ¹Коротков В.А., ¹Пославская Е.С., ¹Великая Т.И., ¹Лисаков Ю.Н.

¹ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Сибирские Аналитические Системы», Красноярск, Россия

korotkovva@nornik.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-046

Затруднения, связанные с анализом серебра и платины методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), вызваны, в первую очередь, сложностями с растворением этих металлов. Стандартизованные методики не используются на предприятиях и в организациях, связанных с производством и оборотом драгоценных металлов.

Мы предлагаем решить проблему растворения серебра, используя растворение навесок образцов серебра в полипропиленовых пробирках с конусным дном. Навеску серебра массой 1 г растворяют в смеси 5 см³ HNO₃ (1:1) и 1 см³ HF в полипропиленовой пробирке с конусным дном при температуре около 95° С. В раствор добавляют 5 или 10 см³ воды, перемешивают и центрифугируют. С помощью дозатора отбирают раствор над осадком в отдельную пробирку, доводят объем раствора до 25 см³ и перемешивают. К оставшемуся в первой пробирке материалу добавляют 1 см³ HNO₃ и 7 см³ HCl, чтобы растворить золото и удержать в растворе серебро, оставшееся в пробирке. Раствор нагревают до полного растворения осадка, охлаждают, вводят 0,5 см³ раствора скандия (50 мкг/см³), доводят объем раствора до 25 см³ и перемешивают. Измеряют содержания всех элементов в первом растворе и золота – во втором.

Для растворения платины предлагаем проводить растворение в закрытых тефлоновых пробирках, нагреваемых в системах HOTBOX 300 производства ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск, или в аналогичных. Навеску платины массой 1 г помещают в пробирку, добавляют 1,5 см³ HNO₃ и 4,5 см³ HCl. Пробирку закрывают и проводят растворение в течение 2-4 часов при температуре 160-180 °С. Полученный раствор доводят до 25 см³ водой и перемешивают.

Измерения проводят с использованием внутреннего стандарта – Sc, используя следующие параметры ИСП: мощность, подводимая к плазме – 800 Вт, охлаждающий поток – 12 л/мин, вспомогательный поток – 0,5 л/мин, распылительный поток – 0,65 л/мин.

**ЭФФЕКТ ОТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА
ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС)
В КОМБИНАЦИИ С МЕТОДОМ
РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (ЭД-РФА)**

Акимова А.В., Каменщиков А.Е., Ярына В.А.
ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ», Москва, Россия
info@lab-test.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-047

Не секрет, что наряду с целым рядом преимуществ, спектральные методы элементного анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) имеют серьёзное ограничение – это необходимость перевода пробы в раствор, что зачастую приводит к задержке в получении результата анализа, его удорожанию, требует дополнительных вложений в персонал и инфраструктуру лаборатории.

С этой точки зрения в качестве альтернативы можно рассматривать метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФА). Он не требует перевода пробы в раствор и в ряде случаев позволяет получить результат уже через пару минут после её передачи на анализ. Однако, данный метод, требует глубокой методической проработки аналитической задачи.

С другой стороны, данные методы, ИСП-АЭС и ЭД-РФА идеально дополняют друг друга, создавая при этом значительный синергетический эффект. Кроме своего типичного применения первый метод идеально подходит для создания стандартных образцов, в дальнейшем используемых при калибровке спектрометра РФА. Последний эффективно применяется для проведения высокоточного экспресс-анализа однотипных проб, а также для предварительного полуколичественного анализа образцов на входе в лабораторию, для выбора методики пробоподготовки и анализа на ИСП.

Мы представляем несколько моделей и модификаций спектрометров производства Xenometrix (Израиль). Данный производитель продолжает поставки своего оборудования в РФ. Модельный ряд включает в себя только энергодисперсионные спектрометры (ЭД-РФА), однако их возможности значительно расширены за счёт вариантов выбора рентгеновских трубок, детекторов, фильтров, а также вторичных мишеней, позволяющих значительно повысить селективность метода. Данное оборудование успешно эксплуатируется, в том числе на предприятиях отрасли производства драгоценных металлов. Практический опыт подтверждает, что правильный выбор конфигурации спектрометра ЭД РФА, условий анализа и методики пробоподготовки во многих случаях позволяет столь же эффективно его использовать, как и спектрометры ВД РФА. При этом последние являются технически более сложными и значительно более дорогими как в приобретении, так и эксплуатации, особенно в условиях промышленного производства.

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦА ЗОЛОТА ЛИГАТУРНОГО, СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАТИНУ

Лисиенко М.Д., Анчутина Е.А., Курбатова Е.В.
АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,
Свердловская обл., Верхняя Пышма Россия
m.lisienko@ezocm.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-048

Для программы проверки квалификации лабораторий (ПК) ОЦМ-27-2021 «Золото лигатурное», проведенной провайдером межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) АО «ЕЗ ОЦМ» в 2021 году, в качестве образца испытаний использовали стандартный образец состава золото-серебряного сплава (ЗлСр-3) СОП 0363-2021, содержащий ~ 93 % золота, ~ 6,7 % серебра и ~ 0,3 % платины.

В программе приняли участие 23 лаборатории. Для определения содержания золота и серебра участники применили различные методы анализа. Только семь участников представили результаты измерений массовой доли платины. Девять результатов определения массовой доли серебра, полученные пробирно-гравиметрическим методом (ПГМ), признаны неудовлетворительными, из них восемь результатов выше приписанного значения образца для ПК. Ни один из участников ПК, получивших неудовлетворительные результаты, не определил содержание платины, несмотря на то, что провайдер указал на ее наличие в испытуемом образце в программе ПК и в инструкции для участника. Можно также отметить, что все участники, определившие массовую долю платины, получили удовлетворительные результаты испытаний образца ПК при определении серебра.

ПГМ широко применяют для анализа золота лигатурного. Преимуществами метода являются достаточная простота его реализации, экспрессность, высокая прецизионность результатов измерений, это абсолютный метод, не требующий применения средств измерений, для которых необходима экспериментальная градуировка. Недостатком метода является значительное влияние на результаты определения золота и серебра металлов платиновой группы (МПП). Это может вызвать существенные систематические погрешности результатов анализа, что и имело место при ПК.

Для высокоточного одновременного определения золота и серебра в пробах неизвестного состава необходимо выполнять предварительный полуколичественный анализ проб, например, рентгеноспектральным методом, с целью установления присутствия в пробах МПП, и, соответственно, оценивания возможности применения ПГМ. При суммарном содержании МПП свыше 0,2 % анализ необходимо выполнять с применением спектральных методов, позволяющих определить и учесть содержания МПП в серебро-содержащем азотнокислом растворе после разварки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДМ МЕТОДОМ АЭС-ИСП СПОСОБОМ ОГРАНИЧИВАЮЩИХ СТАНДАРТОВ

¹Коротков В.А., ¹Пославская Е.С., ²Бухбиндер Г.Л., ¹Великая Т.И., ¹Лисаков Ю.Н.

¹ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Сибирские Аналитические Системы», Красноярск, Россия

poslavskayaes@normik.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-049

Определение высоких содержаний Драгоценных металлов (ДМ) в разнообразных продуктах выполняют по-прежнему классическими методами, среди которых доминирует гравиметрия. Считается, что только эти методы могут обеспечить максимальную точность определения ДМ. Несмотря на постоянное совершенствование этих методов анализа они остаются очень длительными, трудоемкими, с большим расходом реактивов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) может стать альтернативой классическим схемам анализа концентратов ДМ, получаемых из первичного и вторичного сырья, отходах ювелирного производства и др. Этому способствует уникальный комплекс характеристик метода, среди которых выделим: одновременное определение всех ДМ с высокой точностью. Относительное СКО, при использовании специальных способов градуировки находится на уровне 0.05–0.2 % отн,

Для решения задачи определения высоких содержаний ДМ методом АЭС-ИСП мы предлагаем использовать новую схему подготовки концентратов ДМ к анализу, в которой навески массой 0,25 – 0,5 г концентратов ДМ растворяют в смеси HCl, HNO₃, H₂O₂, HF. Растворение проводят в автоклавах, которые помещают в системы резистивного нагрева – такие как НОТВОХ 300 производства ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск. Они позволяют нагревать автоклавы без потери их герметичности до температур 210-240°C.

К полученным растворам добавляют по весу внутренний стандарт – скандий или кадмий. Измерения проводят на спектрометре АЭС-ИСП с использованием градуировки способом ограничивающих стандартов, при этом определение каждого из ДМ проводят по 2–4 аналитическим линиям. Такой прием обеспечить повторяемость результатов анализа на уровне 0,1–0,2 % отн. и, соответственно, высокую точность, равную классическим методам анализа концентратов ДМ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В АНАЛИЗЕ УГЛЕРОДНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Измайлов Р.Р., Бабенко А.В., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Лавренев А.В.
*Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного
учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук" (Омский филиал)
Омск, Россия
r.r.izmaylov@ihcp.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-050

В настоящее время трудно представить современную химическую, нефтехимическую и фармацевтическую промышленность без использования каталитических технологий и систем. Среди существующих катализаторов важное место занимают композиции палладий - углерод. Для приготовления каталитических систем Pd / C используют большой ряд углеродных материалов (активированные угли, технический углерод, углеродные нанотрубки, углерод-углеродный композит Сибунит и т.д.). Содержание нанесенного металла является одной из важных характеристик каталитических материалов на основе различных модификаций и форм углерода. Для контроля содержания активного компонента в составе катализаторов используют высокоточные физико-химические методы исследования. Цель исследования – разработать подход для определения содержания палладия, сочетающий кислотное разложение пробы и анализ методом АЭС - ИСП. В качестве носителей палладиевых катализаторов были выбраны П-278-Э, Т-900, П-145. Нанесенные палладиевые катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости. Для исследования были приготовлены образцы, содержащие 2 % масс. и 5 % масс. Pd. Для проверки правильности анализа катализаторов, использовали метод «введено-найдено». Результаты анализа проб с добавкой хорошо воспроизводимы, S_f не превышает 0,04. Истинное содержание палладия в пробах с добавками для всех образцов попадает в доверительный интервал значений, найденных в ходе анализа, следовательно, систематическая составляющая погрешности статистически незначима. Относительная погрешность определения не превышает 4 %. Влияние типа носителя на результат определения палладия в катализаторе не выявлено.

Таким образом, разработана методика определения палладия в двухкомпонентных каталитических системах Pd / C (технический углерод, углерод-углеродный композит семейства Сибунит) АЭС-ИСП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ЖИДКОСТНОЙ И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА

¹Максимова В.В., ¹Моходоева О.Б., ²Шишов А.Ю.

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
valeriyamaksimova6@gmail.com*

DOI: 10.26902/Chern-2022-051

Разработка новых высокоэффективных процессов разделения и концентрирования платиновых металлов и золота из различных объектов сложного состава является актуальной задачей. К новым экологически безопасным экстрагентам относят глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – соединения, образованные донором и акцептором водородных связей, с температурой плавления ниже, чем у каждого компонента отдельно. Уникальные свойства ГЭР позволяют использовать их в качестве экстрагентов в жидкостной экстракции и в качестве модификаторов носителей различной природы в твердофазной экстракции. Для ГЭР характерны простота получения, способность к кулоновским и π - π взаимодействиям, гидрофобность и низкая летучесть. В литературе сообщалось о перспективности применения ГЭР в методах жидкостной экстракции и выщелачивания Pt(IV), Pd(II) и Au(III) из однокомпонентных растворов [1, 2].

В работе представлены данные по синтезу и физико-химическим характеристикам ГЭР, селективных по отношению к платиновым металлам и золоту в солянокислых растворах. Приведены оптимальные условия извлечения Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) ГЭР на основе четвертичных аммонийных солей из модельных растворов различной кислотности, содержащих до 100 г/л NaCl и ионы тяжелых металлов. Разработана методика ЭТААС определения Au(III) после экстракции ГЭР, состоящего исключительно из природных компонентов. Впервые показана возможность использования сорбентов на основе магнитных наночастиц, модифицированных фосфорсодержащими ГЭР, для магнитной твердофазной экстракции платиновых металлов и золота из солянокислых растворов в диапазоне HCl 0.1–1 М.

[1] Tang N. et.al. Environmentally benign hydrophobic deep eutectic solvents for palladium(II) extraction from hydrochloric acid solution // J. Taiwan Inst. Chem. Eng, 2021. V. 121. P. 92–100.

[2] Jenkin G.R.T. et. al. The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals // Miner. Eng. Pergamon, 2016. V. 87. P. 18–24.

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Кузнецов А.П., ²Ковалева О.В., ²Зубов Д.Д., ²Соловьева М.П.

¹ООО «Никелевый Штейн», Московская область, Королёв, Россия

²АО «Новосибирский аффинажный завод», Новосибирск, Россия

kuznetsov248@mail.ru, kovalevaOV@affinaz.ru, zubov@affinaz.ru, solovyova@affinaz.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-052

В настоящее время активные угли применяют для сорбции золота и серебра из цианистых растворов кучного выщелачивания. Они обладают высокой емкостью поглощения золота, серебра и других металлов, изготавливается из скорлупы кокосового ореха и получают активированный уголь с высокой твердостью и прочностью на истирание. Отработанные активированные угли содержат значительные содержания драгоценных металлов. Так золота в них содержится 400–800 г/т, серебра 4–6 кг/т.

Все эти материалы, в основе которых углерод, требуют точного анализа для достоверного учета драгоценных металлов.

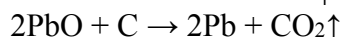
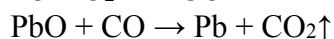
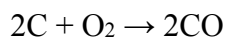
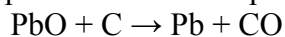
Сложность определения драгоценных металлов в углеродистых материалах заключается в трудной процедуре вскрытия пробы. Кроме этого, пористая структура углеродных материалов требует полного разложения материала для количественного определения элементов.

При использовании большинства методов определения требуется предварительная подготовка пробы с целью удаления углерода.

Для удаления углерода из состава пробы чаще всего используют метод длительного прокаливания при доступе кислорода и высокой температуре, выше 1000 °С.

Это увеличивает продолжительность анализа, требует больших затрат электроэнергии и редко приводит к полному удалению углерода.

Для того, чтобы исключить процедуру прокаливания пробы для удаления углерода, используем его высокую химическую активность типичного восстановителя, реакцию с оксидом свинца при высокой температуре.



Оксид свинца в свинце нерастворим, восстановленный свинец стекает с поверхности зерен оксида свинца и не препятствует доступу восстановителей к реакционной поверхности.

Оксид свинца, входящий в состав шихты при проведении пробирной плавки с получением веркблея, использован для удаления углерода, входящего в состав анализируемого углеродсодержащего материала.

ВАЖНОСТЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА АФФИНАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Махнева Ю.А.

Акционерное общество «Новосибирский аффинажный завод», Новосибирск, Россия
makhneva@affinaz.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-053

Негативное воздействие на природную среду достигло такого уровня и масштабов, что в настоящее время практически любое действие человека сказывается на окружающей среде. Управление в целом, и управление в сфере экологии, немыслимо без контроля человека. Исходя из того, что государственное управление осуществляется через установление правовых и экологических норм, то и вопросы о государственном контроле в данной сфере тоже решаются посредством установления их правового и экологического регулирования.

Проведение экологического контроля имеет огромное значение в охране окружающей среды и здоровье человека: способствует успешной реализации государственной политики в области рационального использования и воспроизводства природных ресурсов и, прежде всего, его минерально-сырьевой составляющей, как основы устойчивого социально-экономического и экологического развития.

Решать проблемы охраны окружающей природной среды невозможно без проведения эффективного экологического контроля. Экологический контроль помогает в урегулировании вопросов, касающихся процесса природопользования – извлечения из природы определенных ресурсов и урегулирование процесса их использования, а также в разрешении вопроса о сочетании природопользования с природоохранной.

Получение аффинированных драгоценных металлов, представляет собой крайне сложную технологическую задачу, и обеспечение необходимой потребности в них возможно лишь при условии внедрения в производство высокоэффективных технологических процессов их получения.

Задача аффинажных предприятий – обеспечение экологической безопасности, защищенности окружающей среды от возможного негативного воздействия от их хозяйственной деятельности, а также принятие комплекс мер по устранению выявленных нарушений природоохранного законодательства.

Акционерное общество «Новосибирский аффинажный завод применяет технологический процесс аффинажа драгоценных металлов, включенный в «Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям» ИТС-14 «Производство драгоценных металлов».

Для снижения показателей выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух и исключения экологических рисков в АО «НАЗ» действует система очистки отходящих газов, образующихся в процессе аффинажа драгоценных металлов.

Еще одним источником загрязнения окружающей среды от деятельности завода является отработанная сточная вода, сбрасываемая в централизованную систему водоотведения (канализация) города Новосибирска. Для того, чтобы эта сточная вода соответствовала действующим нормативам г.Новосибирска, на предприятии АО «НАЗ» осуществляется многоступенчатая система очистки отработанных технологических и моющих растворов до требований предельно допустимых концентраций состава сточных вод, согласно постановлению мэрии города Новосибирска от 15.07.2020 № 2128.

В связи с тем, что природоохранное законодательство с каждым годом вводит больше требований в области охраны окружающей среды, Новосибирский аффинажный завод совершенствует свою многоступенчатую систему очистки отработанных растворов от производственной деятельности, за счет сотрудничества и совместной работы с Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

ЛАБОРАТОРНАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА В ОБЩЕЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СЕТИ АФФИНАЖНОГО ЗАВОДА

¹Невкрытов И.А., ²Ковалева О.В., ²Зубов Д.Д.

¹ООО «НТЦ «МинСтандарт», Москва, Россия

²АО «Новосибирский аффинажный завод», Новосибирск, Россия

nevkrystov@minstandart.com, kovalevaOV@affinaz.ru, zubov@affinaz.ru.

DOI: 10.26902/Chern-2022-054

Лабораторные информационные системы сегодня все чаще внедряются в крупных аналитических лабораториях. Они позволяют обрабатывать, систематизировать, накапливать, хранить и представлять получаемую лабораторией аналитическую информацию.

Для примера рассмотрим анализ готовой продукции.

Разработанная база данных позволяет:

- Забрать все полученные результаты с квантометра;
- Расположить их в таблице в соответствии с идентификационными номерами продукции;
- Оценить приемлемость всех полученных результатов;
- Рассчитать полученные результаты и основное вещество;
- Определить марку полученной продукции;
- Обозначить показатели, по которым продукция не прошла на более высокую марку;
- Оценить правильность всех результатов по результатам анализа стандартных образцов;
- Внести все результаты стандартных образцов в таблицы и расположить их на графиках (правильности, точности, повторяемости и прецизионности), при этом все в границах допускаемых отклонений;
- Заблокировать процедуру в случае наличия неприемлемых результатов;
- Пройти трехэтапную проверку. На каждом этапе проверяющий и выпускающий продукцию входит в базу данных с любого компьютера под своим паролем и с соответствующими правами. Передача прав проходит с разрешения обладателя этих прав. Имена проверяющих «выпустивших» продукцию, хранятся в базе данных с персональной ответственностью;
- После окончательного подтверждения службой качества подготовить и зарегистрировать документ о качестве;
- Разместить документ в базе данных службы учета.

Все это в режиме реального времени и с исключением ошибок, связанных с «человеческим фактором».

Отдельной задачей лабораторных информационных систем является их совмещение с информационной системой предприятия.

Сама по себе ЛИС может существовать и совершенствовать организацию работы лаборатории. Внедрение ее в информационную систему предприятия расширяет возможности обеих систем.

Преимущества, которые получаем при внедрении ЛИС:

- Сбор информации,
- Обработка,
- Представление,
- Хранение,
- Контроль качества,
- Анализ,
- Уменьшение трудозатрат,
- Оперативность в передаче информации.

Устные доклады

Секция 3

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Pd, Pt, Ag ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ К-Мг РУД

Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Коротченкова О.В., Оносова Е.Ф.
 «ГИ УрО РАН» ПФИЦ, Пермь, Россия
 smetannikov@bk.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-055

Ранее был разработан способ извлечения Au, Pd, Pt, Ag из отходов переработки К-Мг руд [1]. Способ заключался в обжиге, который обуславливал твердофазное преобразование органических соединений Au, Pd, Pt, Ag в кислоторастворимые.

Предлагаемым способом решается задача комплексного извлечения Pd, Pt, Ag из складированных флотационных шламов с содержанием хлоридов 15-30 %. Обжиг проводился при температуре 850 °С, что обуславливало формирование хлоридного расплава, в котором органические соединения Pd, Pt, Ag, а также сульфиды отжигаются, и свободные металлы формируют многофазные сростания интерметаллидов Pd, Pt, Ag в ассоциации с Sn, Cu, Pb (рис.1, 2). Способ защищен патентом [2].

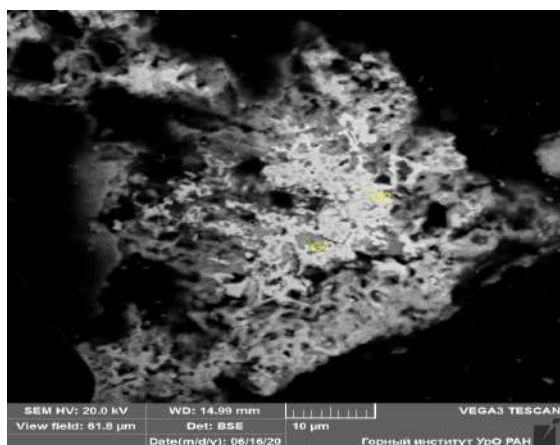


Рис. 1. Сростание двух фаз G1 (Pd, Pt, Sn, Cu) и G2 (Pd, Pt, Sn, Cu)

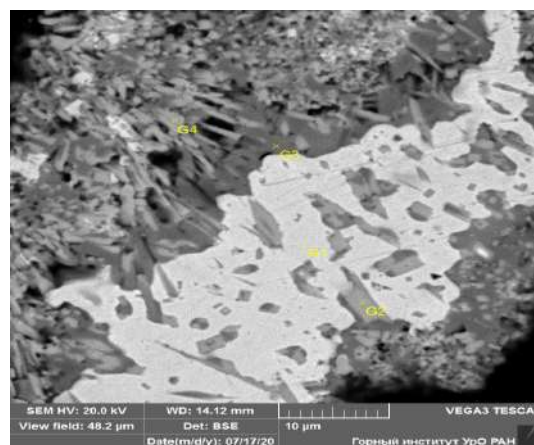


Рис. 2. Сростание четырех фаз: G1 (Pd, Pt, Ag, Pb, Cu); G2 (Sn, Cu); G3 (Ag, Sn, Cu); G4 (Sn, Cu)

Таблица 1. Элементный состав фаз

Элемент	Содержание в отн. %					
	Рис. 1		Рис. 2			
	G 1	G 2	G 1	G 2	G 3	G 4
O	19,2	15,88	1,53	22,2	9,71	22,95
Pd	18,8	55,18	57,77	-	-	-
Pt	0,89	1,86	2,8	-	-	-
Ag	-	-	21,4	-	1,72	-
Sn	50,96	24,53	-	74,3	4,60	65,03
Pb	1,07	-	5,83	-	-	-
Cu	7,34	2,15	10,66	3,5	83,96	11,7
Σ	98,26	99,6	100	100	100	100

1. Синегрибов В.А., Сметанников А.Ф., Юдина Т.Б., Новиков П.Ю., Логвиненко И.А., Красноштейн А.Е. Патент № 2386710. Способ извлечения благородных металлов. Приоритет 29 сентября 2008 года
2. Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Оносова Е.Ф., Сметанников Ал.Ф. Патент № 2770545. Зарегистрирован 18 апреля 2022 года. Способ извлечения Pd, Pt, Ag из отходов переработки К-Мг руд.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СЫРЬЯ

^{1,3}Зелях Я.Д., ¹Королев А.А., ^{1,2}Тимофеев К.Л., ²Краюхин С.А., ^{1,2}Воинков Р.С.,
¹Шунин В.А., ¹Кузьменко А.В., ¹Зверева А.А., ^{1,2}Мастюгин С.А.

¹АО «Уралэлектромедь», Свердловская область, Верхняя Пышма, Россия

²НЧОУ ВО «Технический университет УГМК»,
Свердловская область, Верхняя Пышма, Россия

³ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Екатеринбург, Россия
zyad@elem.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-056

Металлы платиновой группы (МПГ) подобно золоту и серебру в технологии производства меди концентрируются в медеелектролитном шламе, из которого они в последствии извлекаются и аффинируются. Повсеместно возникают вопросы рациональной переработки промпродуктов, например, цементата производства золота.

Цементат производства золота (ЦПЗ) образуется в цикле гидрохимического аффинажа золота при цементации драгметаллов из отработанных растворов с целью минимизации их безвозвратных потерь. ЦПЗ содержит благородные металлы и примеси (таблица 1), такие как Cu, Se, Te, S и другие элементы в меньшем количестве [1].

Таблица 1. Среднестатистический состав ЦПЗ, %

Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Cu	Se	Te	S	Fe	Другое
15,3	3,7	18,4	6,1	3,2	5-15	0,3-3	1-4	2-10	1-5	10-15

В ходе работы разработана и опробована новая схема переработки цементата производства золота, включающая в себя следующие стадии: окислительный обжиг; царско-водочное растворение; осаждение золота из раствора; цементацию коллективного концентрата платины и палладия из обеззолоченного раствора; растворение хлорида серебра из нерастворимого остатка в растворе сульфита натрия с отделением родиевого концентрата, восстановление серебра из сульфитного раствора. Исследовано влияние температуры и состава газовой фазы при ведении обжига ЦПЗ на состав концентрата родия.

Для достижения селективности извлечения родия в индивидуальный концентрат предложено проводить предварительный окислительный обжиг ЦПЗ, при котором удаляются нежелательные летучие примеси, а поверхность родия покрывается трудно-растворимыми пленками Rh_2O_3 , не растворимыми в «царской водке» [2].

Данная схема позволяет селективно получить несколько продуктов: золото (содержание Au > 98 %), серебра (содержание Ag > 98%), концентрат МПГ (содержание Pt > 45 % и Pd > 15 %) с возможным последующим аффинированием до индивидуальных металлов и концентрат родия (содержание Rh > 10 %).

[1] Лебедь А.Б. Аффинаж золотосеребряных сплавов на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие / А.Б. Лебедь, Г.И. Мальцев, С.В. Мамяченков. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 160 с.

[2]. Федоров, И. А. Родий / И. А. Федоров. – М.: Наука, 1966. – 276 с.

СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

^{1,2}Максимова Ю.А., ²Дубенский А.С., ³Павлова Л.А., ^{1,2}Шигапов И.В.,
¹Серегина И.Ф., ¹Большов М.А.

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

²Геологический институт РАН, Москва, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

yu.a.maksimova@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-057

Определение низких содержаний благородных металлов (БМ) в различных геологических и техногенных объектах – важная аналитическая задача. Несмотря на наличие высокочувствительных инструментальных методов, анализ сложных матриц требует относительного, а часто, и абсолютного концентрирования. Работы в этом направлении ведутся давно, но есть ряд нерешенных проблем (невысокая емкость сорбентов, невозможность количественной групповой десорбции, зависимость степени сорбции от форм нахождения благородных металлов в растворах разложения), которые в той или иной комбинации относятся к большинству сорбентов. Новые гетероцепные азотсодержащие сорбенты на основе поливинилпиридина позволяют решить две из трёх перечисленных проблем. Пиридиниевые сорбенты обладают достаточно высокой емкостью (практическая емкость ПВБХ-ВП по золоту из 0,2 М солянокислого раствора составляет 240 мг/г) и позволяют реализовать количественную групповую десорбцию БМ растворами, условно (поскольку требуют использование дозирующей петли) пригодными для последующего МС-ИСП определения. Данный тип сорбентов отличается высокая устойчивость в солянокислых средах (вплоть до 10–12 М по соляной кислоте). А рабочий диапазон ПВБХ-ВП по соляной кислоте для извлечения золота составляет 0,1–6 М. Авторами разработана процедура группового обратимого сорбционного концентрирования БМ из солянокислых растворов разложения горных пород с использованием пиридиниевых сорбентов для последующего МС-ИСП определения. Правильность предлагаемой процедуры концентрирования и последующего определения подтверждена использованием стандартных образцов состава геологических и техногенных объектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00354А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Левченко Л.М.

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

DOI: 10.26902/Chern-2022-058

Для извлечения золота, платины, палладия из технологических растворов широко применяются сорбционные методы, поскольку они отличаются высокой селективностью, приводящей к полному извлечению благородных металлов. Эффективность сорбционных методов напрямую зависит от применяемых сорбентов, в частности наиболее экономически оправданы сорбенты, получаемые из различных активированных углеродных материалов. Возможность закрепления на углеродной поверхности практически любой группы, позволяет создавать сорбенты с заданными свойствами. Для концентрирования благородных металлов предложены окисленные композиционные мезопористые углеродные материалы, и они же химически модифицированные аминогруппами.

В настоящей работе изучены закономерности процесса сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ из солянокислых растворов на мезопористых углеродных окисленных и модифицированных сорбентах (НУМС-О, НУМС-ТОА, НУМС-ОА). Исходные образцы сорбентов НУМС-О, НУМС-ТОА, НУМС-ОА и после сорбции были изучены физико-химическими методами (РФА, ИК-, КР- спектроскопией, EXAFS, электронной микроскопией).

Сорбция изучалась в статических условиях, концентрации Au^{3+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} варьировалась от 10^{-4} до 10^{-2} М. Было показано, что величина сорбционной емкости для платиновых металлов зависит от количества амино- и карбоксильных групп на углеродной поверхности.

Полученные изотермы сорбции Au^{3+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} из растворов на углеродных сорбентах хорошо аппроксимируются с применением уравнений Лэнгмюра и Фрейдлиха. С привлечением современных физико-химических методов обсуждается возможный механизм сорбции.

Сорбционный метод позволяет проводить выделение платиновых металлов из больших объемов растворов, концентрированных по макрокомпонентам, на относительно небольшой массе сорбента.

ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ХЛОРА

¹Хабибулина Р.Э., ¹Лобанов В.Г., ¹Колмачихина О.Б.

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

raisa.khabibulina@urfu.ru, v.g.lobanov@urfu.ru, o.b.kolmachikhina@urfu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-059

Несмотря на известную токсичность реагента самым распространенным методом извлечения золота из минерального сырья остается метод цианирования.

Известно много альтернативных способов, основанных на использовании экологически более безопасных реагентов, в числе которых тиомочевина, тиосульфат, роданид и др. Ранее была установлена возможность растворения золота реагентами на основе органического хлора [1]. Изучаемая система для выщелачивания содержит хлориды и носитель активного хлора, в качестве которого предложено использовать хлоризоцианураты. Хлоризоцианураты – это хлорсодержащие производные циануровой кислоты ($C_3H_3N_3O_3$), относящейся к разряду органических кислот. По сути изоциануровая кислота (ИЦК) является стабилизатором активного хлора. Препараты на основе дихлор – и трихлоризоциануровой кислоты широко используются для санитарной обработки воды в бассейнах и в качестве обеззараживающих моющих жидкостей. При растворении хлоризоциануратов в воде выделяется активный хлор, который и обеспечивает окислительную функцию реагента. В воде препараты плохо растворимы и эта особенность хлоризоциануратов обуславливает пролонгацию окислительных свойств реагента, обеспечивает поддержание требуемого окислительно-восстановительного потенциала выщелачивающей системы в широком диапазоне pH на требуемом уровне. Важнейшей особенностью хлоризоциануратов является сочетание гарантированной экологичности и комплексного подхода в извлечении цветных металлов.

С использованием методики вращающегося диска изучены теоретические особенности растворения золота. По результатам опытов выщелачивания золота из некоторых типов руд и концентратов сформулированы оптимальные технологические условия: слабокислый характер растворов, комнатная температура, особенности аппаратного оформления. На этапе полупромышленных испытаний переработано более 200 кг богатых (более 500 г/т) отходов гравитационного обогащения россыпной руды. Извлечение золота в раствор превысило 97 %.

[1] Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья: Пат. № 2758915 Рос. федерации: МПК С 22 В 11/04 / Лобанов В.Г., Наумов К.Д., Колмачихина О.Б., [и др.] – № 2020109339; заявл. 03.03.2020; опубл. 03.11.2021, бюл. № 31.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДНЫХ АНОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

¹Касиков А.Г., ¹Арешина Н.С., ¹Дрогобужская С.В., ²Воронцов К.А.

¹*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья*

им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

cobaltag@yandex.ru

²*ООО "ПромТехРециклинг", Самара, Россия*

vokoad@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-060

Основным отличием шламов, образующихся при переработке вторичного медного сырья, от традиционных медеэлектролитных шламов, является высокое содержание в них свинца, олова и бария, при этом концентрация благородных металлов в шламах существенно ниже. Обычно шламы от переработки вторичного сырья отправляют на пирометаллургическую переработку совместно с природным медным сырьем, что приводит к техногенному рассеиванию всех компонентов шламов.

В данной работе изучена возможность гидрохимического обогащения шламов по благородным металлам.

Установлено, что проведение операций классификации, сернокислотного выщелачивания меди и извлечения свинца позволяет сконцентрировать благородные металлы в остатке более чем в два раза и получить их первичный концентрат. Показано, что применение раствора ацетата натрия в отличие от использования растворов хлорида натрия позволяет селективно извлечь свинец.

Испытаны два варианта переработки первичных концентратов благородных металлов, полученных путем гидрохимического обогащения. По первому варианту проводили сульфатизацию концентрата при температуре 90 °С и далее осаждали серебро в виде его хлорида. После разделения фаз был получен концентрат серебра и остаток, дополнительно обогащенный золотом и платиновыми металлами. Следует отметить, переработка шламов осложнялась присутствием в них значительного количества сульфата бария, который перераспределялся по продуктам переработки, адсорбируя на себе благородные металлы.

По второму варианту проводили гидрохлорирование первичного концентрата в присутствии окислителя, что обеспечивало преимущественное извлечение в раствор благородных металлов, которые затем извлекали методом цементации на металлическом цинке или железе.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

^{1,2}Белоусов О.В., ²Белоусова Н.В., ^{1,2}Борисов Р.В.

¹Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр СО РАН",
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия
ov_bel@icct.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-061

Большинство процессов с участием платиновых металлов (ПМ) и их соединений отличаются кинетической заторможенностью, в связи с чем возникают серьёзные трудности при их количественном определении и при переводе из сложных форм в металлическое состояние. Кроме того, можно выделить вопросы в области физической химии, касающиеся, в частности, неопределённости имеющихся данных, а чаще всего и отсутствия информации о термодинамических характеристиках гетерогенных процессов с участием металлов платиновой группы (МПП). Особо можно отметить некоторые проблемы в аффинажном производстве, связанные с инертностью комплексных соединений МПП: достаточно высокие остаточные содержания платиновых металлов в маточных растворах и промпродуктах аффинажного производства; недостаточная эффективность вскрытия продуктов, содержащих МПП.

Многие из перечисленных проблем можно решить с использованием автоклавных технологий, которые являются высокоэффективным средством интенсификации кинетически заторможенных реакций и при этом характеризуются экологической безопасностью процессов, эффективностью применения реагентов, относительной простотой стандартизации условий эксперимента. В настоящей работе рассматриваются вопросы растворения упорных ПМ, целенаправленного варьирования дисперсности и состава порошковых материалов на основе МПП, получения более богатых селективных концентратов, обогащения бедных промпродуктов аффинажного производства.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Трошкина И.Д., Гакиев А.Л., Абдусаломов А.А., Яцевич С.А.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
troshkina.i.d@muctr.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-062

Ограниченные природные запасы, низкое содержание в рудах платиновых металлов обуславливает необходимость вовлечения в переработку различных видов сырья, поиска высокоэффективных и экономичных технологий их извлечения. Палладий извлекают из сырья, в основном, гидрометаллургическими методами. Одним из перспективных гидрометаллургических методов извлечения палладия из растворов является сорбция на синтетических ионообменных смолах и активных углях. Этот способ позволяет перерабатывать разбавленные сильноокислые и высокоминерализованные растворы, с высоким содержанием палладия.

Цель работы – исследование возможности сорбционного извлечения и концентрирования палладия из серноокислых растворов активированными углями, в том числе модифицированными.

В качестве сорбционных материалов использовали активированные угли, получаемые из каменноугольного сырья фирмой NINGXIA HUI AUTONOMUS REGION IMP. AND EXP. CORP. (Китай) (таблица), модифицированный активный уголь, покрытый политетрафторэтиленом, УС-ПТФЭ (Россия), получаемый из спекающихся углей, а также уголь NWC-T на основе скорлупы кокоса, модифицированный углеродными нанотрубками (Россия) [2].

Таблица. Характеристики активных углей, получаемых из каменноугольного сырья [1]

Уголь (АУ)	Зольность не более, %	Влага не более, %	Прочность не менее, %	Емкость по йоду, мг·г ⁻¹	Плотность, г·см ⁻³
АУ-1	14,58	3,26	93,5	1007	474
АУ-4	8,12	2,55	93,6	1058	435
АУ-5	8,64	2,72	94,2	1026	485

Сорбцию палладия из серноокислых растворов осуществляли в статических условиях при перемешивании (аппарат для встряхивания «Экрос» марки 6410 М, 300 качаний в 1 мин.). Отношение навески АУ (г) к объёму раствора (мл) составляло 1:500 (г:мл) (при десорбции 1:60). Эксперименты проводили при комнатной температуре из серноокислых растворов следующего состава (г/л): серная кислота – 100; СГ – 2; Fe³⁺ – 1; палладий – 0,018.

Степень сорбции палладия по полученным данным уменьшается в ряду:
NWC-T > УС-ПТФЭ > АУ-4 > АУ-1 > АУ-5.

Авторы выражают благодарность проф., д.т.н. Мухину Виктору Михайловичу (ОАО «ЭНПО «Неорганика») и доц., к.т.н. Бураковой Ирине Владимировне (ТГТУ) за предоставленные образцы углеродных материалов.

[1] Каталог активированных углей компании NINGXIA HUI AUTONOMUS REGION IMP. AND EXP. CORP. (Китай).

[2] Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., Wei Moe Aung, Imran Ali. J. of Molecular Liquids. 2018. V. 253. P. 277–283. Должен быть выровнен налево (10 pt).

ТРИНИТРАТОДИАММИНОКОМПЛЕКС НИТРОЗОРУТЕНИЯ – НОВЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Емельянов В.А.^{1,2}, Воробьев В.А., Рубан Н.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет», Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

eva@fen.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-063

Важнейшим конкурентным преимуществом рутениевых катализаторов является их высокая селективность. Именно поэтому катализаторы на основе рутения используются в самых разнообразных химических процессах, таких как получение аммиака, водорода, синтез-газа, процесс Фишера-Тропша, гидрирование ароматических соединений и олигосахаридов, окисление фенолов и т.д. Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность используемого катализатора, является размер частиц активного металла.

Анализ информации по исследованию успешно функционирующих и вновь создаваемых каталитических систем, содержащих рутений, показывает, что в подавляющем большинстве случаев в качестве источника этого элемента используется нитратный раствор рутения, не содержащий каталитических ядов. Рутений в таком растворе распределен по многим комплексным формам, состав и строение которых зависят от условий его приготовления и хранения. Размер металлических частиц, образующихся из такого предшественника, с трудом поддается контролю, что оказывает негативное влияние на эффективность получаемого катализатора.

Целью настоящей работы являлось испытание нового предшественника, позволяющего легко и воспроизводимо получать активные каталитические системы, содержащие мелкодисперсные частицы рутения.

В ходе работы из комплексного соединения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ был подготовлен структурированный катализатор $\text{Ru}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAlloy}$, содержащий 0,24 % рутения по массе. Средний размер частиц рутения составил 1,8 нм. Установлено, что катализатор обладает высокой активностью в паровой конверсии метана и пропана.

Использование соединения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ для синтеза биметаллических катализаторов $\text{Ru}/\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволило снизить характерную температуру восстановления кобальта более чем на 250 °С. Полученные катализаторы показали высокую активность и селективность в синтезе высокомолекулярных углеводов из синтез-газа (процесс Фишера-Тропша).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА Rh-Ir В ТИТАНОВОМ АВТОКЛАВЕ

^{1,2}Акименко А.А., ²Белоусов О.В., ²Борисов Р.В., ¹Пшеничная А.С.

¹Красцветмет, Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

AAkimenko@krastsvetmet.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-064

Растворение упорных материалов на основе металлов платиновой группы в автоклавных условиях является сложной и актуальной задачей, в связи с чем в ОАО «Красцветмет» проводились исследования по вскрытию упорных продуктов на основе родия и иридия в титановом автоклавном оборудовании в диапазоне концентраций соляной кислоты от 1М до 6М и температуры от 100 °С до 200 °С. В ходе работы были определены условия устойчивости титанового автоклавного оборудования в солянокислых средах и растворение упорного сплава Rh-Ir.

Установлено, что в случае использования кварцевого автоклава и перекиси водорода в качестве основного источника кислорода в системе, скорость коррозии титанового образца составила 0.227мм/год [0]. При использовании титанового автоклава и подаче газообразного кислорода для создания избыточного давления при идентичных показателях кислотности и температуры, скорость коррозии титанового образца составила 0.004 мм/год. Предполагается, что в данном случае на устойчивость титана оказал влияние механизм разложения перекиси водорода, которое, судя по всему, протекает с образованием радикальных частиц кислорода.

Как показали результаты, в условиях автоклавного вскрытия в среде 3М и 2М соляной кислоты при избыточном давлении кислорода 10 бар в присутствии 78 ммоль азотной кислоты упорный сплав на основе Rh-Ir, растворяется за четыре часа на 17 % и 10 %, соответственно. Скорость коррозии титана при этом не превышает 0.1 мм/год, что делает возможным применение титанового автоклавного оборудования для растворения упорных материалов аффинажного производства.

[1] Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Грабчак Э.Ф. Исследование химической устойчивости титана в модельных солянокислых растворах аффинажного производства / Цветные металлы 2021. №9. 46-52;

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИРИДИЯ

Борисов Р.В., Белоусов О.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
roma_boris@list.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-065

В работе рассмотрены процессы получения в гидротермальных условиях наноразмерных металлических частиц иридия и функциональных материалов с разным сочетанием МПГ на углеродных носителях. В последние годы отмечен повышенный интерес к наноматериалам на основе иридия, ввиду их применения во многих каталитических процессах: выделения и восстановления кислорода, в гидрировании ненасыщенных соединений, водных электролизерах. Функциональные материалы на основе иридия сочетают высокую каталитическую активность и селективность. Свойства и применение материалов существенно зависит от размеров, формы частиц и морфологии, которые можно варьировать в ходе синтеза. Актуальна разработка методов синтеза функциональных материалов без использования стабилизирующих добавок, которые адсорбируются на поверхности и могут оказывать негативное влияние на каталитические свойства. Было установлено, что восстановление тетрагидридоборатом натрия водных растворов гексахлороиридата(IV) калия в кислых и щелочных средах при температурах 130–180 °С приводит к образованию металлических частиц иридия. В зависимости от условий синтеза, согласно электронной микроскопии, усредненные размеры частиц составили от 8 до 200 нм, а размеры кристаллитов по данным рентгенофазового анализа до 10 нм. Методом низкотемпературной газовой адсорбции азота определены удельные поверхности порошков иридия, которые лежат в диапазоне до 25 м²/г в зависимости от условий синтеза. Предложен способ нанесения наночастиц Ir на углеродные материалы в гидротермальных условиях. Наночастицы равномерно распределены по поверхности углеродного материала и имеют диаметр 5–8 нм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлены особенности поверхностного строения таких материалов. Обнаружены положительные каталитические эффекты синтезированных функциональных материалов в процессах анодного окисления воды по сравнению с исходным углеродным материалом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

¹Полыгалов С.Э., ²Маклашова Е.Д., ¹Маковская О.Ю.

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Екатеринбург, Россия

²Уральский государственный колледж им. И.И. Ползунова, Екатеринбург, Россия
tita.ttt@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-066

При получении аффинированного серебра путем электролитического рафинирования возникает проблема очистки азотнокислого электролита. К электролитам предъявляют высокие требования по наличию примесей, в частности, палладия, поскольку ионы палладия способны восстанавливаться на катоде, загрязняя получаемое серебро.

Ионный обмен используется в технологии производства благородных металлов достаточно давно благодаря ряду преимуществ, таких как низкая стоимость эксплуатации, низкое энергопотребление, длительный срок службы ионитов и возможность их регенерации, селективность, высокая эффективность и простое аппаратное оформление процесса.

Известно, что в нитратных растворах палладий образует комплексы с зарядом от +2 до -2: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO}_3]^+$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3\text{OH}]^0$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ и др. В слабых кислотах палладий преимущественно находится в катионной форме. При увеличении концентрации азотной кислоты происходит трансформация комплексных ионов от $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ до $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ [1].

Изучена сорбция ионов палладия на анионитах Puromet MTS 9850 FB, Lewatit K6362, Lewatit MonoPlus MP 800 и Purolite A111 в NO_3^- -форме. В работе использовали азотнокислый раствор следующего состава: Cu 4,0 г/дм³, Ag 326 г/дм³, Pd 69 мг/дм³. Сорбцию проводили в статических условиях при постоянном перемешивании и температуре 25 °С, время контакта 24 часа. Концентрацию Pd, Ag, Cu в растворе после сорбции определяли методом ААС.

Установлено, что наибольшую емкость по палладию (41,8 мг/г) имеет ионит Puromet MTS9850, содержащий полиаминные группировки. Коэффициенты разделения Pd:Ag и Pd:Cu, рассчитанные для Puromet MTS9850, составили 7,04 и 1094, соответственно. На стадии десорбции из данного ионита удалось извлечь в элюат 99,8 % палладия.

[1] E. C. Frias, H. Pitsch, J. Ly, C. Poitrenaud, Palladium complexes in concentrated nitrate and acid solutions, Talanta. 42 11 (1995) 1675-1683.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ С ДИБОРИДАМИ ГАФНИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Лозанов В.В., Уткин А.В., Бакланова Н.И.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
lozanov.25@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-067

Тройные иридийсодержащие бориды в последнее время рассматриваются как перспективные функциональные компоненты для различных приложений в качестве, сверхпроводников, катализаторов и даже высокотемпературных материалов, стойких к окислению [1–3]. Существуют различные способы получения тройных иридийсодержащих боридов, основными из которых является спекание элементов с длительной выдержкой при 1100 – 1200 °С, а также сплавление с использованием электрической дуги [1, 2]. В то же время, существуют сведения о взаимодействии иридия с тугоплавкими диборидами переходных металлов, такими как HfB_2 и TaB_2 [3, 4]. Однако, механизмы взаимодействия диборидов гафния и тантала с иридием остаются малоизученными. Цель настоящей работы заключалась в изучении фазообразования в системах $\text{HfB}_2\text{-Ir}$ и $\text{TaB}_2\text{-Ir}$ с различным соотношением компонентов, определении фазового и элементного состава продуктов, а также исследовании микротвёрдости и коэффициентов термического расширения формирующихся тройных фаз.

Взаимодействие диборидов переходных металлов с иридием регистрируется уже при такой низкой температуре, как 1000 °С. В системе $\text{HfB}_2\text{-Ir}$ химическая реакция протекает с образованием боридов иридия $\text{IrV}_{0.9}$ и $\text{IrV}_{1.1}$, а также твёрдого раствора вида $\text{HfIr}_3\text{V}_{0.45}$. При повышении температуры до 1300 °С и выше появляются рефлексы известных тройных соединений вида HfIr_3V_4 , $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{V}_2$, а также два других сложных борида, состав которых впервые идентифицирован. В системе $\text{TaB}_2\text{-Ir}$ химическое взаимодействие начинается схожим образом с образованием боридов иридия и TaIr_3 . При повышении температуры до 1300 °С появляются рефлексы новой тройной фазы TaIr_2V_2 . Впервые комплексом методов, включая использование монокристалльного РСА и времяпролётной нейтронографии, были уточнены кристаллические структуры тройных фаз $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{V}_2$ и TaIr_2V_2 . В ходе работы была впервые изучена микротвёрдость всех тройных боридных фаз. Средние значения микротвёрдости по Виккерсу варьировались в диапазоне от 15 до 24 ГПа, что свидетельствует о значительной твёрдости тройных боридов. Впервые измерены оэффициенты термического расширения фаз HfIr_3V_4 , $\text{Hf}_2\text{Ir}_5\text{V}_2$ и TaIr_2V_2 , которые оказались сравнимы с таковым для металлического иридия.

Авторы выражают благодарность А.Т. Титову, Т.А. Гавриловой, Г.А. Летыгину, Г.В. Романенко, А.И. Бескровному, А.В. Ухиной. Работа поддержана грантом РФФ № 18-19-00075.

[1] K. Górnicka, X. Gui, B. Wiendlocha, L.T. Nguyen, W. Xie, R.J. Cava, T. Klimczuk. NbIr_2B_2 and TaIr_2B_2 – New Low Symmetry Noncentrosymmetric Superconductors with Strong Spin–Orbit Coupling/ *Adv. Funct. Mater.*, 2021, V. 31, 2007960.

[2] A.M. Barrios Jiménez, U. Burkhardt, R. Cardoso-Gil, K. Höfer, S.G. Altendorf, R. Schlögl, Y. Grin, I. Antonyshyn. $\text{Hf}_2\text{B}_2\text{Ir}_5$: A Self-Optimizing Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction/ *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, V. 3, P. 11042 – 11052.

[3] N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, A.T. Titov. The first evidence of the high oxidation resistance of the novel ternary tantalum-iridium-boron phase/ *Corr. Sci.*, 2019, V. 160, 108178.

[4] V.V. Lozanov, A.V. Utkin, T.A. Gavrilova, A.T. Titov, A.I. Beskrovny, G.A. Letyagin, G.V. Romanenko, N.I. Baklanova. New hard ternary Hf-Ir-B borides formed by reaction hafnium diboride with iridium/ *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, V. 105, P. 2323-2333.

КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОМЫШЬЯКОВИСТЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Тер-Оганесянц А.К., Нетрусов А.О., Мильман Б.М., Васильев Р.Е.

АО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия

Ter_Oganesyanc@polymetal.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-068

Сульфидные медные концентраты в основном перерабатываются с помощью пирометаллургических технологий, включающих в себя обжиг, плавку и конвертирования [1]. Вовлечение в переработку медных руд с повышенным содержанием мышьяка требует использования дорогостоящих систем пыле- и газоочистки, что значительно удорожает себестоимость. Гидрометаллургические методы переработки подобного сырья позволяют избежать перехода мышьяка в газовую фазу и имеют высокие показатели извлечения ценных компонентов.

В АО «Полиметалл Инжиниринг» разработана технология гидрометаллургической переработки сульфидных медных концентратов. Концентраты подвергают высокотемпературному автоклавному окислительному выщелачиванию при температуре 200–240 °С и парциальном давлении кислорода 0,6–0,9 МПа. Раствор автоклавирования направляют на жидкостную экстракцию и последующее электроосаждение катодной меди. Рафинат после экстракции направляют на нейтрализацию известняком, а затем раствор возвращают в оборот. Кек автоклавирования направляют на цианидное выщелачивание золота и серебра. Благородные металлы извлекают из растворов цианидного выщелачивания цементацией на цинке – процесс Merrill-Crowe.

Данная технология была протестирована на 4 медных концентратах из Южной Америки. Концентраты имели следующий состав, %: 20–29 Cu, 15–20 Fe, 29–35 S, 1,2–7,0 As; г/т: 160–510 Ag, 0,5–2,8 Au. Извлечение меди в раствор автоклавирования составило 95–99 %, при этом благородные металлы полностью концентрируются в нерастворимом остатке. Извлечение золота и серебра в цианидный раствор составляет до 97 %, после чего полностью извлекаются цементацией на цинке. В процессе переработки мышьяк полностью концентрируется в кеках цианидного выщелачивания и осадках после нейтрализации рафината.

[1] Марченко Н. В. *Металлургия тяжелых цветных металлов* / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. — Красноярск: ИПК СФУ, 2009. — 394 с.

НОВЫЕ ЗЕЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

¹Моходоева О.Б., ¹Шкинев В.М., ^{1,2}Марютина Т.А.

¹ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

²ООО «ЦИИН», Москва, Россия

olga.mokhodoeva@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-069

Производство драгоценных металлов представляет значимую область научно-технического, экономического развития современного общества. В силу ограниченных природных запасов этих редких элементов и одновременно растущего спроса на них в интенсивно развиваемых областях электроники, промышленности, медицины назрела острая необходимость в поиске эффективных технологий переработки платинометалльного первичного и вторичного сырья. Вектор современного развития технологических процессов направлен на поиск инструментов, отвечающих принципам зеленой химии.

Методы жидкостной экстракции обеспечивают высокие коэффициенты разделения, производительность, возможность работы с растворами со сложным матричным составом. Ограниченное применение экстракционных методов в технологии связано, в том числе, с необходимостью использования пожароопасных и токсичных органических растворителей, таких как толуол, дихлорметан, керосин, синтин, хлороформ и др., или технически сложного оборудования, требующего высоких значений давления и температур. Кроме того, экстракционные системы, как правило, содержат дорогостоящие органические реагенты.

В данной работе предложены экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров и принципиально новые технологические решения по выделению индивидуальных платиновых металлов с реализацией различных вариантов организации процессов разделения. Фазообразующие компоненты предлагаемых систем неопасны, биосовместимы, коммерчески доступны, при этом их стоимость сравнительно невысока. Получаемые отходы в виде отработанных экстрагентов легко перерабатываются биологическими и другими современными методами.

[1] Патент на изобретение № 2736477С1 «Способ выделения благородных металлов из многокомпонентных растворов» Шкинев В.М., Моходоева О.Б., Марютина Т.А. Оpubл. 17.11.2020 г.

[2] Mokhodoeva O., Rudik I., Shkinev V., Maryutina T. // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1657. 462581. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462581.

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ Au (III), Pd (II), Pt (IV) НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНАХ

¹Стрельцова Х.И., ¹Холмогорова А.С., ¹Ефременко Ю.А., ¹Неудачина Л.К.,
²Осипова В.А., ²Пузырев И.С.

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия
streltsova.khristina@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-070

В настоящей работе предложен сорбционный способ извлечения Au (III), Pd (II) и Pt (IV) из солянокислых растворов и их разделение на стадии элюирования. В качестве сорбентов использованы полисилсесквиоксаны, модифицированные 3-аминопропильными (АППС) и дитиооксамидными (ДТОАПС) функциональными группами.

При изучении сорбции в статических условиях установлено, что оба сорбента извлекают Au (III), Pd (II) и Pt (IV) при pH = 3 из солянокислых растворов на фоне сопутствующих s-, p- и d-элементов, а при pH = 0 ДТОАПС пригоден для селективного выделения Pd (II). Результаты проведения сорбции в динамическом режиме подтвердили, что при pH = 3 происходит количественное извлечение ионов благородных металлов (БМ); при pH = 0 происходит частичное отделение Pd (II) от Au (III), Pt (IV) и других компонентов раствора на ДТОАПС. Наилучшее разделение БМ происходит на стадии десорбции: при пропускании через сорбент 3 % H₂SO₄ с тиомочевинной преимущественно элюируются ионы золота, а при последующем пропускании 1 М HCl раствора тиомочевинны – ионы палладия.

Разработанный нами способ выделения БМ апробирован на системах, моделирующих составы анодного шлама электролитического рафинирования меди (таблица 1), производственных растворов Щелковского завода вторичных драгоценных металлов и отработанных катализаторов.

Таблица 1. Результаты сорбционного выделения ионов металлов из анодного шлама электролитического рафинирования меди

Элемент	m_0 , мг	3 % H ₂ SO ₄ , тиомочевина		1 М HCl, тиомочевина	
		$m_{дес}$, мг	R , %	$m_{дес}$, мг	R , %
Au	0,1940	0,0729	37,58	0,0296	15,26
Pt	0,4290	0,0081	1,89	0,0519	12,10
Pd	1,068	0,0563	5,27	1,066	99,82

Примечание: m_0 – масса вещества в сорбционном растворе; $m_{дес}$ – масса вещества в элюате;
 R – степень извлечения вещества в элюат из сорбционного раствора.

СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А.

Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-071

Комплексообразующие сорбенты можно рассматривать как гелеобразные дисперсные системы. В качестве дисперсной среды служит низкомолекулярный растворитель, обычно вода. Важным отличием поликомплексонов от гелей других типов является наличие комплексообразующих групп. Большинство промышленных слабоосновных анионитов проявляют склонность к комплексообразованию благодаря наличию в атомах азота ионогенной группы. Серосодержащие полимеры с тиольными и тионными группами также относятся к ряду селективных ионитов. Эти иониты могут быть использованы для извлечения металлов, образующих трудно растворимые в воде сульфиды. Даванков и Лауфер путем поликонденсации тиомочевины с формальдегидом и другими соединениями синтезировали комплексообразующие сорбенты с высокой селективностью к благородным металлам. Они были использованы для извлечения золота, платины и серебра из производственных растворов.

Сорбционная емкость по Pd (II) определена статическим методом при постоянном значении объема раствора ($V = 15$ мл) и количестве сорбента (50 мг). Необходимое количество Pd (II) берется в виде водного раствора PdCl₂ марки "ч.д.а." и после выдерживания раствора в течение суток в присутствии сорбента определяется равновесное значение pH и концентрация ионов Pd (II). Количество сорбированного Pd (II) определено по уменьшению его концентрации в растворе, т.е. по разнице $C_{Pd}^0 - [Pd^{2+}]$. Концентрация Pd (II) в растворе определена фотометрическим методом на фотоколориметре КФК-2 с помощью ксиленолового оранжевого. Для сохранения ионной силы и pH раствора использовались NaCl (ч.д.а.) и буферный раствор уксусной кислоты с NH₄OH, соответственно. pH буферного раствора контролировался потенциометрическим методом при помощи стеклянных и серебряных электродов.

В результате, при значениях pH в интервале 6–7 сорбция Pd (II) достигает максимальных значений. Предполагается, что устойчивость комплекса в этом интервале высока, т.к. при $pH < 6$ сорбент оказывается в протонированном состоянии. При значениях $pH > 7$ способность сорбента с Pd (II) образовывать комплекс заметно уменьшается. А также, увеличение концентрации Pd (II) до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л не оказывает заметного влияния на сорбционную емкость.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ОСМИЯ И ПАЛЛАДИЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕМ СОРБЕНТОМ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А.

Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан

sh_kasimov@rambler.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-072

Во всем мире проводятся исследования, направленные по иммобилизации азот, фосфор и серосодержащих лигандов на органической полимерной и минеральной матрице при получении селективных, эффективных комплексообразующих сорбентов. В связи с этим, особое внимание уделяется на получение новых хелатообразующих сорбентов на основе иммобилизации лигандов, использование их для отделения благородных металлов из растворов комплексообразующими сорбционными методами.

В данной работе приводятся результаты сорбционного концентрирования осмия и палладия с помощью комплексообразующего сорбента, синтезированного ковалентно иммобилизацией О,О-ди-(2-амноэтил)-дитиофосфорной кислоты на полиэфирной матрице. Этот комплексит используется в гидрометаллургии молибдена и рения. При изучении степени сорбции осмия и палладия нами применён их радионуклиды осмий-193 и палладий-109. Степень сорбции изучена в статических условиях в зависимости от концентрации азотной, соляной и серной кислот. Для анализа брали 300 мг комплексообразующего сорбента и $4 \cdot 10^{-6}$ г/мл растворов осмия и палладия. Степень сорбции осмия определяли по отношению активностей осмия и палладия до и после сорбции.

Опыты проводили в пробирке с притёртыми пробками, куда вносили раствор, содержащий металлов и 0,001+3 М HNO_3 , H_2SO_4 и HCl . Раствор перемешивали и измеряли активность. Затем добавляли сорбент и контактировали на мешалке до наступления равновесия, после чего металлов отделяли от ионообменного сорбента из соляно-, азотно- и сернокислых растворов и подавали на измерение.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в динамических условиях степень сорбции осмия и палладия, как и в статических, в искусственно приготовленном растворе намного больше, чем в технологических растворах.

Таким образом, исследована возможность концентрирования осмия и палладия сорбцией его на комплексообразующим сорбенте, широко используемого в гидрометаллургии молибдена и рения, с которыми часто встречается осмий и палладий.

На основании изложенного выше метода анализа искусственной смеси нами разработана методика определения содержания осмия и палладия в промпродуктах.

Устные доклады

Секция 4

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТОМЕДНЫХ СПЛАВОВ

Волков А. Ю., Антонова О.В., Ливинец А.А., Подгорбунская П.О.,
Волкова Е.Г., Новикова О.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
volkov@imp.uran.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-073

Скользящие электрические контакты из атомно-упорядоченных золотомедных сплавов применяются в технике для передачи слабых электрических сигналов в оборудовании, работающем в агрессивных или коррозионных средах, а также в ответственных узлах и приборах управления. Как правило, для этого используется хорошо освоенный промышленностью эквивалентный сплав Cu-50 ат.%Au (техническое название ЗлМ-75). В последнее время возникла необходимость обеспечения устойчивой работы приборов при повышенных перегрузках. Для решения этой задачи было решено взять сплав с повышенным содержанием золота: Cu-56Au (или: ЗлМ-80). Однако, оказалось, что кинетика фазового превращения беспорядок→порядок в нем до конца не выяснена, температурные интервалы превращений не ясны, термическая устойчивость атомно-упорядоченных фаз (CuAuI и CuAuII) не изучена. Поэтому цель данной работы состояла в выяснении кинетики атомного упорядочения сплава ЗлМ-80 и ее сравнении с аналогичными процессами в сплаве ЗлМ-75, а также в разработке способов формирования высокопрочного состояния с пониженным электрическим сопротивлением в этих сплавах.

Исследованием [1] установлена очень низкая скорость атомного упорядочения в сплаве ЗлМ-80: отжига в течение 1 месяца при температуре 250°C недостаточно для формирования в этом сплаве L1₀-сверхструктуры с высокой степенью атомного дальнего порядка (напомним, что сплав ЗлМ-75 полностью упорядочивается при этой температуре приблизительно за 2 часа). Более того, в сплаве ЗлМ-80 обнаружена исключительно высокая термическая стабильность орторомбической упорядоченной фазы CuAuII. В соответствии с фазовой диаграммой, область существования этой фазы в сплаве ЗлМ-80 лежит в пределах от 300 до 350°C. Однако, эта фаза сохраняется в сплаве даже после выдержки при температуре 250°C в течение 3-х суток; каких-либо следов фазы CuAuI при этом не обнаруживается.

Для упрочнения сплавов предлагается использовать большое количество различных границ, которые формируются в сплавах в процессе атомного упорядочения: зеренные границы, *c*-доменные, антифазные границы термического происхождения, а также длиннопериодические антифазные доменные границы в CuAuII-сверхструктуре. Разработан способ формирования в сплаве ЗлМ-80 двухфазной упорядоченной (CuAuI+CuAuII) структуры. Предел текучести сплава с такой структурой превышает 1 ГПа, удельное электросопротивление при этом составляет $\rho = 8.5 \times 10^{-8}$ Ом м.

Результаты исследования могут быть использованы на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №21-13-00135).

[1] Volkov A. Yu et al., J. Alloys and Compounds, 891, p.161938 (2022).

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Al_2Au

Волкова Е.Г., Волков А.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
volkova@imp.uran.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-074

Пурпурный сплав на основе интерметаллида Al_2Au хорошо известен и используется в ювелирной промышленности. Существует множество патентов по изготовлению ювелирных сплавов. Сам интерметаллид Al_2Au твердый и хрупкий, поэтому в сплав добавляются пластифицирующие добавки Si, Mg, Ca, Zn, Mn, Ag, Ni, Cu, Sn и др. Создается двухфазная структура, где интерметаллид Al_2Au находится в прослойках пластичной составляющей, при этом сохраняется пурпурный цвет изделия. Сложность изготовления данного интерметаллида в том, что температура плавления 1100-1200 °С и узкий концентрационный интервал. Всегда представляют интерес альтернативные методы и подходы получения новых материалов. Ранее мы в своих работах рассказывали что получили порошок интерметаллида Al_2Au методом размола в шаровых мельницах [1-3]. Известно, что введение третьего компонента, например, меди может решить проблему повышения пластических свойств хрупкого интерметаллида. Одновременно медь повысит электрические свойства интерметаллида, который является очень плохим проводником. Примесь железа, появляющаяся в интерметаллидном порошке в ходе размола, может играть такую же положительную роль, как и медь. Методом механосинтеза в шаровых мельницах получен интерметаллид Al_2Au в который добавлено 4 wt.% Cu. Для синтеза использовался нанопорошок Al_2Au (размер частиц 25 нм) и порошок меди (размер частиц 35 мкм). Методами XRD, ТЕМ и SEM проведено исследование особенностей структуры полученного порошка. Из полученного порошка были спрессованы таблетки. Рентгенографическое исследование компактов показало преимущественное наличие в нем интерметаллида Al_2Au , а также небольшого количества алюминия и меди. Выяснено, что после 4 ч помола основная часть меди равномерно распределена в виде наночастиц в объеме порошка Al_2Au . Размер кристаллитов синтезированного порошка составляет 20.4 нм. Небольшая часть атомов меди образовала с интерметаллидом твердый раствор, что привело к уменьшению параметра кристаллической решетки Al_2Au -фазы [4]. Порошок интерметаллида Al_2Au + Cu использован для выплавки объемного образца. Показано, что в результате выплавки возможно получение цельного образца.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Давление» 122021000032-5, «Структура» 122021000033-2.

- [1] Волков А.Ю., Уймин М.А., Мысик А.А., Новожинов В.И., Волкова Е.Г., Щеголева Н.Н., Князев Ю.В., Козлов К.А. Неорганические материалы 47, с. 528-534 (2011).
[2] Волкова Е.Г., Волков А.Ю., Антонов Б.Д., Физика металлов и металловедение 119 с. 693-702 (2018).
[3] Volkova E.G., Knyazev Yu.V., Kozlov K.A., Antonov B.D., Volkov A.Yu, Journal of Alloys and Compounds 811, 151989 (2019).
[4] Volkova E.G., Kozlov K.A., Antonov B.D., Murzakaev A.M., Zavalishin V.A., Livinets A.A., Volkov A.Yu. Journal of Alloys and Compounds 900, 163429 (2022).

ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА ПЛАТИНЫ НА СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/ZSM-23-Al₂O₃

Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Лисицын А.С., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
bts@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-075

Каталитическая технология изодепарафинизации направлена на улучшение низкотемпературных свойств топлив за счёт снижения содержания n-алканов. Высокий спрос на низкозастывающие сорта топлив обуславливает значительный интерес в области разработки конкурентоспособных отечественных бифункциональных катализаторов. Поскольку поведение бифункциональных катализаторов зависит от близости расположения и соотношения между кислотными (K) и металлическими (Me) центрами, варьирование источника платины оказывает влияние на ее дисперсность и распределение на поверхности носителя, что позволяет регулировать каталитические свойства.

В данной работе в качестве предшественника платины использовали водные растворы гексахлороплатиновой кислоты, а также хлорида и нитрата тетрааминплатины, которые наносили на композитный носитель (ZSM-23/Al₂O₃=70/30). Для определения соотношения между K и Me центрами образцы катализаторов исследовали методами хемосорбции и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Методы просвечивающей электронной микроскопии и температурно-программируемого восстановления использовали для оценки преимущественной локализации платины. Превращение n-декана было выбрано в качестве модельной реакции.

Разный заряд Pt-содержащих комплексных ионов является причиной их взаимодействия с разными поверхностными группами ZSM-23-Al₂O₃ носителя. Использование катионного комплекса ведет к формированию высокодисперсных Pt частиц в непосредственной близости от K центров цеолита ZSM-23. Вопреки существующей концепции “the closer the better” [1] данная композиция не обеспечивает получение идеального бифункционального катализатора, а ведет к снижению селективности за счет увеличения вклада реакций крекинга. В то время как использование анионного комплекса позволяет получить более селективные катализаторы, несмотря на преимущественную локализацию Pt частиц на оксиде алюминия.

Работа проводилась в рамках бюджетного проекта Министерства образования и науки Российской Федерации АААА-А21-121011890074-4 для Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

[1] N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, M. Guisnet, J. Catal., 307 (2013) 122–131.

МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РОДИЯ КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ

Кибис Л.С., Кротова А.И., Федорова Е.А., Кардаш Т.Ю., Стонкус О.А.,
Свинцицкий Д.А., Славинская Е.М., Боронин А.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
kibis@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-076

Несмотря на свою высокую стоимость, родий по-прежнему является одним из важнейших компонентов катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей. Для повышения эффективности, стабильности и снижения стоимости существующих каталитических систем на основе родия, необходим комплексный подход, включающий, в первую очередь, фундаментальные исследования природы активных центров катализаторов с привлечением модельных каталитических систем. В данной работе были рассмотрены модельные системы на основе Rh-CeO₂. Комплексом физико-химических методов исследования, включая методы, примененные в режимах *in situ/operando*, было проведено изучение природы активных центров родий-содержащих катализаторов в реакциях низкотемпературного окисления CO и восстановления NO.

Катализаторы Rh-CeO₂ были приготовлены методом соосаждения нитратов родия (3+) и церия (3+) с последующим прокаливанием на воздухе при 450-1000°C. Исследования структурными и спектральными методами (РФА, ПЭМ, EXAFS, РФЭС, ИКС) показало, что изменение температуры прокаливания образцов, а также применение предварительных восстановительных обработок, позволяет варьировать зарядовое состояние родия и размер частиц активного компонента в широком интервале, начиная от одиночных ионов родия на поверхности и в объеме частиц CeO₂, до металлических или окисленных наночастиц родия.

Результаты исследования показали, что наилучшие каталитические характеристики в реакциях окисления CO, а также восстановления NO монооксидом углерода, демонстрируют катализаторы Rh-CeO₂, содержащие высокодисперсные формы родия как в виде ионов Rh³⁺, так и в форме восстановленных кластеров Rh^{δ+}. Окислительно-восстановительные переходы между данными формами родия протекают с высокой скоростью, определяя, тем самым, активное состояние катализатора при низких температурах.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ОСМИЯ: СВОЙСТВА И ИХ ПОТЕНЦИАЛ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСПЛАВОВ

Асанова Т.И., Зверева В.Н., Коренев С.В., Асанов И.П.

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

DOI: 10.26902/Chern-2022-077

Изоформные двойные комплексные соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и твердый раствор солей $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_{0.5}[\text{OsCl}_6]_{0.5}$ исследованы совокупностью физико-химических методов (*in situ* с временным разрешением XAFS, рентгеновской дифракцией (РД) и *in situ* рентгенофотоэлектронной спектроскопией (РФЭС)) в процессе их термического разложения в различных атмосферах с целью изучения потенциала этих солей в качестве соединений-прекурсоров для получения биметаллических наночастиц. Для проведения сравнительного анализа процессов термического разложения и получения более полной картины формирования металлических наночастиц, также проведено аналогичное исследование для $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$.

Благодаря временному разрешению XAFS и РД было установлено, что механизм термического разложения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ является четырех- и пятиступенчатым, соответственно, вместо описанного ранее трехступенчатого. Механизм термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_{0.5}[\text{OsCl}_6]_{0.5}$ в инертной и восстановительной атмосферах является двухступенчатым.

Показано, что природа соединения-предшественника определяет степень сплавления и атомное упорядочение в биметаллических наночастицах. Морфология биметаллических наночастиц в основном определяется атмосферой разложения, которая влияет на формирование различных промежуточных продуктов.

Вне зависимости от прекурсора полученные биметаллические сплавы имеют схожую электронную структуру Os и Pd/Pt в биметаллических частицах. При сплавлении уровни Os $5d_{5/2,3/2}$ и Pt $5d_{5/2,3/2}$ обеднены в наночастицах Pt-Os по сравнению с дисперсными *hcp*-Os, *fcc*-Pt и Pt фольгой.

Спин-орбитальный эффект на Os был обнаружен как для сплавов Pd-Os, Pt-Os, так и для соединений-прекурсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-22-00683.

ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ИРИДИЯ С БОРИДОМ ДИВОЛЬФРАМА

¹Баннх Д.А., ²Гаврилова Т.А., ¹Лозанов В.В., ¹Бакланова Н.И.

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия

bannykh@solid.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-078

Интерес к изучению тройных систем, состоящих из переходных тугоплавких металлов и металлов платиновой группы, значительно вырос в последнее время. Тройные боридные системы на основе вольфрама и иридия представляют особый интерес как материалы для защиты от окисления в агрессивных газовых средах при температуре 2000°C и выше. Интерес к таким системам обусловлен высокими температурам плавления иридия, иридида и боридов вольфрама и низкой скорости рецессии иридия в кислороде при температуре выше 2000°C.

Для изучения физико-химических превращений в системе W–Ir–B были подготовлены смеси порошка иридия и W₂B в мольном соотношении металлов 1:1 и 3:1, которые были нагреты до заданной температуры в интервале 1000–1600 °C в инертной атмосфере.

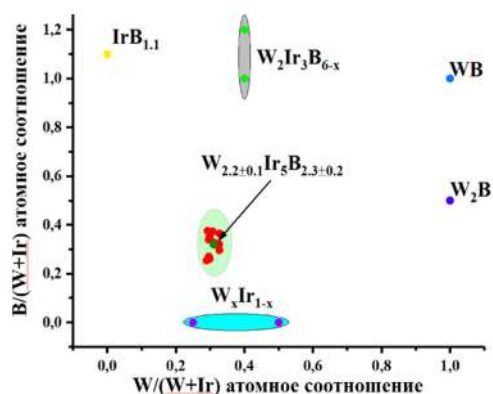


Рис. 1. Диаграмма составов боридов иридия и вольфрама в координатах $y = B/(W+Ir)$, $x = W/(W+Ir)$

С помощью РФА было установлено, что взаимодействие между Ir и W₂B становится заметным при 1100 °C, при этом обнаружены IrB_{1.1}, интерметаллид W_xIr_{1-x} ($x = 0,25$) и непрореагировавшие исходные фазы. С повышением температуры до 1200 °C и выше в продуктах обнаружены фазы W_xIr_{1-x} ($x = 0,33$), W₂Ir₃B_{6-x}, WB, IrB_{1.1}. Кроме того, в рентгенограммах присутствуют рефлексы, которые нельзя отнести к какой-либо известной фазе системы W-Ir-B. Данные СЭМ/ЭДС анализа подтверждают результаты РФА. Кроме того, элементный анализ позволил обнаружить двойной борид, предположительного состава W₂Ir₅B₂ (рис. 1).

Таким образом, установлено, что при повышенных температурах в системе W-Ir-B при взаимодействии W₂B с иридием наряду с боридом иридия IrB_{1.1} и интерметаллидом W_xIr_{1-x} образуются также WB и двойные бориды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-19-00075.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСПЛАВА Pt_{0.5}Os_{0.5}
В ХОДЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ (NH₄)₂[Pt_{0.5}Os_{0.5}Cl₆]:
МОРФОЛОГИЯ, ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА**

¹Зверева В.В., ¹Асанова Т.И., ¹Асанов И.П., ¹Задесенец А.В., ²Герасимов Е.Ю.,
¹Плюснин П.Е., ¹Максимовский Е.А., ¹Коренев С.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

zvereva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-079

В настоящее время бинарные системы Pt-Os в основном рассматриваются как катализаторы и электрокатализаторы, находят применение в топливных элементах. Однако механизм формирования и в особенности электронная структура этих наносистем все еще остаются малоизученными.

Наиболее подходящим методом синтеза для исследования механизма формирования биметаллических наночастиц является термическое разложение соединения-предшественника в восстановительной или инертной атмосфере, так как процесс должен быть наблюдаем во времени для исследования методами *in situ* с временным разрешением.

В настоящей работе в качестве соединения-предшественника для получения наночастиц Pt-Os использовали твердый раствор комплексных солей гексахлороплатината и гексахлороосмата аммония, (NH₄)₂[Pt_{0.5}Os_{0.5}Cl₆], его термическое разложение проводилось в восстановительной и инертной атмосферах. Процесс формирования наночастиц изучали методом *in situ* QXAFS (XAFS с временным разрешением) на краях поглощения Pt и Os. Конечный и промежуточные продукты дополнительно были охарактеризованы *ex situ* методами СЭМ, ПЭМ, РФЭС и РФА.

Установлено, что атмосфера разложения определяет морфологию наносплава Pt-Os и изменяет атомное упорядочение (степень сплавления), что влечет за собой также изменение электронной структуры. В атмосфере водорода наблюдалось образование нановолокон (Ø ~5-6 нм) с атомарным упорядочением Os_{core}&Pt-rich_{shell}; в атмосфере азота формировались тонкие нанопластины (~12 нм) с атомарной архитектурой Os-rich_{core}&Pt-rich_{shell}. Для наносплавов Pt-Os обнаружено обеднение состояний Os 5d_{5/2} и Pt 5d_{5/2,3/2}. Этот необычный результат указывает на то, что при сплавлении Pt и Os локально теряют d-заряд и приобретают s- и p-заряд. Существование смешанной проводимости в наносплаве Pt-Os может быть ответственно за проявление новых физических свойств этой бинарной системы.

Показано, что термическое разложение (NH₄)₂[Pt_{0.5}Os_{0.5}Cl₆] в инертной атмосфере позволяет получить однофазный наносплав ГЦК-Pt_{0.5}Os_{0.5}.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00683, <https://rscf.ru/project/22-22-00683>.

ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ СОЛЬВЕНТНЫХ ЗОЛОТЫХ И СЕРЕБРЯНЫХ ЧЕРНИЛ

Подлипская Т.Ю., Шапаренко Н.О., Демидова М.Г., Поповецкий П.С.,
Колодин А.Н., Булавченко А.И.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
bulavch@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-080

Разработка новых методов синтеза металлсодержащих сольвентных чернил актуально для принтерной 2 и 3D печати проводящих дорожек и формирования композитов наночастиц с гидрофобными полимерами. Популярным и широко используемым способом получения наночастиц в виде стабильных органозолей является мицеллярный (микроэмульсионный) синтез. Серьезным недостатком мицеллярного синтеза является ничтожная производительность, обусловленная чрезвычайно низкой солюбилизационной емкостью мицелл (обычно 1–5 об.%) по отношению к исходным реагентам. Известны немногочисленные попытки решить данную проблему, однако они базируются на выделении в процессе синтеза коагуляционного осадка наночастиц с его последующим редиспергированием в новой дисперсионной среде малого объема.

Нами предложен и обоснован эмульсионный синтез стабильных органозолей серебра и золота. В качестве стабилизаторов эмульсий служили популярные гидрофобные поверхностно-активные вещества (ПАВ): AOT, Tergitol NP-4, и Span 80. Установлено, что основными факторами, способствующими удачному синтезу, являются наличие в дисперсионной среде обратных мицелл малого размера и селективное взаимодействие ПАВ с катионом Ag^+ или комплексным анионом AuCl_4^- . Взаимодействие обеспечивает быстрый перенос ионов металла из эмульсионных капель микронного размера в нанометровые мицеллы. Далее мицеллы выполняют свою традиционную роль нанореакторов, ограничивая рост и стабилизируя наночастицу в процессе восстановления гидразином.

После разрушения эмульсии и отделения водной фазы золи подвергали дополнительному электрофоретическому концентрированию. Продемонстрирована возможность использования полученного концентрата в качестве сольвентных чернил для формирования проводящих пленок и композитов наночастиц с гидрофобными полимерами типа полистирола с сохранением наночастицами свойств плазмоники.

Проводящие пленки получали термолизом высушенного концентрата при 250–500 °С, или селективным лазерным спеканием. Толщина проводящих дорожек варьировалась в диапазоне 1,5±0,5 мкм, ширина около 70 мкм, удельная электропроводность составляла примерно 20% от электропроводности массивного серебра. Свободные пленки, отделенные от подложек, проявляют свойства “Янус-пленок”, так как обладают асимметрией смачивания: верхняя поверхность гидрофобна, нижняя, контактирующая с подложкой в процессе термолиза, является гидрофильной. Значения углов смачивания составили 98 и 59°, соответственно.

Полистирольные пленки получали смешиванием концентратов с растворами полистирола в хлороформе. Спектры плазмонного резонансного поглощения наночастиц в исходных органозолях после синтеза, растворах концентрата в хлороформе, сухих пленок на стекле и в полистирольных пленках были близки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00017) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ И ЖЕЛЕЗА

^{1,2}Попова А.С., ²Шаповалов С.С., ¹Огаркова Н.К., ¹Култышкина Е.К., ²Якушев И.А.

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

a.popova1701@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-081

Ранее была показана возможность синтеза гетерометаллических комплексов палладия(II) $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{FcCOO})_2]$ из ацетата палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$, которые могут использоваться для получения биметаллических наноразмерных материалов [1]. Однако полученные соединения обладают низкой растворимостью, поэтому их использование для гомогенного катализа затруднено. В данной работе предложен двухстадийный синтез растворимых биметаллических комплексов палладия $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{FcCOO})_2]$ (где L – 3,4-лутидин и др. изомеры).

Взаимодействие ацетата палладия с N-донорными лигандами в мягких условиях на первой стадии приводит к образованию мооядерных *транс*-комплексов $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOCMe})_2]$. Последующее вытеснение ацетат-анионов ферроценкарбоновой кислотой FcCOOH на второй стадии позволяет получить хорошо растворимые гетерометаллические комплексы палладия и железа (Рис. 1).

Показана возможность использования таких соединений в реакции гомогенного окисления дифенилацетилена. В случае мооядерных комплексов конверсия исходного реагента достигает 75 %, а в качестве основного продукта происходит образование 1,2-дифенил-дикетона. Однако присутствие остатка ферроценкарбоновой кислоты в структуре комплекса приводит к образованию не кетона, а 5,10-дифенилдибензопенталена.

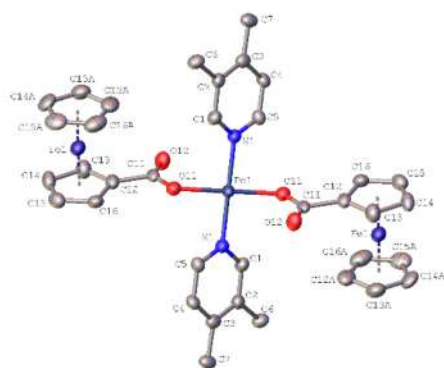


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Pd}(3,4\text{-lut})_2(\text{FcCOO})_2]$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

[1] И.А. Якушев, М.А. Дюжева, И.А. Стеблецова и др. Координационная Химия, 2022, 48 (3), с. 157.

МОРФОЛОГИЯ, МИКРОСТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ Pt–Pd–Rh–Ru СЕТОК ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ NH₃ ВОЗДУХОМ

Саланов А.Н., Серкова А.Н., Исупова Л.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

salanov@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-082

Высокотемпературное окисление NH₃ воздухом до оксида NO на платиноидных сетках применяется в промышленном производстве азотной кислоты, используемой для получения минеральных удобрений [1, 2]. В настоящее время повышенное внимание уделяется исследованию коррозии каталитических сеток, используемых в окислении NH₃. В данной работе, методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы морфология, микроструктура и химический состав новой промышленной платиноидной сетки с составом Pt (81 мас. %), Pd (15 мас. %), Rh (3.5 мас. %) и Ru (0.5 мас. %), а также тыльной и фронтальной сторон такой сетки после окисления NH₃ воздухом при $T = 1133$ К и давления 3.6 бар в течение 50 ч. На этих сетках были обнаружены различные коррозионные слои, характеризующиеся величинами удельной поверхности 26, 52 и 260 см²г⁻¹. Для всех сеток величины параметра ГЦК ячейки (a) и размера области когерентного рассеивания (D) имеют близкие значения равные 3.903, 3.900, 3.902 Å и 51, 74, 39 нм, соответственно. Полученные величины a и D свидетельствуют об отсутствии как растворения зарегистрированных атомов С, О и N в решетке сплава с образованием растворов внедрения так и заметного слияния субзерен в ходе каталитической коррозии, инициированной реакцией окисления NH₃. Высоко экзотермическая реакция окисления NH₃ приводит к образованию центров коррозии типа “hotspots” на ямках травления, формирующих температурные градиенты как на поверхности, так и в слое агломератов. Образование таких градиентов приводит к массопереносу металлов с “горячих” на “холодные” участки катализатора, как в ходе поверхностной диффузии атомов металлов, так и испарения, и конденсации летучих оксидов типа PtO₂ и др., приводящих к глубокой коррозии поверхности с формированием шероховатого слоя из “cauliflowers”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pd-Cr-Mo – ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

^{1,2}Серебренникова П.С., ²Храненко С.П., ²Задесенец А.В., ^{1,2}Громилов С.А.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

polina.buneeva2015@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-083

Перспективным способом получения сплавов тугоплавких металлов в лабораторных условиях является термолиз комплексных солей (КС). В их структурах атомы металлов перемешаны на наноуровне, что позволяет получать твердые растворы металлов при температурах, значительно ниже температур плавления их отдельных компонент, в том числе в лабораторных условиях. Возможность проведения термолиза продуктов сокристаллизации КС открывает перспективы для получения многокомпонентных металлических систем, в том числе высокоэнтропийных. При этом чтобы делать правильный вывод о получении той или иной фазы в ходе термического разложения необходимо иметь фундаментальное представление о структуре КС-предшественника. В данной работе предпринята попытка получения малоизученных тройных сплавов системы Pd-Cr-Mo термолизом продуктов совместной кристаллизации $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$. Продукты их термолиза изучены в [1-2]. Сплавы Pd-Cr и Pd-Mo находят многочисленные применения (катализаторы в процессах окисления H_2 и CO , синтеза углеродных нанотрубок и т.д.).

Комплексное рентгенографическое исследование монокристаллов продуктов совместной кристаллизации ПСК $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ показало, что все они являются изоструктурными (пр.гр. $I4_1/amd$) и представляют собой твердый раствор $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$. Для более точного определения состава кристаллов была построена зависимость $V(x)$. При уточнении параметров элементарной ячейки использована разработанная нами методика [3], в которой используется введение поправок на эталон и разделение дублета $K\alpha_1/K\alpha_2$. Показано, что погрешность определения x не превышает 1%. Термическое разложение двух охарактеризованных монокристаллов с соотношением Pd/Cr/Mo 50/39/11 (**5t**) и 50/46/4 (**6t**) проводили в атмосфере H_2 при температуре 1000°C (время выдерживания 8 часов). После остывания до комнатной температуры полученные продукты были исследованы рентгенографически в схеме Дебая-Шеррера. В случае **5t** обнаружены три кристаллические фазы: ГЦК на основе решетки Pd ($a = 3.892 \text{ \AA}$), ОЦК на основе решетки Mo ($a = 3.003 \text{ \AA}$) и Cr_2O_3 . В случае **6t** обнаружены две кристаллические фазы: ГЦК с $a = 3.892 \text{ \AA}$ и Cr_2O_3 , такой же фазовый состав характерен для продуктов термолиза поликристаллических образцов. Кристаллохимический анализ атомных объемов сплавов позволяет характеризовать полученную ГЦК-фазу как тройной сплав в системе Pd-Cr-Mo.

[1] E. Filatov, et. al. // *A European Journal*, 2020, 26(19), 4341-4349.

[2] A.I. Gubanov, et. al. // *Thermochimica Acta*, 2013, 566, 100-104.

[3] P.S. Serebrennikova, et. al. // *J. Struct. Chem.*, 2021, 62(5). 682-691.

АЭРОГЕЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd/MgO-Al₂O₃ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРГИДРОФЕНАЗИНА

¹Степаненко С.А., ²Шивцов Д.М., ¹Ильина Е.В., ¹Коскин А.П., ¹Бедило А.Ф.

¹Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

²Новосибирский государственный технический университет

stepanenko@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-084

Аэрогелями называют материалы, полученные из геля с удалением растворителя в сверхкритических условиях без значительного разрушения его структуры. Это позволяет синтезировать материалы с высокой удельной поверхностью, представляющие интерес в различных каталитических реакциях [1]. Палладий используют в качестве катализатора в реакциях дегидрирования жидких органических носителей водорода [2].

В данной работе были синтезированы аэрогели Al₂O₃, MgO и смешанные системы MgO-Al₂O₃ с высокими значениями удельной поверхности (до 600 м²/г) и исследованы комплексом физико-химических методов. После закрепления палладия на поверхности аэрогелей образуются наночастицы палладия размером 5-8 нм, равномерно распределённые по поверхности образца (рис. 1). Использование в качестве носителей аэрогельных смешанных систем MgO-Al₂O₃ для синтеза палладиевых катализаторов обеспечивает выход водорода в реакции дегидрирования пергидрофеназина выше 80%.

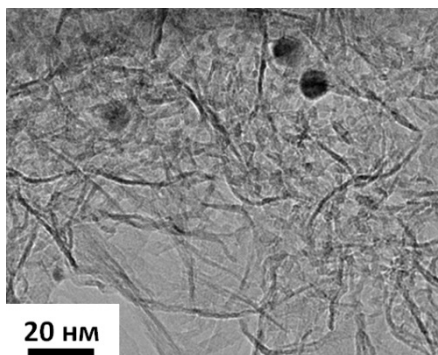


Рис. 1. Микроснимок образца аэрогельного катализатора 1% Pd/MgO-Al₂O₃

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

[1] Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Ilyina E.V. A Step Forward in the Preparation of V-Mg-O Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V.97. – P. 117.

[2] Li, J.; Tong, F.; Li, Y.; Liu, X.; Guo, Y.; Wang, Y., Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole over spinel supporting catalyst in a continuous flow fixed bed reactor // Fuel. – 2022. – V. 321. – 124034.

**СТРОЕНИЕ АКТИВНЫХ Pd-ЦЕНТРОВ
В НАНОГЕТЕРОФАЗНЫХ Pd/CeO₂-SnO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ
ОКИСЛЕНИЯ СО и СН₄**

¹Стонкус О.А., ²Задесенец А.В., ¹Славинская Е.М., ¹Стадниченко А.И.,
³Светличный В.А., ²Шубин Ю.В., ²Коренев С.В., ¹Боронин А.И.
¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
³Томский государственный университет, Томск, Россия
stonkus@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-085

Стабилизация благородных металлов в высокодисперсном состоянии на оксидных носителях позволяет эффективно использовать их в качестве активного компонента современных катализаторов многих промышленно важных реакций, включая реакции окисления СО и СН₄. Важным требованием к функционированию таких катализаторов является сохранение их каталитической активности в широком диапазоне температур – от отрицательных до 1000 °С и выше. В данной работе повышение термостабильности катализаторов и расширение диапазона их действия было достигнуто путем модифицирования активного компонента и носителя за счет введения олова в состав катализатора.

Катализаторы Pd/CeO₂-SnO₂ с варьруемым содержанием олова были приготовлены методом соосаждения и затем детально изучены комплексом структурных (РФА, ПЭМ), спектральных (РФЭС, СКР) и каталитических (ТПР-СО, ТПР-СО+О₂, ТПР-СН₄+О₂) методов. Показано, что при введении олова до соотношения Ce/Sn < 3/1 катализаторы обладают высокой термостабильностью после прокаливания до 1000 °С с сохранением низкотемпературной активности (Т < 100 °С) в окислении СО. Высокое содержание олова (Ce/Sn = 1/3) обеспечивает активность катализаторов в окислении метана. Полученные закономерности термической стабильности и активности катализаторов обсуждаются в рамках формирования наногетерофазной структуры и образования Pd-активных центров различного типа в зависимости от состава и температуры прокаливания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4) и Института неорганической химии СО РАН (проект #121031700315-2). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ В ДИФфуЗИОННЫХ ПАРАХ

Голосов М.А., Уткин А.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
golosov@solid.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-086

Высокая температура плавления (2446 °С), высокая окислительная устойчивость и чрезвычайно низкая проницаемость по кислороду делают иридий перспективным компонентом сверхвысокотемпературных материалов и покрытий, работающих при температурах выше 2000 °С. Так как неотъемлемым компонентом изделий и конструкций, работающих в таких условиях, является карбид кремния, важной задачей становится исследование механизма взаимодействия Ir и SiC [1]. К сожалению, сведения о системе Ir-SiC весьма малочисленны и противоречивы [2].

В ходе исследования системы Ir-SiC с помощью диффузионных пар в температурном диапазоне 1300 – 1400 °С при различном времени выдержки было установлено, что реакционный слой представлен следующей последовательностью слоев фаз: SiC / IrSi+C / IrSi (без C) / Ir₃Si₂ / эвтектид «Ir₃Si₂+Ir₃Si» / Ir₃Si / Ir. Установлено, что диффузия атомов иридия значительно быстрее диффузии атомов кремния, а зависимость размеров слоев фаз продуктов не подчиняется параболическому закону (кинетический контроль). Изучена эволюция морфологии реакционного слоя от времени выдержки и температуры. Показано, что IrSi+C слой имеет сложную микроструктуру, представленную периодическим чередованием полос, состоящих только из IrSi, и полос с хаотичным распределением зерен IrSi и углерода. Впервые получены значения КТР и микротвердости силицидов иридия, образующихся в реакции.

Полученные результаты могут быть использованы при создании высокотемпературных материалов, востребованных в ядерной энергетике, высокотемпературной электронике и авиакосмической промышленности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-19-00075.

1. Meetham G.W., Van de Voorde M.H. Materials for High Temperature Engineering Applications. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.
2. Golosov M.A. et al. Toward understanding the reaction between silicon carbide and iridium in a broad temperature range // J Am Ceram Soc. 2021. Vol. 104, № 12. P. 6653–6669.

ПРИМЕНЕНИЕ RU/C КАТАЛИЗАТОРОВ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ КОРЫ СОСНЫ

^{1,2}Ионин В.А., ^{1,2}Казаченко А.С., ^{1,2}Скрипников А.С., ¹Сычев В.В., ¹Белаш М.Ю.,
¹Веприкова Е.В., ^{1,2}Таран О.П.

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет

ionin.va@icct.krasn.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-087

Сосна по объему лесозаготовок регионов Сибири составляет около 70 % заготавливаемого древесного сырья [1, 2]. Анализ показателей баланса использования сырья показывает, что большое количество отходов предприятий ЛПК используются нерационально [1, 2], что обуславливает высокую актуальность развития методов безотходной переработки коры сосны, которая по своему составу является ценным источником для получения широкого ассортимента веществ с повышенной добавленной стоимостью.

В данной работе предложена схема комплексной экстракционно-каталитической переработки механически активированной коры сосны. Полученные результаты демонстрируют преимущества применения активирующих воздействий на кору сосны. Так, активация с использованием процесса взрывного автогидролиза, способствуют выделению максимального количества наиболее ценных экстрактивных веществ (смолистые вещества – 9,89 мас.%, дубильные вещества – 16,78 мас.%, пектиновые вещества – 6,68 мас.%).

При этом кора сосны, предварительно активированная в барабанной мельнице, в процессах восстановительно-каталитического фракционирования с применением Ru/C катализаторов обладала максимальной степенью превращения сырья (68,08 мас.%), что говорит о более полной ее переработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-43-240011. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

[1] I.V. Melman, Regional economy: theory and practice, V. 26, p. 6. (2008).

[2] Sobolev S.V., T.V.N., Success of modern natural science, V. 4, PP. 168-171. (2004).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ

^{1,2}Никифоров Я.А., ²Лозанов В.В., ²Бакланова Н.И.

¹Новосибирский государственный университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

y.nikiforov@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-088

Иридий и карбид циркония представляют интерес в качестве компонентов антиокислительных покрытий, предназначенных для работы выше 2000 °С. Иридий способен обеспечивать защиту от окисления за счет низкой скорости рецессии в кислороде, а карбид циркония – адгезию покрытия к углеродсодержащим материалам. Тем не менее, данных об этой системе на данный момент остается достаточно мало.

Целью данной работы является исследование реакции иридия с карбидом циркония при температурах выше 1000 °С.

Было проведено два ряда экспериментов: в порошках и в диффузионных парах. Смеси порошков Ir и ZrC в мольном соотношении 1:1 и 1:3 были выдержаны при заданной температуре в интервале 1000–1600 °С в течение 1 часа, после чего изучены методами качественного и количественного РФА. Обнаружено, что в данной системе протекает реакция с образованием интерметаллида ZrIr₃ и углерода начиная с 1100 °С, при этом ZrIr₃ представляет собой ряд твердых растворов. Для уточнения состава получающихся твердых растворов был проведен дополнительный эксперимент по горячему прессованию смеси порошков Ir и ZrC в соотношении 1:3 при 1600 °С в течение 4 часов. Полученный образец был проанализирован с помощью РФА и элементного анализа методом волновой дисперсионной спектроскопии. Сопоставление результатов этих двух методов позволило впервые уточнить параметр решетки стехиометрического ZrIr₃. Расчет состава твердых растворов, исходя из этого значения, показал, что во всех экспериментах большая часть интерметаллида имеет состав в области ZrIr_{3+x} (x = 0,2 – 0,5), т.е. является надстехиометричной по иридию.

Для экспериментов с диффузионными парами были взяты предварительно спеченный карбид циркония и пластинка металлического иридия. Диффузионные пары были выдержаны при 1600 °С в течение времени от 4 до 16 часов. Полученные образцы были исследованы методами СЭМ и волновой дисперсионной спектроскопии, что позволило описать наблюдаемую кинетику реакции и элементное распределение в слое продукта.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ №18-19-00075.

ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМПЛАНТАТОВ

¹Морозова Н.Б., ¹Доровских С.И., ¹Викулова Е.С., ¹Басова Т.В., ²Сергеевичев Д.С.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²ФГБУ «НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина» Минздрава России, Новосибирск, Россия
mor@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-089

Современными материалами имплантатов для ортопедической, реконструктивной и онкологической медицины являются металлические структуры (как правило, титан и его сплавы), а также материалы на основе углерода и полимеров. Для повышения эффективности и улучшения ряда характеристик современных биоматериалов в данной работе применен новый подход, заключающийся в модификации поверхности титансодержащих (Ti) имплантатов, а также имплантатов на основе углеродного композиционного материала (CCM) и полиэфиркетона, армированного углеродным волокном (CFR-PEEK), тонкими пленками металлов платиновой группы и наночастицами (НЧ) золота и серебра.

Пленочные структуры Ir, Pt и PtIr на поверхности биоматериалов получали методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) из летучих металлорганических соединений. Слой благородного металла толщиной 1 мкм обеспечивал четкое рентгеновское изображение рентгенопрозрачных CCM и CFR-PEEK, в отличие от Ti-содержащих образцов с аналогичным покрытием, где этот эффект не наблюдался из-за рентгеноконтрастности самого Ti.

Дополнительно на поверхности Ti, CCM и CFR-PEEK дисков, включая покрытые благородными металлами, методами MOCVD и физического осаждения из паровой фазы (PVD) были нанесены НЧ Au и Ag, определены состав и особенности микроструктуры, размеры НЧ и поверхностные концентрации.

Для полученных гетероструктур проведены i) биологические *in vitro* исследования *in vitro*, включая тесты на цитотоксичность (фибробласты L-929) и антибактериальные свойства (*P. aeruginosa*, *S. epidermidis*, *S. aureus*, *Str. pyogenes*, *Ent. Faecium*), ii) подкожная имплантация крысам (1 и 3 мес.) и гистологические исследования в сравнении с образцами без покрытий и наночастиц.

На Ti носителях, для пленочных гетероструктур, содержащих Ag, регистрировали активное ингибирование бактериального роста. Этот антибактериальный эффект может быть пролонгирован: за 1 мес. *in vivo* имплантации растворялось 70–80 % серебра, далее процесс замедлялся. Для всех видов покрытий/гетероструктур на Ti, несмотря на сравнимую толщину фиброзной капсулы (ФК), наблюдалось более быстрое завершение активной фазы инкапсуляции по сравнению с аналогами без покрытий. При этом для образцов с PtIr покрытием и Au/PtIr-структурой регистрировали двукратное увеличение ФК в срок от 1 до 3 мес. имплантации. Этот эффект можно связать с медленным выделением токсического агента, предположительно, ионов платины. Для Ag/PtIr-структуры такого эффекта не наблюдали: здесь происходит растворение оставшегося Ag, а не Pt.

Для углеродсодержащих носителей, гетероструктуры на основе PtIr не проявляли цитотоксичности *in vitro*, но обладали меньшей биосовместимостью *in vivo* из-за образования плотной двухслойной фиброзной капсулы. На CFR-PEEK, гетероструктуры, содержащие AuНЧ, улучшали пролиферацию фибробластов *in vitro*, вызывали сильное ингибирование роста колоний бактерий ($p < 0,05$) и имели наилучшие показатели биосовместимости *in vitro*, особенно Au/Ir-структуры. Гетероструктуры, содержащие AgНЧ, проявляли более выраженный антибактериальный эффект (полное подавление бактериального роста) и более высокую биосовместимость *in vivo* по сравнению с исходным CFR-PEEK, но уступали по последнему показателю AuНЧ-структурам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-15-00222.

**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ И НАНОЧАСТИЦ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

^{1,2}Доровских С.И., ¹Клямер Д.Д., ¹Морозова Н.Б., ¹Басова Т.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

reter16@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-090

Ранняя диагностика заболеваний органов дыхания с применением сенсорных датчиков для мониторинга заболеваний дыхательных путей является актуальной. Развитие данного направления сопряжено с разработкой материалов для высокочувствительных датчиков, позволяющих различать в образцах выдыхаемого воздуха и его конденсата специфические биомаркеры (NO и его метаболиты) накапливающиеся в организме при протекании воспалительных процессов [1].

В настоящей работе в качестве материалов сенсоров предложены пленочные гетероструктуры на основе пленок фталоцианинов Co (CoPc) и наночастиц Pd, Pt, Au. Интерес к гибридным материалам для сенсорных приложений связан с синергетическим эффектом, от фталоцианинов металлов и наночастиц благородных металлов [2]. Для получения гибридных материалов впервые использованы комбинации газофазных методов. Пленки CoPc были получены на Si, стеклоуглеродные пластинах, встречно-штыревых электродах (DropSens) методом термической сублимации в вакууме при 450 °C, 10⁻⁵ Торр. Наночастицы благородных металлов осаждали на пленки CoPc методами термической сублимации из металлов (Pd – 1000 °C, Au – 850 °C, 10⁻⁵ Торр, навеска металла 0.6–5 мг) и химического осаждения из газовой фазы (Pd – Pd(CF₃COCHCOCF₃)₂, температура источника 60 °C, температура осаждения 280 °C, Ar/H₂ = 2, 1 Торр, навеска 3–5 мг; Au – (CH₃)₂Au(^tBuCOCHCO^tBu), температура источника 60 °C, температура осаждения 280 °C, Ar/O₂ = 2, 1 Торр, навеска 3–7 мг; Pt – (CH₃)₃Pt(CH₃COCHCOCH₃)(Py), температура источника 113 °C, температура осаждения 300 °C, Ar/O₂ = 2, 1 Торр; навеска 5–9 мг). Исследовано влияние условий осаждения на морфологию частиц, показана возможность получения ультрадисперсных частиц с концентрациями от 0.3 до 2 мкг/см² на поверхности CoPc. Проведено исследование сенсорного отклика гибридных пленочных структур на NO в интервале концентраций от 10 до 100 ppb и показано, что модификация поверхности пленок CoPc наночастицами приводит к увеличению сенсорного отклика на NO от 3 до 16 раз. Показано, что величины сенсорного отклика зависят не только от концентрации частиц, но также от их размеров и распределения по поверхности CoPc.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН 21-73-10142.

[1] Ratiu I.A., Ligor T., Bocos-Bintintan V., Mayhew C.A., Buszewski B. Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath as Fingerprints of Lung Cancer, Asthma and COPD. J. Clin. Med. 2021, 10(1), 32, doi:10.3390/jcm10010032.

[2] Basova T.V., Ray A.K. Hybrid materials based on phthalocyanines and metal nanoparticles for chemiresistive and electrochemical sensors: a mini-review. ECS J. Solid State Sci, Techn., 2020, 9(6), 061001, doi: 10.1149/2162-8777/ab9fe8.

МИКРОСТРУКТУРА Pd КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПО ДАННЫМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

^{1,2}Трубина С.В., ¹Зверева В.В., ²Голубь Ф.С., ²Герасимов Е.Ю.,
³Jena H.S., ²Булушев Д.А.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

³University of Ghent, 9000 Ghent, Belgium

svt@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-091

В последние несколько лет наблюдается большой интерес к исследованию катализаторов, в которых активный компонент-металл атомарно-диспергирован на поверхности носителя, то есть представляет собой поверхностные изолированные атомы металла, закреплённые на определенных центрах носителя (single-atom catalysts, SAC). Каталитические свойства такого материала могут существенно отличаться от свойств объемного металла вследствие отличающейся координации атома металла и его электронных свойств.

Для синтеза катализатора с высокой концентрацией активных моноатомных центров необходимо иметь носитель с высокой площадью поверхности, содержащий высокую концентрацию определенных центров, которые могут взаимодействовать с прекурсором металла и впоследствии при нагревании стабилизировать моноатомные центры металла, сильно взаимодействующие с носителем, что предотвращает их спекание в наночастицы. Ковалентные триазиновые каркасы (CTF) обладают специфическими поверхностными центрами, в частности, азотными, способными связывать атомы металла.

Научная задача состоит в определении локальной структуры и электронных свойств активного центра в зависимости от природы каркаса и затем в установлении взаимосвязи между структурой активного центра и каталитической активностью, селективностью и стабильностью в реакциях получения водорода разложением муравьиной кислоты.

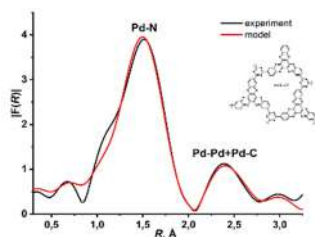


Рис. 1. «ФРП» Pd-K EXAFS-спектра для образца Pd-NATN-CTF

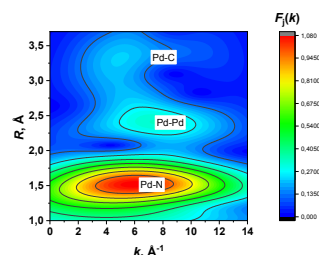


Рис. 2. Вейвлет преобразование Pd K EXAFS спектра для образца Pd-NATN-CTF

Использовались 5 типов триазиновых каркасов, приготовленных ионотермическим методом при 723 К. Локальная структура каталитических центров (координация атомов металла), а также зарядовое состояние атомов палладия были определены методами EXAFS и XANES спектроскопии. В результате моделирования спектров EXAFS было показано, что атом Pd координируется на триазиновых каркасах четырьмя атомами азота (Рис. 1), кроме каркаса, имеющего в составе ацетилацетонатную группу. Зарядовое состояние атома палладия соответствует Pd²⁺. Координационное число Pd-Pd указывает на то, что палладий в образцах также представлен мелкими кластерами, наряду с одноатомным Pd, что подтверждается дополнительным анализом EXAFS-функции с использованием вейвлет-преобразования (Рис. 2). На триазиновом каркасе с ацетилацетонатной группой атом Pd координирован четырьмя атомами кислорода, как и в ацетилацетонате

Pd (II). В образце присутствуют также наночастицы Pd⁰, доля которых составляет 43 % (± 5.3) от общего содержания Pd. Доля Pd²⁺, связанного с носителем составляет 57 % (± 7.0).

Первые данные по каталитическим свойствам исследуемых объектов свидетельствуют о перспективности моноатомных катализаторов Pd для определенных типов реакций.

Благодарим Кристину Квашину за измерения XAS спектров на станции Rossendorf Beamline (BM20), ESRF.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00608, <https://rscf.ru/project/22-23-00608/>».

АЭРОГЕЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd/MgO-Al₂O₃ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРГИДРОФЕНАЗИНА

¹Шивцов Д.М., ²Ильина Е.В., ²Коскин А.П., ²Бедило А.Ф.

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

gswfan@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-092

Аэрогелями называют материалы, полученные из геля с удалением растворителя в сверхкритических условиях без значительного разрушения его структуры. Это позволяет синтезировать материалы с высокой удельной поверхностью, представляющие интерес в различных каталитических реакциях [1]. Палладий используют в качестве катализатора в реакциях дегидрирования жидких органических носителей водорода [2].

В данной работе были синтезированы аэрогели Al₂O₃, MgO и смешанные системы MgO-Al₂O₃ с высокими значениями удельной поверхности (до 600 м²/г) и исследованы комплексом физико-химических методов. После закрепления палладия на поверхности аэрогелей образуются наночастицы палладия размером 5-8 нм, равномерно распределённые по поверхности образца (рис. 1). Использование в качестве носителей аэрогельных смешанных систем MgO-Al₂O₃ для синтеза палладиевых катализаторов обеспечивает выход водорода в реакции дегидрирования пергидрофеназина выше 80%.

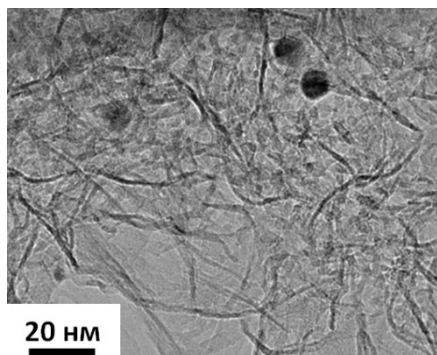


Рис. 1. Микроснимок образца аэрогельного катализатора 1% Pd/MgO-Al₂O₃

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

[1] Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Ilyina E.V. A Step Forward in the Preparation of V-Mg-O Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V.97. – P. 117.

[2] Li, J.; Tong, F.; Li, Y.; Liu, X.; Guo, Y.; Wang, Y., Dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole over spinel supporting catalyst in a continuous flow fixed bed reactor // Fuel. – 2022. – V. 321. – 124034.

РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

¹Белых Л.Б., ¹Стеренчук Т.П., ¹Скрипов Н.И., ¹Миленькая Е.А.,
¹Корнаухова Т.А., ¹Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
tsterenchuk@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-093

Пероксид водорода относится к атомноэффективным экологически чистым окислителям и к одному из ста наиболее важных химических веществ в мире. Годовые темпы роста мирового потребления H_2O_2 до 2024 г. оцениваются $> 6\%$. Пероксид водорода может быть получен химическим (гидрирование/окисление алкилантрахинона, окисление *изо*-пропанола, прямой синтез из H_2 и O_2), электрохимическим (электролиз пероксодисульфата калия или аммония), фотохимическим и ферментативным методом. Прямой синтез H_2O_2 представляет собой привлекательную альтернативу основному промышленному антрахиноновому способу, но до настоящего времени не разработаны эффективные (активные и селективные) катализаторы этого процесса [1]. Низкая селективность прямого синтеза H_2O_2 связана с тремя основными побочными процессами, катализируемыми палладием: образованием воды из H_2 и O_2 , разложением и гидрированием целевого продукта - пероксида водорода. Разработка эффективных палладиевых катализаторов прямого синтеза H_2O_2 является основной целью данной работы.

В докладе представлены результаты влияния массового содержания Pd, фосфорного модификатора на кажущуюся частоту оборотов катализаторов Pd/ZSM-5 и Pd-P/ZSM-5 в прямом синтезе H_2O_2 , а также в побочных процессах разложения и гидрирования H_2O_2 . Совокупностью кинетических и физико-химических методов исследования (ПЭМ ВР, РФА, электронная дифракция, ICP) показано, что модифицирование фосфором палладиевых катализаторов благоприятствует повышению дисперсности катализаторов и снижает активность палладия в побочных процессах прямого синтеза H_2O_2 . Рассмотрены причины модифицирующего действия фосфора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00836, <https://rscf.ru/project/22-23-00836>.

[1] Menegazzo F., Signoretto M., Ghedini E., Strukul G. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 251–282.

Устные доклады

Секция 5

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНАТОВ Ag(I) ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МОСVD

Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Сухих Т.С., Морозова Н.Б.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
lazorevka@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-094

Среди благородных металлов, серебро является наименее разработанным в аспекте процессов химического газофазного осаждения (МОСVD). Во многом развитие этой области лимитировано малым количеством прекурсоров, удовлетворяющих требованиям к термохимическим свойствам. Для расширения библиотеки пригодных летучих соединений проведен скрининг разнолигандных комплексов на основе β -дикетонатов Ag(L), L = RC(O)C_nHC(O)R', R = CF₃, R' = CF₃ (hfac), C₂F₅ (ofac), C(CH₃)₃ (ptac); R = CH₃, R' = CF₃ (tfac), C₂F₅ (pfac). В качестве нейтральных лигандов использованы циклооктадиен-1,5 (cod), 2,2'-бипиридил (bipy) и tmeda = N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (tmeda). Комплексы с лигандами pfac, ofac и ptac синтезированы впервые. Все соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, их строение изучено с помощью РСА, а термические свойства – с помощью термогравиметрии.

В случае cod характерно формирование биядерных комплексов за счет μ_2 -атомов кислорода анионного лиганда, причем часть таких контактов Ag-O удлинены ($> 2.71 \text{ \AA}$, L = hfac, ofac). Введение фторированной объемной группы (L = ofac) увеличивает расстояния Ag-C, а нефторированной (L = ptac) – дополнительно выравнивает длины связей Ag-O. Уменьшение заместителя R' (L = tfac) приводит к образованию моноядерного комплекса, однако с искаженной координацией cod: расстояния Ag-C увеличены до 2.74 \AA . Присутствие нефторированных заместителей уменьшает стабильность соединений. Показано, что новый комплекс с L = ofac пригоден для МОСVD применения.

Диаминные лиганды формируют структурно более разнообразные комплексы. Так, в случае bipy образуются димеры за счет аргентофильного контакта (L = hfac), парных связей Ag-C_n (L = pfac) или стеккинг-взаимодействий (L = ptac). Стерически более гибкий лиганд tmeda формирует цепочечные полимеры в отсутствие объемного заместителя в анионе (L = hfac), а увеличение нефторированного заместителя (L = ptac) позволяет получить моноядерную структуру. Новые комплексы с L = ptac пригодны для МОСVD применения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6148.2021.1.3.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Rh-Ir ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА

^{1,2}Высотина А.Е., ¹Андрющенко Е.С.

¹ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

a.vysotina@knfmp.net

DOI: 10.26902/Chern-2022-095

Высокая каталитическая активность и устойчивость к действию каталитических ядов обуславливают широкое применение родия в органическом синтезе. В результате использования катализаторов на основе платиновых металлов (ПМ) наблюдается снижение их активности, связанное с уменьшением числа активных центров. В связи с этим поиск способов стабилизации катализаторов на основе ПМ является актуальной задачей. Введение иридия в кристаллическую решетку родия может оказывать значительное влияние на механическую и химическую устойчивость материала [1].

Целью данной работы является получение твердого раствора Rh-Ir методом термического разложения металлоорганического прекурсора, а также доказательство фазового состава полученного материала.

Получение металлоорганического прекурсора осуществлялось путем осаждения соединений Rh и Ir диэтилентриамином из солянокислого раствора, содержащего Rh и Ir в соотношении 9:1. Порошок, полученный в результате осаждения, растворялся путем кипячения в смеси соляной и азотной кислот, после чего анализировался методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Результаты АЭС свидетельствовали о том, что элементный состав представлен 90 % Rh и 10% Ir.

Полученный в результате осаждения диэтилентриамином порошок выдерживался при температуре 415 °С в течении двух часов, так как при данной температуре наблюдалась максимальная убыль массы (данные термогравиметрического анализа).

Известно, что Rh и Ir имеют близкие значение параметров элементарной ячейки, которые в среднем отличаются на 0,024 Å и относятся к одной группе элементов симметрии. Статистическая обработка данных о положении рефлексов 2θ Rh и Ir показала, что разница средних значений 2θ при индексах *hkl* равных 1 составляет 0,3734°, что превышает экспериментально определенное значение полуширины рефлекса Rh (*hkl* = 1), которая составляет 0,274°. Данные значения свидетельствуют о теоретической возможности разрешения рефлекса Ir на фоне рефлекса Rh.

В результате рентгенофазового анализа (РФА) материала после термолиза наблюдалось систематическое смещение положение рефлексов Rh в область больших значений и отсутствие рефлексов металлического Ir на рентгенограммах, что позволяет сделать вывод о формировании твердого раствора Rh-Ir при термолизе металлоорганического прекурсора.

Для исключения вероятности формирования механической смеси Rh и Ir был проведен РФА механической смеси порошков Rh и Ir в соотношении 9:1 и сравнение полученной рентгенограммы с рентгенограммами образцов, полученных в результате термолиза металлоорганического прекурсора. При РФА механической смеси наблюдается разрешение рефлексов иридия и детектирование рефлексов родия в области средних значений. Следовательно, полученные в результате термического разложения материалы представляют собой твердый раствор Rh-Ir.

[1] Сокольский Д.В. В кн. Металлические катализаторы. А-Ата: Наука, 1982, с. 254-265.

ЦАРСКОВОДОЧНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА

Егошина А.В., Калинин Р.Г.

ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия
A.Egoshina@krastsvetmet.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-096

Сплавы на основе благородных металлов нашли широкое применение в промышленности. Примером двухкомпонентного сплава является сплав, состоящий из платины и родия. Образование твердого раствора между платиной и родием придает сплаву такие свойства как: высокая коррозионная стойкость, повышенная жаростойкость и жаропрочность, механическая стойкость и износостойкость.

Однако запасы металлов платиновой группы в земной коре ограничены. Поэтому исследования по переработке изделий, частично или полностью состоящие из таких металлов являются актуальными.

В данной работе проводились исследования двухкомпонентных сплавов составом PtRh₁₅ и PtRh₅.

Путь переработки сплавов начинается со стадии вскрытия. В чистом виде платина растворяется в царской водке и в процессе гидрохлорирования. Однако добавление родия придает сплаву устойчивость к агрессивным средам. Для перевода металлов в ионную форму проводили сравнение различных окислительных систем. Установлено, что при гидрохлорировании сплава PtRh₁₅ вскрытие материала происходит на 60 %, тогда как при царсководочном растворении вскрытие составляет 72 %.

В результате лабораторных исследований было изменено традиционное соотношение соляной и азотной кислот при царсководочном растворении сплава. Так вскрытие сплава PtRh₁₅ в системе соляная и азотная кислота, взятых в соотношениях 4.8:1 позволило увеличить вскрытие материала до 84.7 %. Помимо этого, в данную систему была добавлена вода. Ее соотношение составило 25 % от объема соляной кислоты.

Снятые кинетические кривые в координатах «концентрация элемента – время» позволили определить оптимальное время растворения каждого сплава.

Для сокращения времени растворения и увеличения процента вскрытия, была проведена механоактивация в планерной мельнице ФГО-2С. Было показано, что механоактивация положительно влияет на ускорение времени растворения. Было установлено, что царсководочное растворение механоактивированного сплава PtRh₁₅ происходит за 1 час, тогда как на растворение сплава без механоактивации необходимо более 9 часов.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Ru, Ir, Pt ВОЛОКНАМИ ФИБАН ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ

Широкая А.А., Дрогобужская С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»*

a.shirokaia@ksc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-097

Средняя стоимость металлов платиновой группы на рынке за март 2022 года составляет: рутений ~1985 руб./г, иридий ~16085 руб./г, платина ~3481 руб./г [1]. Платиновые металлы (ПМ) – перспективные материалы для различных отраслей промышленности.

Извлечение ПМ из вторичного сырья, отходов производств и других возможных источников этих металлов является актуальной задачей, поскольку кларк ПМ мал и производство не покрывает рынок.

Перспективное направление в решении такой задачи – применение сорбционного извлечения. В данной работе использовали ФИБАН – синтетический сорбционный материал на основе полиакрилонитрильного волокна с привитыми amino- и карбоксильными группами.

Производственные растворы представляли собой фильтраты пульпы и фильтраты растворения медной фракции с суммарным содержанием цветных металлов (Cu, Co, Ni) и железа от 120 до 240 г/л, Zn, Te и Pb от 4,2 до 25,4 мг/л при Σ Ru, Ir и Pt от 0,4 до 1,7 мг/л.

Определено, что увеличение температуры процесса позволяет повысить степени извлечения, но в производственных растворах при нагревании выпадает осадок, поэтому сорбция возможна только при температуре не выше 40 °С. Степени извлечения ПМ из производственных растворов при комнатной температуре составили: Ru 65–75 %, Ir 10–51 %, Pt 73–96 %.

Таким образом, волокна ФИБАН можно рекомендовать для извлечения ПМ из промышленных растворов с концентрацией цветных металлов на 5–6 порядка превышающей концентрацию ПМ.

[1] Цены на драгоценные металлы [Электронный ресурс];

Режим доступа: <https://www.gokhran.ru/common/upload/files> (дата обращения: 15.04.2022 г.).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ
КАТАЛИЗАТОРОВ $Ni_{1-x}M_x$ ($M=Pd, Pt, Mo, W$) И $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$
ПРИ ИХ САМОДИСПЕРГИРОВАНИИ
В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА**

¹Руднева Ю.В., ²Бауман Ю.И., ¹Шубин Ю.В., ¹Плюснин П.Е., ²Мишаков И.В.,
²Ведагин А.А., ¹Корнев С.В.

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

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

rudneva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-098

Одним из перспективных способов решения актуального вопроса утилизации хлорорганических отходов является их каталитическое разложение на металлических сплавных катализаторах на основе никеля. Данный метод привлекателен тем, что в предлагаемом процессе образуется углеродный волокнистый материал с развитой поверхностью, обладающий высоким потенциалом для практического применения. В предлагаемом подходе активные частицы образуются в результате углеродной эрозии сплавного катализатора под влиянием агрессивной реакционной среды [1, 2]. Таким образом обеспечивается формирование самоорганизующихся катализаторов. В представленной работе исследованы превращения металлических сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M= Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ при их самодиспергировании в процессе каталитического разложения 1,2-дихлорэтана. Показано, что в случае использования в качестве катализаторов сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ на начальном этапе (за 6–40 мин) реакции происходит увеличение параметра кристаллической решетки сплава, что обусловлено вхождением углерода в ячейку сплава с образованием промежуточных фаз нестехиометрических карбидов $Ni_{1-x}Pd_xC_\delta$ ($Ni_{1-x}Pt_xC_\delta$). В то же время, в случае сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки сплава, связанное с выходом молибдена на поверхность частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00414).

[1] Szakálos, P. // *Mater. Corros.* 2003, 54, 10, 752–762.

[2] Mishakov, I. V., Bauman, Y. I., Korneev, D. V. et.al. // *Top. Catal.*, 2013, 56, 11, 1026–1032.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ Co-Pt и Co-Pd В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C₂₊

¹Афонникова С.Д., ²Попов А.А., ²Шубин Ю.В., ^{2,3}Варыгин А.Д.,
¹Бауман Ю.И., ²Плюснин П.Е., ¹Мишаков И.В., ¹Ведягин А.А.

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
afonnikova@catalysis.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-099

Платина и палладий часто используются в составе эффективных катализаторов, в том числе в комбинации с другими переходными металлами. Введение Pt или Pd в состав сплавов во многих случаях приводит к возникновению синергетического эффекта, что даёт резкое увеличение активности. Известно, что малая добавка Pt или Pd (1–10 мас.%) к Ni повышают активность и стабильность катализатора Ni-Pd(Pt) в реакции разложения углеводородов с образованием углеродных нановолокон (УНВ). Подобные процессы протекают на металлах семейства железа (Fe, Co, Ni) и включают стадию углеродной эрозии исходного массивного сплава, приводящую к образованию высокодисперсных металлических частиц, выступающих в роли центров роста УНВ.

В докладе будут представлены результаты по разработке способа синтеза сплавов Co-Pd(Pt) с регулируемым содержанием драгметалла. Сплавы Co-Pt и Co-Pd (гомогенные фазы с ГЦК или ГПУ структурой) были получены восстановительным термолизом многокомпонентных предшественников. Для синтеза сплавов Co-Pt использовали микрогетерогенные смеси $\{([Co(NH_3)_6]Cl_3)_{1-x} + ([Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O)_x\}$, полученные соосаждением комплексных солей Co и Pt; серию сплавов Co-Pd готовили путём соосаждения солей $Co(NO_3)_2$ и $Pd(NO_3)_2$ в 0.5 М Na_2CO_3 . Полученные образцы восстанавливали в атмосфере H_2 при 600 или 800 °С в течение 1 ч.

Полученные сплавы Co-Pd(Pt) были испытаны в реакции каталитического пиролиза C_2H_4 и смеси предельных углеводородов C_2 - C_4 при 550–650 °С. Исследования проводили в гравиметрической установке с весами Мак-Бейна и реакторе с горизонтальной загрузкой катализатора. Найдено, что добавление Pt и Pd в состав сплава (менее 10 мас.%) ведёт к многократному увеличению выхода УНВ. Будет обсуждено влияние концентрации Pt и Pd в составе Co-Pd(Pt) на кинетические закономерности разложения углеводородов C_{2+} , а также на структурные особенности и текстурные параметры углеродного наноматериала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00414).

Постерные доклады

(01)
**PALLADIUM(II) AND RHODIUM(III) COMPLEXES WITH
ACENAPHTHENEMONOARYLHYDRAZONES:
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

^{1,2}Bakaev I.V., ²Romashev N.F., ²Gushchin A.L.
¹*Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia*
²*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
i.bakaev@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-100

Acenaphthenemonoarylhydrazones are close in nature to the acenaphthene-1,2-diimines (BIAN) family, but their reactivity as ligands in coordination chemistry has not been sufficiently studied. This explains our interest in the synthesis of such compounds and the study of their reactivity. These ligands have an acidic proton, the elimination of which gives a stabilized anion capable of bidentate coordination with a metal ion.

In the present work, new acenaphthenemonoarylhydrazones were obtained and characterized by the reactions of acenaphthenquinone with salts of arylhydrazines. Further, the coordination properties of these compounds were studied, as a result new heteroleptic Pd(II) complexes were obtained and characterized: [Pd(tmp-bian)(Ph-mhan)](CF₃SO₃) (**1**) and [Pd(tmp-bian)(oT-mhan)](CF₃SO₃) (**2**) containing acenaphthenediimine and acenaphthenemonoarylhydrazone types of ligands (tmp-bian – 1,2-bis{2,4,6-trimethylphenylimino}acenaphthene, Ph-mhan – (2-(phenyl)hydrazone)acenaphthene-1-one, oT-mhan – (2-(o-tolyl)hydrazone)acenaphthene-1-one). The octahedral rhodium complex (HPy-mhan)[Rh(Py-mhan)Cl₃] (**3**) was also obtained by the reaction of rhodium trichloride and Py-mhan (2-(pyridin-2-yl)hydrazone)acenaphthene-1-one). In **3**, Py-mhan coordinates to the rhodium ion tridentately as an anion, and the protonated form of the ligand acts as a cation [1].

In the structures of complexes **1-3**, there are intermolecular π -stacking interactions between the acenaphthene fragments of the ligands, as well as intramolecular π -stacking interactions between aromatic rings at the nitrogen atom for **1** and **2**, and intramolecular π -stacking interactions between acenaphthene fragments in **3**.

The redox properties of **1-3** were investigated using cyclic voltammetry.

We express our gratitude to the Russian Science Foundation for its support (Grant 21-13-00092)

[1] Gao Q. qian et al. J. Mol. Struct., 2020. Vol. 1214. P. 128228.

(02)

ИЗОМЕРНЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III) С 4-(1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

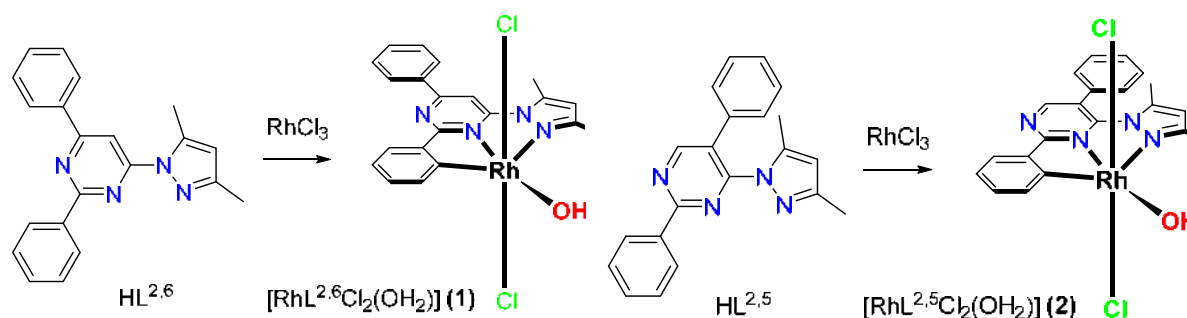
Баутина С.А., Воробьева С.Н., Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
sbautina2001@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-101

Люминесцентные комплексы Rh(III) представляют огромный интерес в связи с широкими возможностями их применения в различных сферах: в органических светодиодах [1], в качестве сенсоров для обнаружения тяжелых металлов [2, 3]. Комплексы Rh(III) также обладают биологической активностью [4].

Получены и охарактеризованы физико-химическими методами два новых люминесцентных комплекса Rh(III) с органическими лигандами 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-2,5-дифенилпири미дином ($HL^{2,5}$) и 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-2,6-дифенилпиримидином ($HL^{2,6}$). Проведены квантовохимические расчеты электронного строения комплексов.



[1] Wei F., Lai S.L., Zhao S., Ng M., Chan M.Y., Yam V.W.W., Wong K.M.C. Ligand Mediated Luminescence Enhancement in Cyclometalated Rhodium(III) Complexes and Their Applications in Efficient Organic Light-Emitting Devices // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141, № 32. P. 12863–12871.

[2] Katlenok E.A., Balashev K.P., Zolotarev A.A. Structure, optical, and electrochemical properties of Pd(II), Pt(II), Rh(III), and Ir(III) complexes with metallated 2-phenylbenzothiazole and chelating 2-(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85, № 1. P. 116–122.

[3] Liang H., Hao T., Yin C., Yang X., Fu H., Zheng X., Li R., Xiao D., Chen H. Cyclometalated Rhodium(III) Complexes Based on Substituted 2-Phenylpyridine Ligands: Synthesis, Structures, Photophysics, Electrochemistry, and DNA-Binding Properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 36. P. 4149–4157

[4] Sohrabi M., Saeedi M., Larijani B., Mahdavi M. Recent advances in biological activities of rhodium complexes: Their applications in drug discovery research // Eur. J. Med. Chem. Elsevier Masson SAS, 2021. Vol. 216. P. 113308

(03)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВО-РОДИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Борягина И.В., Васекина Т.Ф., Шпак Л.П., Марков Д.Б.
АО «НПК «Суперметалл» имени Е. И. Рывина
Озерковская наб., 22/24, корп.2, Москва, 115184, Россия
Irinaboryagina@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-102

В Испытательной лаборатории НПК «Суперметалл» разработана методика спектрофотометрического определения массовой доли платины в диапазоне от 10,0 до 90,0 масс. % в материалах, содержащих платину, палладий и родий. Методика позволяет быстро и с необходимой точностью определять содержание платины в материалах сложного состава. Испытания по этой методике можно проводить с навесками пробы 0,10 г, что позволяет сократить безвозвратные потери драгоценных металлов.

Метод основан на сравнении оптических плотностей окрашенного комплекса платины с хлористым оловом испытуемого раствора и раствора сравнения. Раствор сравнения готовят по предварительно установленным другими методами содержания родия и палладия в испытуемом образце. Для частичного подавления влияния окрашивания комплекса палладия с хлористым оловом ($\lambda \sim 635$ нм) на оптическую плотность комплекса платины добавляют 25%-ый раствор хлористого аммония.

Спектрофотометрическое изучение комплексов платиновых металлов с хлористым оловом, как в индивидуальных растворах, так и при совместном присутствии в растворе этих комплексов, позволило установить оптимальные условия определения содержания платины: концентрация платины в аликвоте, диапазон длин волн (395,5 ÷ 400 нм) и время установления равновесия (45 ÷ 60 мин.).

Набор данных для оценки показателей качества методики и ее метрологических характеристик выполнен на образцах, имитирующих состав реальных проб, с содержанием платины 10, 20, 35, 50, 70 и 90 масс. %. Испытания для проверки и аттестации методики также проводили на реальных рабочих пробах, охватывающих весь диапазон определения платины, с параллельным определением платины в этих образцах гравиметрическим методом.

«Методика измерений массовой доли платины в платино-родиево-палладиевых материалах спектрофотометрическим методом» (СМ-011-2021) аттестована ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (Свидетельство об аттестации № 253.0082/RA.RU.311866/2021 от 05.07.2021 года) и успешно применяется в Испытательной лаборатории НПК «Суперметалл».

(04)

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ
И ПЛАТИНО-ВАНАДИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ
К АККУМУЛИРОВАНИЮ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА**

¹Буслаева Т.М., ²Панина Н.С.

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

buslaevatm@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-103

В каталитических реакциях молекулы, координирующиеся к атомам или ионам d-металлов, способны отдавать свои электроны на одни d-АО металла, а получать их с других АО без больших энергетических затрат. В огромном количестве каталитических процессов в качестве источника водорода используется газообразный водород. Однако процесс активации молекул H_2 , как правило, рассматривается схематично. В настоящей работе моделирование реакций проведено методом NEB с DFT функционалом PBE0/def2tzvp по комплексу ORCA-5.0.1. В качестве объектов выбраны простейшие структуры – Pt_4 и Pt_3V , вершины которых становятся каталитическими центрами в элементарном акте реакции. Определено наиболее устойчивое состояние: для кластера Pt_4 – триплетное, а для Pt_3V – квартетное. Установлено, что на расстоянии $\sim 5 \text{ \AA}$ от кластера длина связи в молекуле H_2 начинает увеличиваться, а при ее присоединении к одному из атомов кластера Pt_4 происходит безбарьерный разрыв связи $H-H$ и резкое понижение полной энергии системы. Разность энергий оптимизированных реагентов H_2 и Pt_4 и продукта $Pt_4(HH)$ свидетельствуют о том, что реакция $Pt_4+H_2 \rightarrow Pt_4HH$ является экзотермической с выделением ~ 162 кДж/моль. Качественно этот процесс можно объяснить на уровне метода MO сближением энергии $E(MO_m) = -0.404$ а.е. (σ_{sv} -MO молекулы H_2) с энергией $E(MO_n) = -0.400$ а.е. (MO, включающая одну из d-АО кластера Pt_4). В результате понижения полной энергии системы $\{Pt_4+H_2\}$ становится возможным безэнергетический перенос доли электронной плотности $H_2 \rightarrow Pt_4$, а 4 общих валентных электрона распределяются по двум MO (MO_m и MO_n) с очень близкой энергией. Такой же результат о безбарьерном разрыве связи в молекуле H_2 получен на кластерах Pd_4 и Pt_3V . Показано, что рассматриваемые кластеры аналогичным образом могут присоединять и несколько молекул H_2 , то есть аккумулировать большое количество атомов водорода для последующих каталитических процессов.

(05)
**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Au и Pd НА ВОЛЬФРАМОВОМ ЗОНДЕ
ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ
С ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

¹Волженин А.В., ¹Петрова Н.И., ¹Медведев Н.С., ^{1,2}Сапрыкин А.И.

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

²*ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск, Россия*
volzhenin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-104

Определение уровня содержания благородных металлов (БМ) в различных объектах остается актуальной задачей. Главными проблемами при анализе геологических объектов являются мешающие матричные компоненты и неоднородность образца. Для количественного ЭТААС определения БМ в породах и рудах необходимо полное разложение проб, отделение матричных компонентов и концентрирование, что занимает много времени и увеличивает риск внесения загрязнений.

Ранее в работах^{1,2} было показано, что можно исключить или значительно снизить матричные помехи в ЭТААС при определении золота и палладия в горных породах и рудах благодаря применению специальной приставки АТЗОНД-1 для двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) и способа пробоподготовки, состоящего из кратковременного разложения царской водкой с последующим разбавлением водой и анализом полученной суспензии. В настоящей работе нами показана возможность многократного концентрирования Au и Pd на зонде с последующим определением методом ЭТААС с ДЗА. Правильность методик подтверждена сравнением с независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии и анализом ГСО горных пород и руд: РМО-5, СЗХ-3, СОП-2-90. Благодаря многократному концентрированию пределы обнаружения БМ в горных породах, рудах и отходах электротехнической промышленности были снижены в 5-6 раз по сравнению с пределами обнаружения, полученными ранее для способа ДЗА-ЭТА-ААС, и составили 0.0025 и 0.007 г/т для Au и Pd, соответственно. Полученные в данной работе результаты позволяют расширить диапазон определения золота и палладия в различных объектах.

1. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. //Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С.414.

2. А.В. Волженин, Н.И. Петрова, Н.С. Медведев, Д.С. Ирисов, А.И. Сапрыкин. // Журнал аналитической химии. 2017. т. 72. № 2. с. 129–136.

(06)
**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ Pd,
НАНЕСЁННОГО НА АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**

Голубь Ф.С., Пармон В.Н., Булушев Д.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
fedorglb@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-105

Муравьиная кислота (МК) широко обсуждается как перспективный органический носитель водорода, ввиду высокой водородной плотности (53 гн₂/лнсоон), стабильности и возможности получения из возобновляемой биомассы. К эффективным катализаторам получения водорода зачастую относят дорогостоящие металлы платиновой группы, однако, существуют подходы, позволяющие получать высокодисперсные нанесённые системы с малым содержанием активного компонента. Это, помимо повышения активности, позволяет увеличить устойчивость активного компонента к СО, образующегося в малых количествах в ходе реакции и являющегося каталитическим ядом.

Нами были получены 1 %-Pd катализаторы, нанесённые на графитоподобный углеродный материал сибунит (Sib, гранулы 0,2-0,5 мм), модифицированный азотсодержащим прекурсором меламинам (Mel) в различных массовых соотношениях (1:4-1:1) [1] или традиционной обработкой аммиаком при различных температурах синтеза (400/550 °С). Каталитические исследования, проведённые в диапазоне температур 100–300 °С позволили выявить вулканообразную зависимость активности от содержания меламина. Наиболее активными оказались образцы, с содержанием Mel/Sib 1:2. Они продемонстрировали высокую активность, в 5 раз превышающую активность немодифицированного образца Pd/Sib, селективность (~98 % против ~93 % на Pd/Sib), высокую стабильность (не менее 5ч) и низкую энергию активации (32 кДж/моль против 46 кДж/моль для Pd/Sib).

Исследование наиболее активного катализатора Pd/Mel/Sib 1:2 400 °С методами ПЭМ и РФЭС позволило сделать вывод о наличии металлического Pd⁰ с средним размером частиц 2,0 нм и атомарных форм Pd²⁺, прочно связанных с азотными центрами носителя и обеспечивающих высокую активность и стабильность образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-73-30032.

[1] F.S. Golub, S. Beloshapkin, A.V. Gusel'nikov, V.A. Bolotov, V.N. Parmon, D.A. Bulushev. *Energies* 2019, 12, 3885.

(07, online)

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

Гордеева Н.А., Кузовлев А.С., Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,

Москва, Россия

natusya1320@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-106

Соединения Биджинелли и их аналоги, к которым относятся пириимидин-2-тионы, а также комплексы на их основе привлекают внимание исследователей ввиду разнообразия проявляемых свойств, прежде всего биологических [1]. В свою очередь интерес к комплексным соединениям палладия связан с их широким использованием в гетерогенном катализе [2]. Катализ комплексами соединений Биджинелли практически не изучен.

В данной работе впервые получен комплекс палладия(II) $[PdL_2Cl_2]$, содержащий в качестве лиганда 5-ацетил-6-метил-4-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидропириимидин-2-тион = L, структура комплекса подтверждена методом РСА (Рисунок 1).

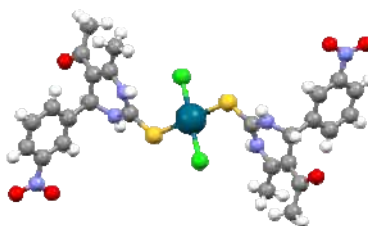


Рис. 1. Структура полученного комплекса $[PdL_2Cl_2]$

Изучена каталитическая активность $[PdL_2Cl_2]$ в сравнении с активностью $PdCl_2$ на примере процесса эпоксилирования аллилового спирта пероксидом водорода при 30 °C с образованием глицидола. Использование $[PdL_2Cl_2]$ позволило повысить селективность образования глицидола по аллиловому спирту в 2 раза ($\phi_{гд\text{ас}} [PdL_2Cl_2] = 61,1\%$, $\phi_{гд\text{ас}} (PdCl_2) = 27,8\%$). Степень превращения аллилового спирта и пероксида водорода в присутствии $[PdL_2Cl_2]$ и $PdCl_2$ составила $X_{ac} [PdL_2Cl_2] = 10,1\%$, $X_{ac} (PdCl_2) = 21,4\%$; $X_{пв} [PdL_2Cl_2] = 12,5\%$, $X_{пв} (PdCl_2) = 9,8\%$, соответственно.

[1] - Kuzovlev A.S., Volkova D.A., Parfenova I.V. et al. Copper(I) halides and palladium(II) chloride complexes of 4-thioxo[1,3,5]oxadiazocines: synthesis, structure and antibacterial activity // *New J. Chem.* 2020, V. 44, 7865-7875.

[2] - Bruk L.G., Temkin O.N. Conjugate Reactions: New Potentials of an Old Idea // *Kinetics and Catalysis.* 2016. V. 57, N. 3, P. 277–296.

(08, online)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) И ДИРОДИЯ(II) С КАЛИКС[4]ФОСФИНОМ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ ГОМОГЕННОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

¹Гусева Е.В., ²Фесик Е.В.

¹ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

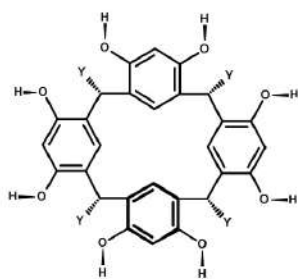
²МИРЭА-Российский технологический университет (ИТХТ имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

leylaha@mail.ru

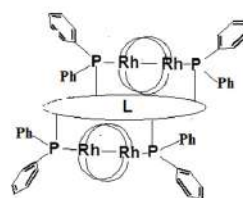
DOI: 10.26902/Chern-2022-107

Комплексы родия (III) и диродия (II) с различными органическими молекулами представляют значительный интерес благодаря их способности катализировать широкий спектр реакций, например, C-H и X-H внедрения (X = O, N, S, Si), циклоприсоединения, дегидрирования и т.д. Комплексы родия (III) и диродия (II) с супрамолекулами и, в частности, с каликс[4]фосфинами являются перспективными каталитическими наносистемами, по свойствам приближающиеся к природным ферментам, которые отличает высокая селективность и полифункциональность.

В докладе обсуждаются результаты исследований каталитической активности фосфинсодержащих комплексов родия (III) и диродия (II) на основе каликс[4]фосфинов на примере модельной реакции гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. Проведен анализ влияния концентрации исследуемых соединений и температуры на **TOF** реакции. Изучено влияние состава и полярности среды на каталитическую активность. Остановимся более подробно на соединении **1**. Сравнение **TOF** комплексов с немакроциклической структурой лиганда и соединения **1** дает преимущество для последнего на 1–2 порядка, в частности, для $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – **TOF** 360 час^{-1} ; для $\text{Rh}_2\text{Cl}_6[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$ – **TOF** 302 час^{-1} ; для соединения **1** – **TOF** 2106 час^{-1} .



Р(III)-функционализированный каликс[4]резорцин, Y = RPh_2
конформация «кресло», *rac*-изомеры



Соединение 1, R = Ph, выход 52%, цвет желто-коричневый
плавится с разложением 245°C. δ_{P} 25,00, $^1J_{\text{RhP}}$ 213;
 $\nu_{\text{RhO}}/\nu_{\text{RhO}}$: 336, 378; $\nu(\text{Rh-Rh})$: 308, 340



Родиевый центр в супрамолекулярном комплексе диродия (II) сохраняет каталитические свойства, характерные для карбоксилатных комплексов диродия(II). Усиление стерического экранирования каталитического центра полезно для контроля стерео- и региоселективности в процессах.

(09)
**ВЫСОКОЕМКИЕ S/(N,S)-СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ
ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

¹Дальнова Ю.С., ^{1,2}Дубенский А.С., ¹Тертышный И.Г., ¹Межевая Л.Ю.,
³Архипенко А.А., ³Барановская В.Б.

¹*Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, Россия*

²*Геологический институт РАН, Москва, Россия*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
u.dalnova@mail.ru, alexchem206@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-108

Сорбенты тио-(амиотио)-эфирного строения известны достаточно долгое время [1] как наиболее эффективные материалы (емкость по БМ от 1 до 4 г Met / г сорбента, степень извлечения не менее 99%) для селективного извлечения благородных металлов (БМ) при операциях предварительного концентрирования как для последующего анализа, так и при вторичной переработке сырья. Применение тио-(амиотио)-эфиров в промышленности сдерживалось отсутствием гранулированных форм сорбента, что не позволяло использовать материал в динамических схемах промышленных процессов.

Авторами данного исследования разработаны способы синтеза тио-(амиотио)-эфиров по типу «змея в клетке» на гранулированных носителях, что дает возможность проводить сорбционное извлечение БМ в динамике и использовать, в частности, для добычи БМ из сточных, промывных вод и различных технологических растворов, содержащих большие количества матричных компонентов (в том числе переходных и тяжёлых металлов).

Возможность варьировать состав сорбентов в процессе синтеза введением различных аминоксоединений открывает пути к селективному выделению различных групп элементов, кроме БМ: редкоземельных [2], токсичных [3] и др.

В докладе представлены примеры сорбционного извлечения БМ на разработанных сорбентах из различных реальных природных и производственных растворов, в том числе, из технологических растворов производств минеральных удобрений, из рассолов производства калийных солей, из морской воды и т.п.

[1]. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. и др. Гетероцепные полимеры – комплексообразующие сорбенты нового типа. // Изв. ВУЗов, сер. Химия и химическая технология, т. 31(5), с. 3, 1988.

[2]. Патент РФ № 2579133, 2016 г.

[3]. Патент РФ № 2660148, 2017 г.

(10, online)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) И Pt(II)
С МОСТИКОВЫМИ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫМИ
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ –
КОМПЛЕКСОНОВ ДНК И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЦИТОСТАТИКОВ**

¹Демидов В.Н., ²Пахомова Т.Б., ³Сухаржевский С.М.

¹Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия,

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
vndemidov@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-109

Координационные соединения Pd(II), как и ранее Pt(II), вызывают в последнее время к себе повышенный интерес как потенциальные (менее токсичные) противоопухолевые агенты. Одним из механизмов противоопухолевого действия является ингибирование синтеза белков, в частности, вследствие изменения или повреждения матричных свойств макромолекул ДНК. В зависимости от состава и структуры комплексов они способны к различным вариантам (модам) связывания с макромолекулами ДНК: ковалентному – по цис-позициям галогенидных лигандов комплексов или интеркаляционному – встраиванию плоских гетероциклических лигандов комплексов между двойными витками спиралей ДНК.

В работе представлены данные о синтезе биядерных комплексов Pd(II) и Pt(II) с мостиковыми электронизбыточными 1,10-фенантроцианиновыми лигандами (*дигидро*-би-1,10-фенантролинами) $[\text{LnPd}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phenicyanineH})\text{Pd}^{2+}\text{Ln}]\text{X}_4$ (комплексов ДНК) и $[\text{LnPt}^{2+}(\mu\text{-phenicyanine}^-)\text{Pt}^{2+}\text{Ln}]\text{X}_3$ (L – амины, X – галогенидные анионы). Соединения получены на основе методологии *металл-ассистированного недегидрогенативного* $\text{C}(\text{sp}^2)\text{H}$ -сочетания координированных 1,10-фенантролинов [1], включающего процессы *гетероароматического нуклеофильного замещения водорода* $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ [2]. Комплексы Pd(II) синтезированы в расплавах $[\text{PdCl}_2]_n$ – 2,9-диметил-1,10-фенантролин, а соединения Pt(II) – в растворах $[\text{Pt}(\text{phen})\text{L}_2]\text{X}_2$, в результате активирования одноэлектронным переносом (*SET*).

Полученные соединения исследованы методом ЭПР спектроскопии. В спектрах ЭПР обнаружены сигналы (с нестехиометрической концентрацией ПМЦ) со сложным контуром, которые интерпретированы нами как результат взаимодействия (или суперпозиции) *температурнодоступных* низкоэнергетических *триплетных бирадикалов* T_0 в *основном электронном состоянии* мостиковых 1,10-фенантроцианинов $\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phenicyanineH}$ или $\mu\text{-phenicyanine}^-$ и *радикальных состояний* Pd^+ или Pt^+ .

Исследование ЭПР комплексов выполнено в РЦ МРМИ Научного парка СПб ГУ.

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., и др. Рос. хим. ж. 2009. Т. 53. № 1. С. 128.

2. Chupakhin O.N., Charushin V.N., van der Plas H.C. Nucleophilic aromatic substitution of hydrogen. Academic Press, N.Y., San Diego, 1994.

(11)
**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНЫ
В ХОДЕ ОКИСЛЕНИЯ NH₃ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ПРИ 1133 К**

Жирнова А.С., Саланов А.Н.

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
a.zhirnova@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-110

Платина, палладий и родий используются для изготовления сплавов, применяемых в производстве катализаторов в форме металлических сеток. Платиноидные сетки с преимущественным содержанием платины используют для промышленного высокотемпературного окисления аммиака кислородом воздуха до оксида азота NO, используемого в производстве азотной кислоты. В настоящей работе методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии были исследованы морфология и химический состав поликристаллических образцов Pt(poly) после отжига в атмосфере O₂ и окисления NH₃ воздухом при $T \sim 1100$ К. После окисления NH₃ на Pt(poly) при 1133 К в течение 1, 5 и 10 ч на поверхности обнаруживается микрозернистая структура металлической платины с размером зерен 50–100 мкм. На поверхности зерен фиксируются регулярные кристаллические фасетки. Во всех случаях частицы и/или кристаллы оксидов платины типа PtO₂ не были зафиксированы. Сравнение изображений поверхности Pt(poly) после обработки в O₂ и после окисления NH₃ при близкой температуре (~1100 К) свидетельствует в основном о близкой микроструктуре. В обоих случаях обнаруживается микрозернистая структура с фасетированной поверхностью зерен, однако после обработки в O₂ фасетки имеют высоту 100–200 нм, тогда как после окисления NH₃ фиксируются фасетки с размерами до 1–2 мкм. Это свидетельствует о более интенсивной коррозии под влиянием каталитического окисления NH₃ по сравнению с окислением в O₂. Коррозионные структуры, в том числе межзеренные границы и регулярные кристаллические фасетки с высотой и шириной до 1–2 мкм, формируются на поверхности Pt(poly), по-видимому, в ходе реакции молекул NH₃ с атомами O, внедренными на дефектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

(12)
**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ
ГЕКСАХЛОРОРОДИАТ-ИОНА В ТМАОН**

^{1,2}Еремеева А.А., ¹Бердюгин С.Н.

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

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

a.eremeeva1@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-111

Гидроксокомплексы родия (III) привлекают внимание исследователей, поскольку они могут выступать в качестве соединений – предшественников для приготовления как катализаторов, так и оксидатов щелочноземельных металлов, обладающих уникальными магнитными свойствами. В предыдущих исследованиях было изучено получение гидроксокомплексов родия (III) из хлорокомплексов. Установлено, что при взаимодействии гексахлорородиат-иона с концентрированным NaOH лимитирующей стадией является замещение первого хлорид-лиганда. В дальнейшем процесс замещения протекает быстро, и в конце образуется гексагидроксородиат-ион.

В данном исследовании NaOH был заменен на ТМАОН для того, чтобы изучить как природа катиона влияет на скорость процесса. Для того, чтобы исключить влияние щелочных металлов на процесс, в качестве исходного соединения была использована соль $(\alpha\text{-PicH})_3[\text{RhCl}_6]$. В ходе экспериментов было установлено, что взаимодействие гексахлородиат-иона с ТМАОН протекает в разы быстрее: константа для реакции в NaOH ($C_{\text{Rh}}=25\text{mM}$, $T=5^\circ\text{C}$) равна $2.6 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, в то время как в ТМАОН при тех же условиях порядка $5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$. Это можно объяснить тем, что ионы натрия препятствуют взаимодействию гексахлорородиат-иона с гидроксид-ионами, за счет создания ионного слоя вокруг комплекса. В свою очередь, ионы тетраметиламмония не могут также эффективно окружить $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в связи с чем в среде ТМАОН замещение протекает быстрее.

(13)
**SELF-ASSEMBLY OF Ag AND Pd BLOCKS TRIGGERED BY
[Mo₈O₂₆]⁴⁻ POLYOXOMOLYBDATE: SYNTHESIS, STRUCTURE,
QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS AND ELECTROCHEMISTRY**

^{1,2}Komlyagina V.I., ²Romashev N.F., ²Gushchin A.L., ²Abramov P.A.

¹Novosibirsk State university, Novosibirsk, Russia

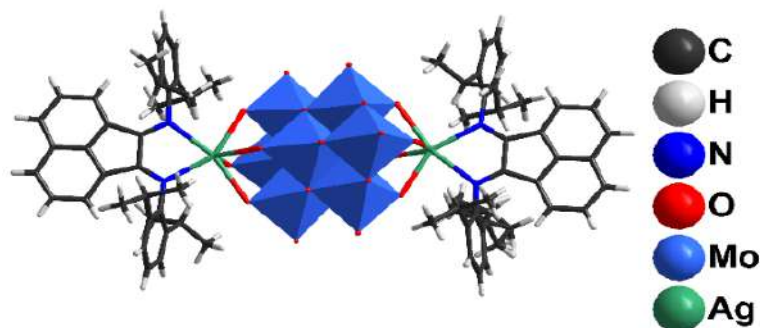
²Nikolaev institute of inorganic chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

v.komlyagina@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-112

[β -Mo₈O₂₆]⁴⁻ polymolybdate can act as a ditopic doubly tetradentate ligand for coordination of cations with different nature. There is a number of works that describing Ag complexes of the [β -{AgL}₂Mo₈O₂₆]²⁻ type, where L is a monodentate ligand [1]. In the mentioned cases, typical coordination numbers (CN) for Ag are 3 and 4, however, a change in CN initiated by an auxiliary bidentate ligand can be possible. Bis(arylimino)acenaphthenes (Ar-bian) have been chosen to reach this goal utilizing its coordination manner, redox-activity and sterically bulkiness.

Complex [(Bu₄N)₂[β -{Ag(dpp-bian)}₂Mo₈O₂₆]} (dpp-bian = 1,2-bis-{2,6-diisopropylphenylimino}acenaphthene) (**1**) was synthesized by the self-assembly method. In **1** silver is six-coordinated, that is untypical for the [β -{AgL}₂Mo₈O₂₆]²⁻ compounds. Supramolecular compounds (Bu₄N)₂[Pd(tmp-bian)(Py)₂][β -{AgNO₃}₂Mo₈O₂₆] (tmp-bian = 1,2-bis-{2,4,6-trimethylphenylimino}acenaphthene) (**2**) and (Bu₄N)₂[Pd(dpp-bian)(Py)₂][β -{Ag(DMF)₂}₂(Mo₈O₂₆)] [β -{AgNO₃}₂(Mo₈O₂₆)] (py = 4-aminopyridine) (**3**) were synthesized and characterized similarly. In complexes **1-3** intermolecular noncovalent interactions were assessed by density functional theory (DFT) calculations.



This work was supported by the grant of the President of the Russian Federation for young scientists – Doctors of sciences MD-396.2021.1.3.

1. P.A. Abramov et al. CrystEngComm, 2021, 23, 8527–8537.

(14, online)

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИОНЫ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

¹Конькова Е.С., ¹Шишилов О.Н., ²Ахмадуллина Н.С., ¹Флид В.Р.

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

e.konkova.igce@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-113

Карбоксилатные комплексы палладия находят широкое применение как в качестве объектов исследований в фундаментальной координационной химии, так и в качестве предшественников гомогенных и гетерогенных катализаторов в промышленности. На сегодняшний день хорошо изучены карбоксилатные комплексы палладия, содержащие анионы алкановых и – в меньшей степени – алкеновых карбоновых кислот, информация о прочих карбоксилатах палладия крайне ограничена и разрознена. В связи с этим нами начато систематическое исследование карбоксилатных комплексов палладия, содержащих анионы ароматических карбоновых кислот – производных бензойной кислоты:

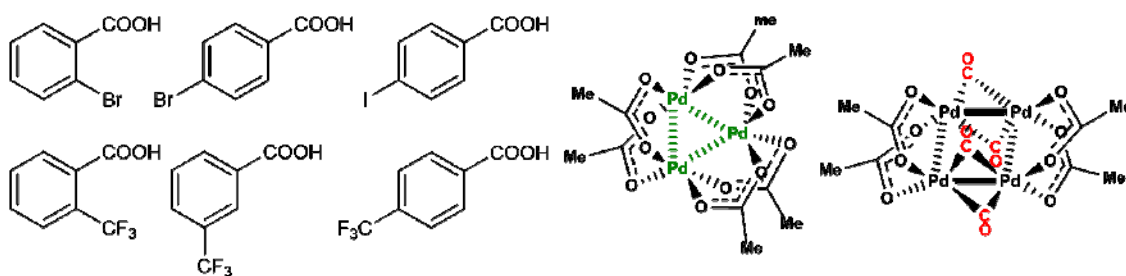


Рис 1. Ароматические кислоты и строение Pd₃(OAc)₆ и Pd₄(CO)₄(OAc)₄

Нами было изучено взаимодействие ацетата палладия Pd₃(μ-CH₃CO₂)₆ и карбонил-ацетата палладия Pd₄(μ-CO)₄(μ-CH₃CO₂)₄ с перечисленными выше кислотами. Характеристика продуктов реакций выполнена методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Полученные соединения имеют состав [Pd(RCO₂)₂]_n и [Pd(CO)(RCO₂)]_n, соответственно. В спектрах [Pd(RCO₂)₂]_n имеются интенсивные полосы с максимумами 1618–1603 см⁻¹ и 1394–1407 см⁻¹, отнесенные к асимметричным и симметричным валентным колебаниям ОСО. В спектрах [Pd(CO)(RCO₂)]_n аналогичные полосы наблюдаются при 1545–1565 см⁻¹ и 1393–1401 см⁻¹. Разность полос в 150–200 см⁻¹ говорит о мостиковой координации карбоксилатных групп. Полосы с максимумами при 1955–1942 см⁻¹ в спектрах [Pd(CO)(RCO₂)]_n также указывают на мостиковую координацию карбонильных лигандов. Это позволяет предполагать для полученных соединений структуры, идентичные исходным ацетатам (рис. 1).

(15)

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

Лагунова В.И., Филатов Е.Ю., Коренев С.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

varvara@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-114

Наноразмерные биметаллические соединения, содержащие в своем составе металлы платиновой группы, представляют большой интерес для науки и промышленности. Присутствие сразу двух металлов одновременно может приводить к взаимному усилению свойств (синергизму) металлических частиц, а повышенное соотношение количества атомов на поверхности к таковому в объеме и малый размер наносистем делают их более выгодными по сравнению с монометаллическими аналогами.

Одним из перспективных способов получения таких систем является термолиз соединений-предшественников, содержащих в своем составе сразу два и более металлов. При синтезе двойных комплексных солей можно варьировать множество параметров: например, регулировать Ох-Red свойства, геометрические параметры и соотношение металлов в конечном продукте. А варьируя параметры при термолизе (атмосфера, температурный режим разложения) можно получать разнообразные наноразмерные биметаллические продукты, обладающие набором различных физико-химических свойств.

Ранее нами были синтезированы и изучены термические свойства комплексных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]. В данной работе рассмотрены комплексные соединения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с описанием кристаллической структуры и термических свойств, в том числе с применением *in situ* дифрактометрии. При термолизе данных соединений образуются слоистые металлические наночастицы. Отдельное внимание было уделено особенностям синтеза $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Показано, что данный продукт является температурозависимым: при нагревании формируется соль $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В случае проведения синтеза при комнатной температуре получается целевой продукт $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-20203.

[1] E.Y. Filatov, K.V. Yusenkov, E.S. Vikulova, P.E. Plyusnin and Y.V. Shubin, Zeitschrift fur Krist. Suppl., 2009, 30, 263–268.

(16)
**ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЗОЛОТА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ
СУЛЬФИДНЫХ СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Мазняк Н.В., Метелица С.И., Лосев В.Н.
*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» ФГАОУ ВО СФУ,
Красноярск, Россия
nmaznyak@sfu-kras.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-115

Технологические щелочные сурьмянистые растворы имеют сложный состав с высоким содержанием неорганических соединений серы (Na_2S , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.). В данных растворах золото находится в различных степенях окисления (0, +1, +3) в коллоидных и комплексных анионных формах, неустойчивых во времени и непригодных для прямого его определения или предварительного экстракционного концентрирования. Для перевода золота в форму комплексных хлоридов используется обработка смесью HCl и HNO_3 (3:1). Для перевода в хлориды используется многократная обработка $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и выпаривание для удаления азотной кислоты. Эта трудоемкая и продолжительная процедура значительно удлиняет время анализа. Для сокращения времени пробоподготовки удаление азотной кислоты проводили обработкой непосредственно царско-водочных растворов карбамидом. Продуктами взаимодействия азотной кислоты и карбамида являются вода, диоксид углерода и азот.

Предложены экспресс-методики прямого и экстракционно-атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией определения золота от 0,01 мг/л в сульфидно-щелочных растворах выщелачивания сурьмы. Пробоподготовку технологических растворов проводят в микроволновой печи Mars 5 (SEM Corp., США) в «мягких условиях» во избежание выделения элементной серы: 1,00 см³ технологического раствора помещают в автоклав, добавляют 2 см³ деионизованной воды, 4 см³ конц. HCl и 2 см³ разбавленной HNO_3 (1:1), собирают автоклав, нагревают до 200°C (5 мин), выдержка (5 мин), охлаждение (5 мин). После охлаждения в автоклав добавляют 0,2 г карбамида и нагревают до 200°C (5 мин). После охлаждения раствор переводят в мерную пробирку вместимостью 15 см³ раствором 6 М HCl для предотвращения гидролиза сурьмы. Экстракцию золота проводят 5 см³ 0,1 М раствора сульфидов нефти или индивидуальных органических сульфидов в толуоле в течение 5 мин. Содержание золота в неорганических растворах и органических экстрактах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 600 (PerkinElmer, США) в печи поперечного нагрева в технике микроанализа. Время анализа не превышает 1 час с момента поступления пробы.

Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования СФУ «Научно-исследовательские методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья».

(18)
**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ(IV) И ПАЛЛАДИЯ(II)
МАГНИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ,
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ**

Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, Россия*

valeriyamaksimova6@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-117

Сорбционное концентрирование широко используют в анализе различных природных, технологических и биомедицинских объектов. Высокая эффективность и селективность – требования, предъявляемые к задаче поиска и разработки новых сорбентов для извлечения платиновых металлов. Сорбционные свойства синтезированных сорбентов зависят природы матрицы и функциональных групп, а также от фазово-структурного состава. Ионные жидкости (ИЖ) используют в качестве функционализирующих веществ благодаря их сольватирующей способности, способности к различным взаимодействиям (ионный обмен, комплексообразование, гидрофобные взаимодействия) [1]. Использование магнитных сорбентов упрощает процедуру концентрирования за счет управляемости под действием магнитного поля.

В настоящей работе изучены сорбционные свойства магнитных сорбентов, модифицированных имидазолиевыми, фосфониевыми и пиридиниевыми ИЖ, при концентрировании платины и палладия. Синтез сорбентов на основе наноструктурированного магнетита осуществляли в водных двухфазных системах [2]. Выбраны условия одностадийного синтеза и модифицирования сорбентов, изучены их физико-химические свойства методами электронной микроскопии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, РФА, магнитометрии.

Выбраны оптимальные условия сорбционного концентрирования платины(IV) и палладия(II) синтезированными сорбентами из солянокислых растворов: кислотность, количество ИЖ на твердой фазе, время контакта и соотношение фаз, концентрация хлорид-иона, изучено влияние матричных компонентов. Для десорбции в качестве элюента выбран раствор 2 М HNO₃. Предложен способ концентрирования платины(IV) и палладия(II) с последующим определением методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

[1] Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V. et al. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // Sep. Purif. Technol. - 2020. – V. 248. – 117049.

[2] Shkinev V. et al. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol-ammonium sulfate-water extraction system // Mendeleev Commun. – 2017. V. 27. P. 485–486.

(19)
**КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II)
С АЛКИНИЛПИРИДИНИЕВЫМИ ЛИГАНДАМИ:
СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

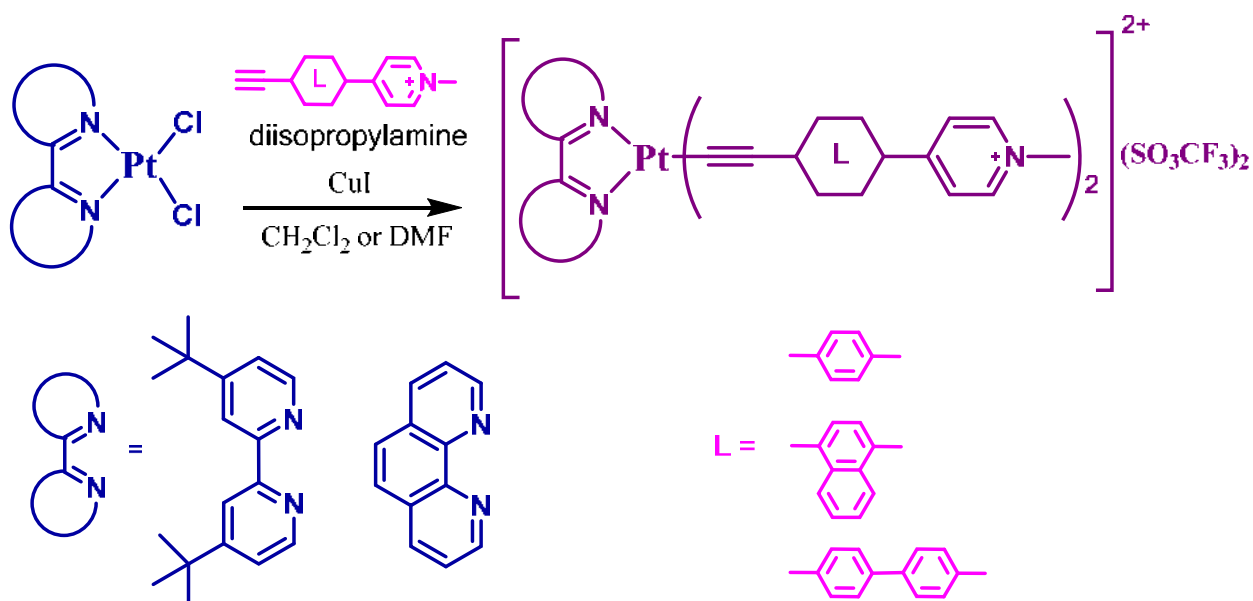
Миронова А.Д., Петровский С.К., Грачёва Е.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
a.d.mironova@spbu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-118

Люминесцентные комплексы переходных металлов, имеющие различные d-электронные конфигурации, степени окисления, координационные числа и геометрию, пользуются популярностью в разработке новых материалов, фотокатализаторов, фотосенсибилизаторов. Комплексы Pt(II) ценятся в качестве эффективных люминофоров в оптоэлектронике [1].

Комбинация металла и лигандного окружения приводит к разнообразному набору возможных электронных переходов, и такие системы подвергаются, в том числе, внутримолекулярному переносу заряда, что существенно влияет на физико-химические свойства комплексных соединений [2].

При взаимодействии хлоридных комплексов платины [Pt(^tBubpy)Cl₂] и [Pt(phen)Cl₂] с алкинилпиридиниевыми солями получена серия бис-алкинильных комплексов (Рис.1), которые проявляют нетривиальные фотофизические свойства, в том числе, благодаря реализации переноса заряда в протяжённой ароматической системе ацетиленовых лигандов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00052, синтез комплексов платины(II)) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Криогенный центр».

- [1] V. W. W. Yam, M.C. Tang, A. K. W. Chan, M.E. Chan, *Top. Curr. Chem. (Z)*. **2016**, 374(4).
[2] V. W. W. Yam, A. K. W. Chan, E. Y. H. Hong, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 4, 528–541.

(20)

ДЕФОСФОРИЗАЦИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Николаева Н.С., Васильева К.В.
ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия
Xeniya.vasilieva@krastsvetmet.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-119

На этапе обогатительной плавки многокомпонентного сырья металлы платиновой группы концентрируются в тяжелом сплаве, а фосфаты восстанавливаются до Р и образуют феррофосфорные соединения [1]. В задачу исследований входило изучение методик по разрушению фосфидной эвтектики после гидрометаллургической переработки тяжелых сплавов, наличие «упорных» фосфидов в которых значительно затрудняет дальнейшую переработку, с возможностью получения безопасных соединений Р-водорастворимых Na_3PO_4 , $\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_y$ или H_3PO_4 [2].

По результатам РФА полупродукт содержит в основном фазы Fe_3P ~76 %, Fe_2SiO_4 ~10 %, фазы силикатов, которые сгруппировали под наиболее структурно приближенной фазой SiO_2 ~11 %, также присутствуют $\text{Fe}_{0,14}\text{Pt}_{0,86}$ и PdPt .

В работе использовали два метода для деструкции фосфидных эвтектик: окислительный обжиг (300–600 °С) и окислительное спекание с содой (в различных стехиометрических соотношениях $\text{Fe}_3\text{P}:\text{Na}_2\text{CO}_3$) [3].

Установлено, что при обжиге около 20% фосфора переходит в летучие компоненты. Недостатки метода: окисление Pd, Rh, Fe, что в свою очередь снижает вскрытие МПГ в последующей гидрометаллургической переработке. При спекании с содой до 90 % фосфора связывается в растворимые фосфатные соли. Показано, что оптимальное соотношение $\text{Fe}_3\text{P}:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:1$, при более низком содержании карбоната натрия образуются малорастворимые фазы натрия $\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)$, $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$. В то время как избыток карбоната натрия приводит к перерасходу и переводу МПГ в раствор при дальнейших этапах гидрометаллургической переработки.

[1] С. П. Банных, О А Будберг, П.Б., Алисова, Справочник, Metallurgia. М.: Metallurgia, 1986.

[2] Г.М. Сержанов, “Технология переработки феррофосфора,” Шымкент, 2014.

[3] Нуркеев А.С. и З. У. Уалиева, Вестник ВКГТУ, стр. 20–26, 2008.

(21)
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ
С КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ

^{1,2}Никифоров Я.А., ²Лозанов В.В., ²Бакланова Н.И.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
y.nikiforov@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-120

Иридий и карбид циркония представляют интерес в качестве компонентов антиокислительных покрытий, предназначенных для работы выше 2000 °С. Иридий способен обеспечивать защиту от окисления за счет низкой скорости рецессии в кислороде, а карбид циркония – адгезию покрытия к углеродсодержащим материалам. Тем не менее, данных об этой системе на данный момент остается достаточно мало.

Целью данной работы является исследование реакции иридия с карбидом циркония при температурах выше 1000 °С.

Было проведено два ряда экспериментов: в порошках и в диффузионных парах. Смеси порошков Ir и ZrC в мольном соотношении 1:1 и 1:3 были выдержаны при заданной температуре в интервале 1000–1600 °С в течение 1 часа, после чего изучены методами качественного и количественного РФА. Обнаружено, что в данной системе протекает реакция с образованием интерметаллида ZrIr₃ и углерода начиная с 1100 °С, при этом ZrIr₃ представляет собой ряд твердых растворов. Для уточнения состава получающихся твердых растворов был проведен дополнительный эксперимент по горячему прессованию смеси порошков Ir и ZrC в соотношении 1:3 при 1600 °С в течение 4 часов. Полученный образец был проанализирован с помощью РФА и элементного анализа методом волновой дисперсионной спектроскопии. Сопоставление результатов этих двух методов позволило впервые уточнить параметр решетки стехиометрического ZrIr₃. Расчет состава твердых растворов, исходя из этого значения, показал, что во всех экспериментах большая часть интерметаллида имеет состав в области ZrIr_{3+x} (x = 0,2 – 0,5), т.е. является надстехиометричной по иридию.

Для экспериментов с диффузионными парами были взяты предварительно спеченный карбид циркония и пластинка металлического иридия. Диффузионные пары были выдержаны при 1600 °С в течение времени от 4 до 16 часов. Полученные образцы были исследованы методами СЭМ и волновой дисперсионной спектроскопии, что позволило описать наблюдаемую кинетику реакции и элементное распределение в слое продукта.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ №18-19-00075.

(22)
**ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ
В ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВОМ КОНЦЕНТРАТЕ**

Парамонова Е.Л., Остапчук И.С.
*ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия»,
Санкт-Петербург, Россия
src@gidrometall.ru*

DOI: 10.26902/Chern-2022-121

При растворении платино-палладиевых концентратов (далее КПП) в смеси азотной и соляной кислот (1:3) остается достаточно большой нерастворимый остаток (н.о.), что приводит к потере драгоценных металлов (ДМ) и, в частности, палладия, т. к. при последующем прокаливании н.о. возможно образование летучих соединений палладия и как следствие его потери.

Поэтому необходимо растворить исходный материал с получением небольшого нерастворимого остатка, во избежание потерь ДМ.

Для решения этой задачи известны несколько способов:

1. Растворение КПП, после предварительной обработки навески материала плавиковой кислотой. При этом масса н.о. сокращается с 25–30 % до 8–9 % от массы взятой навески.
2. Предварительная обработка навески КПП муравьиной кислотой, для того чтобы восстановить до металла предполагаемые окисные соединения палладия. В данном случае масса нерастворимого остатка уменьшается до 6–7 % от массы навески.

Экспериментально была опробована предварительная обработка материала навески КПП гидразингидратом, в ходе которого, получили сокращение нерастворимого остатка до 2–3 % от первоначально взятой навески. В докладе предложена схема наиболее полного растворения материала КПП и схема гравиметрического определения палладия.

Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей/Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003-595, с. 543-545.

Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt / Гл.ред. А.П. Виноградов. М.: Наука, с. 183-189.

МИ 04-06-144-2015. Методика измерений массовой доли палладия в пробах концентратов платиновых металлов гравиметрическим методом. ООО «Институт «Гипроникель», Санкт-Петербург.

Ф. Бимиш Аналитическая химия благородных металлов, ч. 1. Издательство «МИР», Москва, 1969.

Мир химии. Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография/Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. М.: Техносфера, 2019 с. 197-207.

(23)
**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ
ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ МПГ
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

Петров В.В., Борисенков А.В., Ермаков А.В., Скоморохов В.А.
АО «УРАЛИНТЕХ», Екатеринбург, Россия
mr.petrov.w@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-122

Поиск рациональных вариантов переработки солянокислых поликомпонентных растворов с выделением благородных и цветных металлов для аффинажного производства чрезвычайно актуален.

Известны и применяются на практике для извлечения МПГ из бедных технологических растворов сорбция, экстракция, электроэкстракция с использованием объемных катодов, осаждение химическими реагентами и др. способы. Однозначно можно утверждать, что извлечение платины из поликомпонентных растворов с разнородными комплексами до концентраций менее 1 мг/л перечисленные варианты не обеспечивают.

При переработке богатых концентратов МПГ АО «Норильский никель» по технологии, головной операцией которой является жидкофазное хлорирование, образуются весьма большие объемы поликомпонентных кислых растворов с суммарным содержанием благородных металлов 1–5 г/л. Для условий АО «Уралинтех» наиболее приемлемым способом обеднения маточных растворов является цементация. В качестве цементирующего металла используются железо в форме мелкодисперсного порошка. Практика использования этого способа выявила существенные недостатки, прежде всего длительность и низкую кондиционность цементата.

С целью повышения эффективности изучаемого процесса в лабораторных условиях исследованы особенности цементационного осаждения МПГ на компактное листовое железо при наложении переменного тока /1/. Изучена зависимость показателей цементации ДМ от плотности тока, продолжительности, материала электродов. Опытнотехнологическая проверка предложенного способа в оптимальных условиях показала его высокую эффективность: расход железа снизился в 3–5 раз, содержание благородных металлов в цементате достигает 5–7%.

[1] Патент РФ № 2755919 Способ извлечения благородных металлов из кислых растворов. Опубл. 22.09.2021, Бюлл. № 27.

(24)
**АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАНИ
НА СОДЕРЖАНИЕ Pt, Pd МЕТОДОМ ЭТААС**

¹Петрова Н.И., ^{1,2}Сапрыкин А.И.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

petrova@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-123

Стекловолоконистые катализаторы с активными компонентами из платиновых металлов применяются для целей очистки отходящих газов промышленных предприятий от токсичных органических примесей и диоксида серы, экологически чистого производства электрической и тепловой энергии. Для обеспечения оптимальной каталитической активности и эффективной переработки отработанных катализаторов, содержащих дорогостоящие металлы, необходима разработка простых и прецизионных методик количественного анализа.

В работе представлены исследования по выбору оптимальных способов пробоподготовки и оптимальных температурно-временных программ для количественного определения Pt, Pd на стекловолоконном носителе методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС). Разработана методика ЭТААС анализа, позволяющая определять Pt и Pd в катализаторах на основе стеклоткани с пределами обнаружения 5×10^{-5} , 3×10^{-5} мас. %, соответственно, с относительной погрешностью не более 0.10, которая реализуется на стандартном оборудовании и проста в исполнении. Разработанную методику использовали для контроля содержания активных компонентов катализаторов на основе стеклоткани в диапазоне концентраций от 1.5 до $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН д.т.н. А.Н. Загоруйко и к.т.н. С.А. Лопатину за предоставление образцов стекловолоконистых катализаторов и полезное обсуждение.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

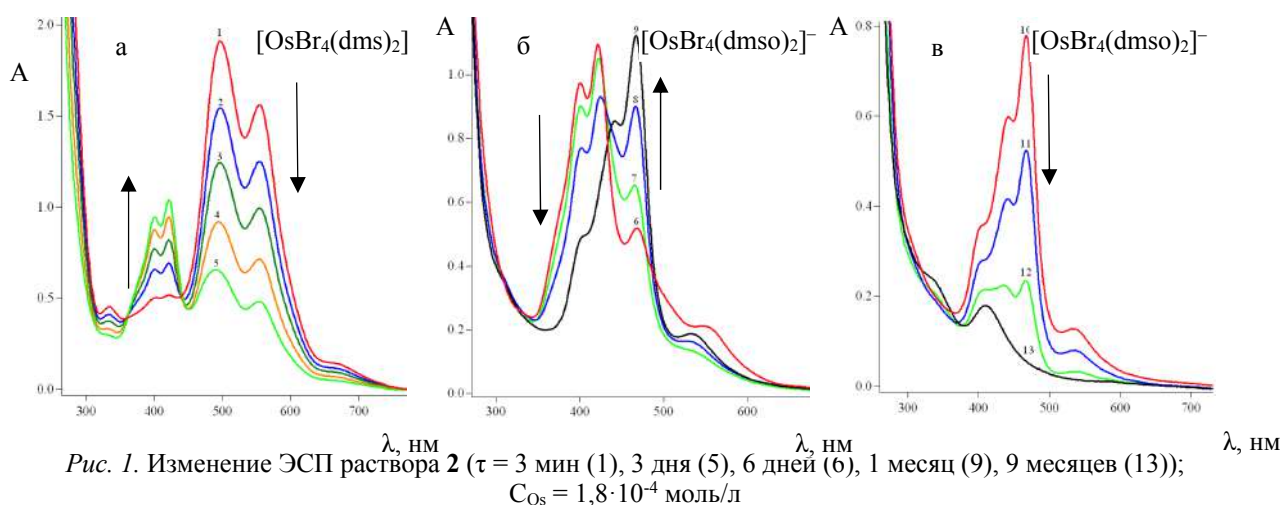
(25)
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ [OsX₄(dms)₂] (X = Cl, Br) С ДМСО

Пшеничный Д.С., Рудницкая О.В., Терёшина Т.А., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К.
 РУДН, Москва, Россия
 pshenichnyy-ds@rudn.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-124

Галогенидодиметилсульфидные комплексы [OsX₄(dms)₂] (X=Cl (1), Br (2)) получены в результате термолиза [H(dms)₂][OsX₅(dms)]. Их свойства практически не исследованы. В работе представлены результаты изучения поведения **1** и **2** в растворах ДМСО.

Взаимодействие **1** и **2** с ДМСО протекает ступенчато, на первом этапе (рис.1а) происходит замещение одной молекулы ДМС, затем второй (рис.1б) с образованием *транс*-[Os^{III}X₄(dms)₂]⁻, потом образование диметилсульфоксидных комплексов Os(II) (рис.1в). Реакция ДМСО с **1** протекает медленней, чем с **2**.



Реакции **1** и **2** с ДМСО фотохимические, в темноте скорость реакции ниже, чем на свету (рис.2). Облучение раствора **1** светом с $\lambda = 389$ нм (максимум поглощения исходного соединения) ускоряет 1 стадию процесса, в то время как излучение с $\lambda = 329$ нм (максимум поглощения смешанного ДМСО-ДМС комплекса) не влияет на её скорость.

Скорость реакций зависит от концентрации осмия, при увеличении концентрации степень превращения уменьшается (рис. 3).

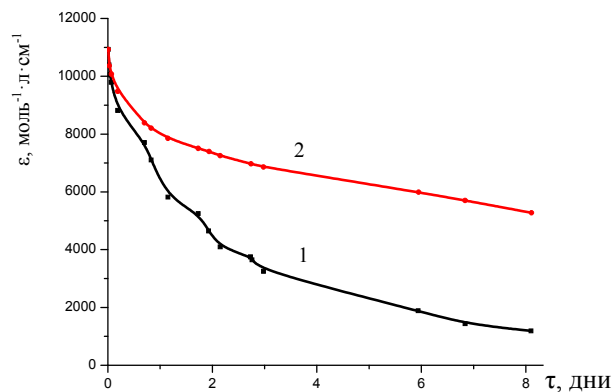


Рис. 2. Изменение содержания **2** в растворах ДМСО на свету (1) и в темноте (2),
 $C_{Os} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 496$ нм

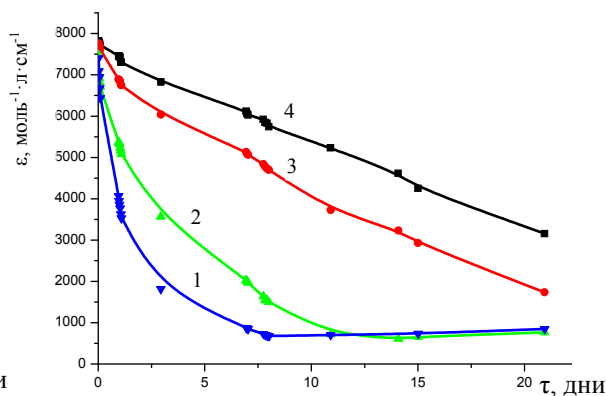


Рис. 3. Изменение содержания **1** в растворах ДМСО
 $C_{Os} = 2,10 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1), $4,21 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2),
 $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3), $2,10 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4), $\lambda = 389$ нм

(26)
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОНДИЦИОННОСТИ ПОРОШКОВ ПАЛЛАДИЯ**

¹Пушкарь С.В., ²Лобанов В.Г., ¹Ермаков А.В., ¹Кузьменко Г.Ф., ¹Скоморохов В.А.

¹АО «УРАЛИНТЕХ», Екатеринбург, Россия

²ФГАОУ ВПО УрФУ, Екатеринбург, Россия

sergei.pushkar@pm-ural.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-125

Наиболее распространенным методом получения палладия в виде металла является селективное осаждение из растворов в виде труднорастворимой соли – хлорпалладозамина и последующее термическое разложение этой соли с получением дисперсно-спеченного полупродукта (губки). Термическое разложение хлорпалладозамина и других солей палладия сопровождается выделением токсичных газов, что существенно ограничивает использование этого технологически простого приема для получения порошков.

В губчатом палладии, полученном любым способом, в заметных количествах присутствует оксид палладия, при этом содержание кислорода в порошке может достигать 0,5 %. Для получения порошка палладия, соответствующего требованиям потребителей, окисленную губку подвергают восстановительной обработке.

Известные способы восстановления палладиевой губки с использованием различных газов в качестве среды прокаливания и охлаждения существенно удорожают процесс. Чрезмерная длительность обсуждаемого способа увеличивает энергозатраты и снижает удельную производительность оборудования.

В настоящей работе изучены перспективы прокаливания «первичной» черни с использованием среднечастотной индукционной установки. В отличие от известных технологий нагреву подвергали не исходную соль, например, хлорпалладозамин, а металлизированный продукт гидрохимического восстановления, что позволило исключить проблема выделения в атмосферу токсичных газов. Чернь нагревали в атмосфере воздуха в индукционной печи при температуре 900–1100 °С в течении 10–20 минут, полученную губку охлаждали, измельчали и промывали муравьиной кислотой.

Опытной проверкой и промышленным использованием предложенного способа [1] показана уверенная достижимость требуемого качества порошков.

[1] Пат. РФ №2760533, МПК С22В 11/00 Способ получения порошка палладия. Ермаков А.В., Лобанов В.Г., Скоморохов В.А., Пушкарь С.В., Кузьменко Г.Ф., Заявитель и патентообладатель АО "Уралинтех».

(27)

**ВЛИЯНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРОБООТБОРА
НА БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Пухова О.Е., Васекина Т.Ф.

АО «НПК «Суперметалл» имени Е. И. Рывина

Озерковская наб., 22/24, корп.2, Москва, Россия

analys@supermetal.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-126

Получение представительной пробы важно в аналитической химии, а в случае испытания драгоценных металлов (ДМ) важно не только установить соответствие металла или сплава требованиям, которые регламентируются в нормативно-технических документах, но и определить содержание драгоценных металлов в любых объектах для их учета.

Существующие методы отбора представительной пробы от металлов и сплавов сложны технически, трудоемки и требуют комплексной пробоподготовки. В ИЛ АО «НПК «Суперметалл» отбор огненно-жидкой пробы в индукционных плавильных печах, обеспечивающих постоянное перемешивание расплава, осуществляется путем его отбора в кварцевую трубку с получением пробы в виде стрежня. Быстрое охлаждение отобранной пробы исключает образование ликваций в объеме стержня, которое может привести к неоднородности структуры пробы.

На основании экспериментальных данных рассчитаны значения среднеквадратического отклонения, характеризующие показатели воспроизводимости, обусловленные анализом $U_{ан}(\sigma(\Delta)_{ан})$ и опробованием $U_{опроб}(\sigma(\Delta)_{опроб})$. Образцы были испытаны методами рентгенофлуоресцентной (РФА) и атомно-эмиссионной (АЭС) спектроскопии. Результаты экспериментального оценивания неопределенности (погрешности) показали, что среднеквадратические отклонения, характеризующие показатели воспроизводимости, обусловленные анализом, значительно выше среднеквадратических отклонений, характеризующих показатели воспроизводимости, обусловленные пробоотбором (опробованием). Таким образом, составляющая неопределенности (погрешности), обусловленная пробоотбором, не оказывает значимого влияния на конечный результат измерений и может не учитываться при определении содержания драгоценных металлов и примесей в объектах испытаний. Результаты эксперимента включены в разработанный испытательной лабораторией стандарт организации по пробоотбору и пробоподготовке драгоценных металлов и их сплавов, который успешно реализуется в НПК «Суперметалл».

(28)

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МПГ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ НИТРОВАНИЯ

^{1,2}Рябухин Е.А., ¹Маковская О.Ю., ¹Лобанов В.Г., ²Ермаков А.В.

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²АО «Уральские инновационные технологии», Екатеринбург, Россия
e.ryabukhin@pm-ural.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-127

При переработке концентратов МПГ в больших объемах образуются маточные растворы с относительно невысоким содержанием благородных металлов. С экономической точки зрения крайне важно перед сбросом таких растворов провести глубокое извлечение ценных металлов до концентраций менее 1 мг/дм³. Выбор технологии рациональной переработки этих промпродуктов во многом определяет экономическую эффективность предприятия в целом. На практике для извлечения МПГ из бедных технологических растворов применяют цементацию, ионный обмен, жидкостную экстракцию, электроэкстракцию с использованием объемных катодов, осаждение химическими реагентами и др. способы.

АО «Уралинтех», г. Екатеринбург, перерабатывает богатые концентраты МПГ АО «Норильский никель» по технологии, на одной из стадий которой проводят нитрование. Получаемые маточные растворы нитрования (МАНГ) отличаются высоким фоном нитрат-иона. В настоящее время на предприятии для извлечения МПГ используют цементацию после глубокого подкисления МАНГ соляной кислотой. Повышенный расход кислоты и затраты на последующую утилизацию сбросных растворов служат причиной поиска альтернативных методов. В работе изучены перспективы сорбционного обеднения маточных растворов нитрования, а также влияние рН раствора на процесс сорбции МПГ.

Исходный раствор МАНГ содержал, мг/дм³: 270 Pt, 1100 Pd, 4 Rh, 5 Ir, 260 Ru, рН = 5,5. Сорбцию проводили из исходных растворов МАНГ, а также из растворов после корректировки рН. Корректировку рН до значения 0,5 проводили соляной кислотой, а до рН 10,2 раствором NaOH. В экспериментах использовали иониты АВ-17, АН-31, Purolite S985, Purolite S920 в Cl-форме. Сорбцию вели в статических условиях при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 24 часов. Изменение содержания концентрации МПГ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Установлено, что сорбция платиноидов из кислых растворов протекает достаточно эффективно, однако снизить концентрацию Pt меньше чем до 20–30 мг/дм³ не удалось. Сорбция из нейтральных и щелочных растворов на анионитах практически отсутствует.

О ПРОБЛЕМЕ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРАТНЫХ ОСАДКОВ НИТРОВАНИЯ

^{1,2}Рябухин Е.А., ²Ермаков А.В., ²Скоморохов В.А., ²Борисенков А.В.

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

²АО «Уральские инновационные технологии», Екатеринбург
e.ryabukhin@pm-ural.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-128

В практике аффинажа платиновых металлов для отделения МПГ от золота и неблагородных металлов широко используют нитрование – обработку хлоридных растворов нитритом натрия. При этом МПГ остаются в растворе, а примесные цветные металлы образуют осадок простых и сложных гидроксидных соединений, золото восстанавливается до элементной формы. Часть МПГ в форме комплексных ионов сорбируется гидратным осадком, часть восстанавливается и удерживается гидратным осадком в металлической форме; и то и другое не может быть полностью удалено отмывкой. Содержание МПГ в осадке кондиционных гидроксидов нитрования составляет 0,2–1,0 %, золота до 0,2 %; основными компонентами осадка являются сложные по составу соединения меди, железа, селена, олова, теллура, мышьяка, свинца и др.

Известные способы переработки гидроксидов нитрования основаны на растворении неблагородных металлов и МПГ в слабой соляной кислоте в присутствии восстановителя. Нерастворенный остаток возвращают в голову процесса на хлорирование для извлечения благородных металлов. Данный способ существенно затрудняется при значимом содержании в осадке соединений амфотерных металлов Se, Te, Sn, As. Низкая кондиционность твердого продукта одностадийной обработки выражается в низком содержании драгоценных металлов (1–2 %). Возврат подобного продукта в голову процесса для извлечения драгоценных металлов, чаще всего на вскрытии хлорированием, приводит к накоплению в обороте аффинажа теллура и свинца, также неизбежно возрастает выход драгоценных металлов в незавершенную продукцию.

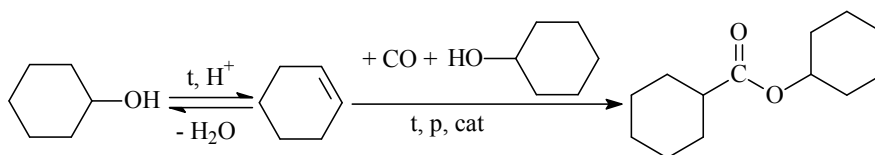
В работе изучена перспективность обработки твердого остатка на первой стадии в щелочных растворах, содержащих в качестве комплексообразователя соли оксиэтилендифосфоновой кислоты в присутствии восстановителя – алюминиевого порошка. Показана возможность получения нерастворенного остатка с суммарным содержанием благородных металлов более 5 %, содержание МПГ в маточных растворах составляет менее 1 мг/л, что повышает эффективность возврата этого продукта в голову процесса.

(30, online)
**СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ
СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
ЦИКЛОГЕКСИЛЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА
ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И СО**

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С., Козленко Д.К.
*ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого», Тула, Россия*
sevostyanova.nt@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-129

Циклогексилциклогексанкарбоксилат представляет потенциальный интерес как добавка к топливам и полупродукт в синтезе лекарственных субстанций. Данная работа посвящена исследованию совмещенных в одном реакторе процессов кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена при катализе палладий-фосфиновыми системами:



Такая организация процесса нацелена на использование доступного сырья, не требует выделения и очистки промежуточного продукта (циклогексена) и является фактором повышения ресурсосбережения и экологической безопасности.

Исследования осуществлялись в реакторе из нержавеющей стали, снабженном стеклянной вставкой, в диапазоне температур 378-398 К при давлении СО 2,1 МПа. Отбираемые в ходе экспериментов пробы реакционной массы анализировались методом ГЖХ. Были апробированы гомогенные каталитические системы, включающие Pd-содержащий каталитический предшественник (Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, ацетилацетонатпалладий(II) Pd(acac)₂ и трис(дибензилиденацетонат)палладий(0) Pd₂(dba)₃), трифенилфосфин, п-толуолсульфокислоту (TsOH) и п-тозилат натрия (TsONa). TsOH являлась катализатором дегидратации циклогексанола и со-катализатором алкоксикарбонилирования. Добавка TsONa вводилась для связывания образующейся воды и продуцирования дополнительного количества TsOH. Все соединения палладия проявили каталитическую активность. Выход целевого продукта достигал 99 %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00102, <https://rscf.ru/project/22-23-00102>.

(31)

ПОЛУЧЕНИЕ АФФИНИРОВАННОГО ЗОЛОТА ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСИ ПЛАТИНОВЫХ

Сиротина Д.Ю., Павлова Е.И., Черенько А.В.

Красцветмет, Красноярск, Россия

DSirotina@krastsvetmet.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-130

Золотосодержащее сырье, поступающее на аффинаж, имеет разнообразный химический состав. Помимо золота и серебра оно содержит примеси платиновых и цветных металлов. Технологии производства аффинированных металлов должны обеспечивать высокую производительность и качество готовой продукции, снижение энергозатрат, уменьшение потерь драгоценных металлов, возможность автоматизации процессов, улучшение условий труда. В связи с этим гидрометаллургические процессы восстановления золота из растворов имеют значительное преимущество по сравнению с электрохимическими способами.

Одним из наиболее эффективных восстановителей для осаждения золота из хлоридного раствора, содержащего примеси платиновых металлов, является нитрит натрия. Но несмотря на высокую селективность реагента по отношению к золоту, применение его имеет ряд недостатков. Это выделение в процессе восстановления значительного количества оксидов азота в газовую фазу и образование растворов с высоким содержанием нитритов и нитратов натрия.

В результате проведенных лабораторных исследований было установлено, что при использовании в качестве восстановителя раствора, содержащего нитрит и гидроксид натрия, изменяется механизм процесса осаждения золота, и он протекает без образования NO_x . Опытным путем было определено оптимальное мольное соотношение NaNO_2 : NaOH в растворе восстановителя, обеспечивающее получение аффинированного золота, повышение производительности процесса в 1,5–2 раза, снижение выделения NO_x в 5–7 раз и уменьшение содержания нитрат ионов в сбросных растворах в 1,5–2 раза.

Технология прошла стадию опытно-промышленных испытаний и внедрена в производство. Научная новизна работы подтверждена патентом Российской Федерации.

1. Золото: химия для металлургов и обогатителей. Меретуков М.А., Санакулов К.С., Зимин А.В., Арустамян М.А. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2014. – 412с.
2. Мамонов С.Н., Ильяшевич В.Д., Золотов А.Ф., Михнев А.Д., Патент РФ № 2069498.

(32)

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАНОСПЛАВЫ В СИСТЕМЕ Co-Rh, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕРМОЛИЗОМ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

^{1,2}Смирнов П.С., ²Филатов Е.Ю., ²Плюснин П.Е.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
p.smirnov1@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-131

Высокая стоимость ограничивает применение родия в качестве материала для катализа. Добавка к родию неблагородных металлов (Ni, Co, Fe) существенно снижает стоимость материала, зачастую повышает каталитическую активность за счет синергетического эффекта, а также увеличивает стабильность катализатора к закоксовыванию [1]. Для получения биметаллических частиц, содержащих в своем составе родий и неблагородный металл, может быть применен перспективный подход термического разложения соединений-предшественников.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Термическое поведение комплексных соединений изучалось методами *ex situ* РФА и ИК. Разложение в атмосфере гелия и водорода протекает однотипно: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ разлагаются в две ступени. Конечный продукт разложения в обоих случаях представляет собой твердый раствор $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$.

Благодаря изоструктурности комплексных соединений $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, возможно образование непрерывного ряда твердых растворов замещения на основе комплексных солей. При разложении такие соединения будут давать биметаллические твердые растворы с заданным соотношением металлов. В результате была приготовлена серия массивных металлсодержащих катализаторов $\text{Co}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$, $\text{Co}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}$, а также Rh, Co в качестве образцов сравнения. Активность катализаторов была изучена в реакции гидрирования монооксида углерода в метан в избытке водорода. Относительная активность катализаторов определялась по температуре полной конверсии CO. Наибольшую активность среди биметаллических образцов проявил твердый раствор $\text{Co}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-20203.

[1] Crisafulli C. et al. Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Т. 225. – №. 1-2. – С. 1-9.

(33)

**ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ NiIr СПЛАВНЫХ ЧАСТИЦ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРО И АКВАНИТРОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III),
ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

Топчиян П.А., Васильченко Д.Б.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

topchiyan@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-132

Иридий-содержащие материалы нашли широкое применение в различных каталитических процессах от селективного преобразования органических соединений, до фотокаталитического получения водорода и кислорода. В тоже время высокая цена данного металла сказывается на конечной стоимости продукта и требует разработки методик изготовления каталитических систем, способствующих снижению содержания данного металла при сохранении уже достигнутых показателей. Одним из способов достижения этой цели является введение со-катализатора, чаще всего 3d металла, что в следствие синергетического эффекта приводит к сохранению и/или повышению характеристик по сравнению с монометаллическими аналогами. Ярким примером проявления подобного эффекта являются NiIr и CoIr каталитические системы разложения гидразина [1].

В рамках данной работы будут представлены результаты исследования биметаллических NiIr каталитических систем, полученных нами с применением одновременного и последовательного методов осаждения металлов на носитель. В первом случае для осаждения используется двойная комплексная соль вида $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, во втором – методика последовательного осаждения никеля и иридия с применением высоко растворимого соединения иридия *гран*- $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Будут продемонстрированы преимущества и недостатки обоих подходов, а также результаты каталитических исследований обоих систем.

[1] Hong, X., et al. Inorg. Chem. Front. 2019, 6 (9), 2271–2278.

(34)

ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ PtO₂ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

^{1,2}Ткаченко П.А., ¹Васильченко Д.Б.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

p.tkachenko@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-133

Растущий мировой спрос на платину обусловлен преимущественно ее ролью в гетерогенном и гомогенном катализе. В связи с этим особый интерес представляет разработка и совершенствование методов получения новых эффективных каталитических материалов. В частности, химия предшественников активных форм платины становится важной темой для раскрытия новых направлений в гетерогенном катализе. В последние годы, в качестве удобного прекурсора для приготовления гетерогенных Pt-содержащих катализаторов активно применялись комплексы платины с оксианионными лигандами.

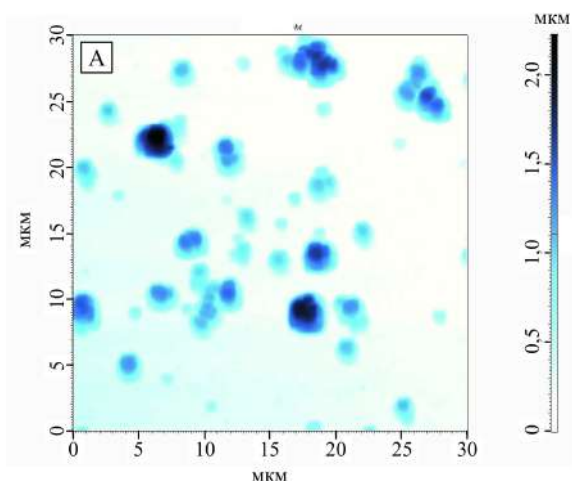


Рис. А. AFM-микрофотография частиц

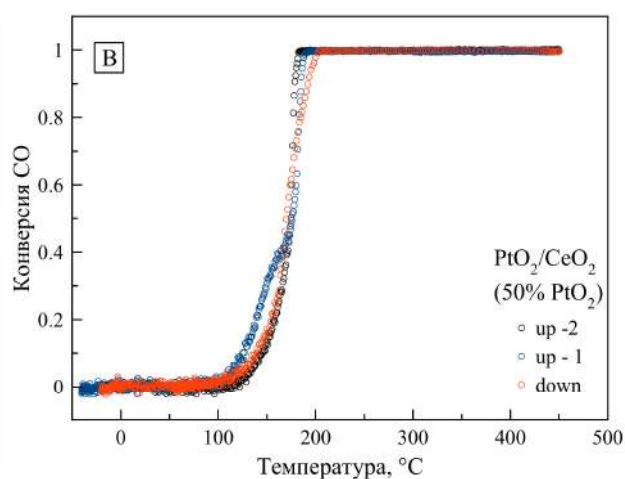


Рис. В. конверсия CO в зависимости от температуры

В данной работе мы провели исследование сернокислых и карбонатных растворов гидроксида платины (IV). В результате были определены границы концентраций реагентов и температур, в которых наблюдается тенденция к поликонденсации комплексных частиц платины с образованием гидратированного оксида платины PtO₂·xH₂O. Изучены морфология (см. рисунок А — AFM-микрофотография частиц) и спектральные характеристики этих частиц, разработаны подходы для их нанесения на различные носители. Полученные в ходе работы материалы испытаны в качестве катализаторов для различных процессов: фотокаталитическое выделение водорода (Pt/C₃N₄), окисления монооксида углерода (PtO_x/CeO₂, см. рисунок В — конверсия CO в зависимости от температуры) и селективное разложения гидразин-гидрата (Pt-Ni/C₃N₄).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10038).

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ РФА-ПВО В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ СОРБЕНТА**

^{1,2}Шигапов И.В., ^{1,2}Максимова Ю.А., ²Дубенский А.С., ³Павлова Л.А.,

¹Серегина И.Ф., ¹Большов М.А.

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

²Геологический институт РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

weertop@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-134

Определение низких содержаний благородных металлов (БМ) в сложных матрицах даже при наличии высокочувствительных инструментальных методов анализа – трудная задача, для решения которой требуется концентрирование. И большой интерес определяет возможность БМ непосредственно в твердой фазе сорбента. Предвестниками данного исследования можно назвать попытки определения БМ в сорбционном концентрате методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [1]. Но требуемый для классического РФА объем сорбционного концентрата (авторы [1] использовали колонку с полезным объемом 8 см³) значительно больше, а пределы определения значительно хуже, чем в случае современной модификации РФА-анализа с полным внешним отражением (РФА-ПВО).

Целью данного исследования было адаптировать процедуру сорбционного концентрирования БМ на пиридиниевых сорбентах с использованием микроколонки (полезный объем 150 мм³) для последующего прямого РФА-ПВО определения аналитов непосредственно в твердом сорбционном концентрате.

Разработанная авторами процедура позволяет одновременно определять Os, Ir, Pt и Au с содержаниями, отличающимися на 1-2 порядка, по L α линиям в фазе пиридиниевого сорбента с использованием РФА-ПВО, оснащенного источником рентгеновского излучения с молибденовым анодом. Предложенная процедура была опробована на стандартных образцах состава геологических и техногенных объектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00354А.

В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.

[1] Мясоедова Г.В. и др. Сорбция платины, палладия и родия на хелатообразующем сорбенте Полиоргс XI и их рентгенофлуоресцентное определение в концентрате / ЖАХ, 1988, т.43, № 4, 673-675

Заочные доклады

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ СИНТЕТИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ

Абилова У.М., Гашимова Е.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
u.abilova@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-135

В настоящее время исследование степени загрязненности окружающей среды, оценка качества пищевых продуктов и определение малых количеств ионов благородных металлов в биологических объектах является актуальной проблемой. Сложный состав анализируемых объектов и очень низкое содержание определяемого микрокомпонента на фоне мешающей матрицы затрудняет анализ, а в некоторых случаях делает невозможным получение достоверных результатов анализа. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного концентрирования.

Исследование сорбционных свойств и аналитическое применение синтетических полимерных сорбентов, содержащих хелатообразующие функциональные аналитические группы в селективном разделении и концентрировании для увеличения чувствительности при определении микроколичеств элементов, является актуальной задачей.

Синтезированы и идентифицированы полимерные сорбенты сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащие хелатообразующие фрагменты разных аминов: п-аминносалициловая кислота(М1), диаминобензидин(М2), стрептоцид(М3), о-фенилендиамин(М4). Систематически исследована сорбция микроколичеств ионов Pd(II) полученными сорбентами. Для каждой системы «элемент-сорбент» определены оптимальные условия сорбции и аналитические характеристики процесса: интервал рН максимальной степени сорбции; оптимальное время контакта; ионная сила; максимальная сорбционная емкость сорбентов по отношению к определяемым ионам металла.

Таблица. Основные показатели опытов статической сорбции (d=14 мм)

Элемент	Сорбент	СЕ, мг/г	рН _{опт.}	μ*, мол/л	Время, мин.
Pd(II)	М ₁	503	4	0,8	90
	М ₂	513	3	0,8	60
	М ₃	355	5	0,6	30
	М ₄	408	5	0,6	30

**-значение ионной силы, способствующее сильному уменьшению степени сорбции*

Сравнение сорбционных свойств сорбентов на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом показало, что сорбенты обладают более высокими сорбционными свойствами и более эффективны при определении палладия(II) с предварительным концентрированием.

Так же было проведено изучение десорбции поглощенных ионов металлов из полимерных сорбентов. Было изучено влияние различных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) одинаковой концентрации на процесс десорбции. Опыт показывает, что во многих случаях десорбционная способность HClO₄ выше.

2(4)-АМИНОПИРИДИНЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Агеева Л.С.

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

liliya-ageeva-als@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-136

Для экстракционного выделения и разделения платиновых металлов 2(4)-аминопиридины, как ароматические амины, интересны, прежде всего, потому что в зависимости от положения аминогруппы в пиридиновом кольце, природы металла, водной и органической фазы можно дифференцированно регулировать процесс группового или индивидуального выделения платиновых металлов из сложных по составу растворов [1, 2]. Известно, что ионы платиновых металлов в водных растворах образуют с 2(4)-аминопиридинами, как лигандами, ионноассоциированные, координационно-сольватированные или смешанные комплексы в зависимости от кислотности водной фазы и ввода лабилизирующих добавок [3-5]. Однако такой общий вывод основан на фрагментарных исследованиях, в основном с использованием 2-октиламинопиридина. Прикладные исследования с участием 4-октиламинопиридина, а тем более сравнительные исследования, практически отсутствуют, хотя именно такие исследования необходимы для разработки аналитических и технологических приложений. Так, например, наши исследования процессов комплексообразования Pd (II), Pt (II, IV) и ионов 3d-элементов с 2(4)-аминопиридинами в водных растворах в условиях, приближенных к условиям их экстракционного выделения, показывают, что Pd (II) образует преимущественно катионные комплексы с 2(4)-аминопиридинами, тогда как Pt (II, IV) – нейтральные. 3d-Элементы в этих условиях устойчивые комплексы не образуют.

[1] Н.А. Борщ, в книге: Теория и практика экстракционных методов. Москва, 1985. С. 111-120.

[2] Борщ Н.А., Золотов Ю.А., Колонина Л.Н., Петрухин О.М., Шевченко В.Н., Ширяева О.А. Ж. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 12. С. 2369-2373.

[3] Борщ Н.А., Петрухин О.М. Ж. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2181-2190.

[4] Борщ Н.А., Петрухин О.М., Соколов А.Б., Маров И.И. Ж. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 3. С. 734-743.

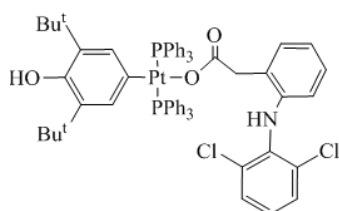
[5] Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю. Ж. физич. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 661-667.

ТРАНС-КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ С АНТИОКСИДАНТНЫМИ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

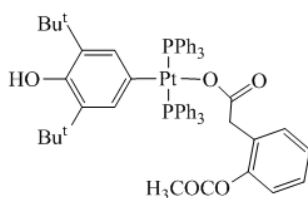
Антоненко Т.А., Шпаковский Д.Б., Грачева Ю.А., Милаева Е.Р.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
taisiya.antonenko@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-137

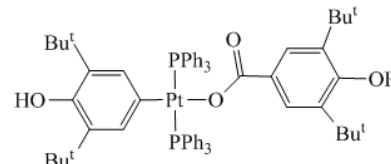
Соединения платины широко используются при лечении опухолевых заболеваний. Важную роль в процессе роста опухоли играет циклооксигеназа-2 (ЦОГ-2), ингибирующая клеточный апоптоз. Нестероидные противовоспалительные препараты, такие как диклофенак и аспирин, ингибирующие ЦОГ-2, представляют интерес для разработки лекарственных препаратов комбинированного действия. Известно, что 2,6-диалкилфенолы являются миметиками витамина Е и широко применяются в качестве антиоксидантов и могут минимизировать нежелательное токсическое действие противоопухолевых агентов. В работе получены *транс*-комплексы платины **1-3** с диклофенаком (HDic), аспирином (HAsp). 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензойной кислотой (RCOOH) и изучена их антиоксидантная активность.



RPtDic (1)



RPtAsp (2)



RPtOOCR (3)

Обнаружено, что комплексы **1** и **3** обладают более высокой способностью к одноэлектронному восстановлению по сравнению с антиоксидантом ионолом и стандартом – тролоксом (TEAC = 1.00 ± 0.01). ДФПГ-тест показал умеренную радикалсвязывающую активность комплексов по сравнению с ионолом.

Таблица 1. Значения TEAC и EC₅₀ (μM), н/а – соединение неактивно.

Соединение	TEAC (CUPRAC)	EC ₅₀ , μM (ДФПГ)
R-PtDic (1)	1.57±0.24	н/а
R-PtAsp (2)	0.66±0.01	142±62
R-PtOOCR (3)	>3	104±6
Диклофенак (HDic)	н/а	н/а
Аспирин (HAsp)	н/а	н/а
RCOOH	1.56±0.07	79±3
Ионол (R-CH ₃)	1.10±0.03	67±4

Полученные соединения могут быть испытаны в качестве цитотоксических агентов комбинированного действия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 19-53-26002 – синтез и 20-03-00471 - скрининг).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СОРБЦИИ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Волчкова Е.В., Буслаева Т.М.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

volchkovaev@bk.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-138

Катализаторы «палладий на углеродном носителе» используются в разнообразных процессах, в том числе, в реакциях каталитического гидрирования органических соединений широкого назначения. В работе представлены результаты по сорбции Pd(II) и последующего разрушения насыщенными ионами металла твердых фаз, конечным продуктом которого являются Pd-содержащие углеродные гранулы. Ранее [1] нами выявлена возможность такого способа получения каталитических материалов и установлено, что присутствие серы (4.0–4.5%) в конечном продукте является нежелательным. Изучена сорбция Pd(II) из солянокислых растворов на анионите АВ-17-8, который является доступным дешевым отечественным сорбентом и представляет собой сферические зерна желто-коричневого цвета (средний диаметр 0.315–1.25 мкм) [2]. Сорбцию проводили в статических условиях в стеклянных пробирках при комнатной температуре из растворов $K_2[PdCl_4]$ ($C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-3} - 1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в 0.01–6 М HCl. Время контакта фаз – 3 суток, $m_{sorb} = 0.05 \pm 0.001$ г, $V_{p-pa} = 10$ мл. Растворы после сорбции отделяли от сорбентов фильтрацией и определяли в них содержание Pd. Показано, что рост кислотности приводит к уменьшению сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам Pd(II) от 0.36 ммоль/г в 0.01 М HCl до 0.07 ммоль/г в 6 М HCl. Максимальная емкость сорбента по отношению к ионам Pd(II) 0.58 ммоль/г (в 0.16 М HCl). На изотерме сорбции присутствуют два плато: первое соответствует мольному отношению L: Pd(II) (где L – функциональная группа сорбента) = 1.2:1, на втором – L: Pd(II) = 1: 1.5.

В оптимальных условиях сорбции получена насыщенная ионами Pd(II) фаза сорбента, в результате термического разрушения которой образуются палладий-содержащие гранулы серого цвета. Важную роль играет режим нагрева, который существенно влияет на сохранность гранул. Полученные продукты перспективны в качестве катализаторов.

Выражаем благодарность ЦКП РТУ МИРЭА.

[1] Волчкова Е.В., Филинова А.С. Цветные металлы, 2021, 6, 31-38.

[2] ГОСТ 20301-74. Смолы ионообменные. Аниониты. Переиздание (август 1992 г.), https://standartgost.ru/g/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2_20301-74.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВЫСОКОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Катасонова О.Н., Моходоева О.Б., Осипов К.Б., Марютина Т.А.
ИЦ МФТИ, Москва, Россия
katonova_ol@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-139

Область применения платиновых металлов разнообразна: от производства ювелирных украшений и медицинских изделий до катализаторов и компонентов электроники. При выборе способов извлечения и разделения платины и палладия из сложных матричных растворов после гидрометаллургической переработки металло-содержащего сырья должны учитываться ряд дополнительных критериев, таких как высокие кислотность и хлоридный фон, присутствие окислителей, большое количество матричных компонентов.

Экстракционный метод выделения и разделения платиновых металлов весьма привлекателен, поскольку характеризуется высокой селективностью, полнотой разделения и получения чистых фракций целевых металлов [1]. Экстракционные методы выделения и разделения платиновых металлов внедрены в промышленность в середине 1970-х годов и используются до настоящего времени (Vale S.A., Johnson Matthey и Anglo American Platinum) [2].

В докладе представлены сравнительные данные по эффективности экстракционных систем на основе доступных, коммерческих реагентов (ТБФ, ТОФО, ТОДГА, ДОСО, ДБСО, Adogen – 464, ТОА) применительно к задаче экстракционного выделения и разделения платиновых металлов из модельных растворов разного состава. Изучено поведение Pd(II), Pt(IV) и матричных компонентов в зависимости от величины хлоридного фона, кислотности модельного раствора, природы и концентрации экстрагентов, реэкстрагентов, растворителей. В оптимальных условиях при количественном извлечении платины и палладия степень чистоты их отдельных выделенных фракций составила: от 98.5% для Pd и 97,2% Pt и до 99.6% для обоих металлов из модельных растворов с концентрацией HCl 1-5М и хлорид-иона до 300 г/л. Предложен рабочий вариант экстракционной схемы выделения и селективного разделения платины и палладия из модельных растворов, близких по составу к технологическим концентратам благородных металлов.

[1]. J. Wang, W. Xu, H. Liu, F. Yu, H. Wang Extractant structures and their performance for palladium extraction and separation from chloride media: A review // Minerals Engineering 163 (2021) 106798.

[2]. F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport Chapter 37 - refining of the platinum-group metals // Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport (Eds.), Elsevier, Oxford (2011), pp. 489-534.

ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

¹Ревякова А.К., ²Буслаева Т.М., ¹Васекина Т.Ф.

¹АО «НПК «Суперметалл» имени Е. И. Рывина, Москва, Россия

²Российский Технологический Университет – МИРЕА, Москва, Россия

romanova_angelina_2000@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-140

Платина марки А0 со значением W_{100} (относительное сопротивление образцов проволоки соответственно при 100 и 0 °С, отожженных при температуре 800–850 °С в воздушной среде в течение 30–60 мин.) не менее 1,3925 используется для получения проволоки для термопреобразователей сопротивления и эталонных термопар [1]. Классический способ очистки платины путем осаждения гексахлорплатината аммония (ГХПА) из раствора платинохлористоводородной кислоты с последующим термическим разложением ГХПА [2] не дает нужной степени чистоты за один цикл очистки даже при использовании реактивов особой чистоты. Нужная степень очистки достигается после трех-четырех последовательных перекристаллизаций. Последующие перекристаллизации приводят к уменьшению значения W_{100} , за счет накопления в платиновой губке примесей, которые содержатся в применяемых кислотах и дистиллированной воде.

Нами была проведена очистка соляной и азотной кислот и дистиллированной воды при помощи системы очистки кислот методом перегонки СПК-1М ООО «АНАЛИТ ПРОДАКТС». Полученные дистилляты были исследованы на содержание примесей методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы. Результаты исследования показали, что полученные дистилляты имеют чистоту на порядок более высокую, чем исходные дистиллированная вода и кислоты, по содержанию всех лимитируемых примесей.

Очистка платины методом осаждения с использованием перегнанных воды и кислот позволила получить требуемые значения W_{100} за один-два цикла очистки.

[1] ГОСТ 21007-2014 Проволока из платины для термопреобразователей сопротивления. 8 с.

[2] Масленицкий И.Н. *Металлургия благородных металлов: Допущено в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности "Металлургия цветных металлов"*. Москва: *Металлургия*, 1972. 366 с.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

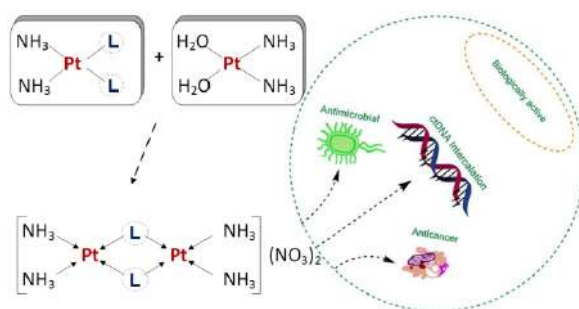
Салищева О.В., Просеков А.Ю.

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия
salishcheva_ov@mail.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-141

Проблемы резистентности микроорганизмов и побочных эффектов, связанных с применением известных бактериальных препаратами, стимулируют исследования, направленные на поиск новых соединений с улучшенными свойствами [1]. Известно множество комплексов на основе ионов Pt(II) и Pd(II), и исследована их антимикробная активность. Среди них азотсодержащие биологически активные комплексы, проявляющие большую ДНК-связывающую и антимикробную активность [2], полиядерные хелаты Pd(II) с полиаминами [3], показывающие большие морфологические изменения в конформации ДНК, вызывающие искажение и локальную денатурацию структуры белка с высвобождением оснований гуанина.

Нами синтезированы и исследована биологическая активность моноядерных и биядерных комплексов Pt(II) и Pd(II), содержащих концевые и мостиковые нитрит-лиганды, в отношении тест-культур *Bacillus subtilis* B4647, *Aspergillus brasiliensis* (niger) F679, *Pseudomonas aeruginosa* B8243, *Escherichia coli* [4]. Результаты показали высокую активность биядерного комплекса Pd(II).



[1] O.V. Salishcheva, A.Yu. Prosekov. *Food and Raw Materials*. **2020**;8(2):298–311.

[2] M.V. Lunagariya, et. al. *Applied Organometallic Chemistry*. **2018**;32(4):e4222.

[3] O. Corduneanu, et. al. *Analytical chemistry*. **2010**;82(40):1245-52.

[4] O.V. Salishcheva, et. al. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. **2021**;11(4): 651-662.

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИОНЫ N-ГЕТЕРОЦИКЛОКАРБОНОВЫХ И N-ГЕТЕРОЦИКЛОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

¹Шишилов О.Н., ²Ахмадуллина Н.С., ¹Зайцева А.М., ¹Конькова Е.С., ¹Флид В.Р.

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

oshishilov@gmail.com

DOI: 10.26902/Chern-2022-142

Анионы N-гетероциклокарбонновых кислот широко используются в качестве лигандов координационных полимеров, а также входят в состав гомогенных катализаторов селективных превращений органических субстратов. Так, ранее было показано, что алкильные комплексы палладия, содержащие анионы пиридин-2-карбонных и пиридин-2-сульфоновых кислот, могут быть эффективными катализаторами селективного окисления спиртов [1]. В связи с этим нами был выполнен синтез и исследование карбонильных комплексов палладия, содержащих остатки тех же кислот.

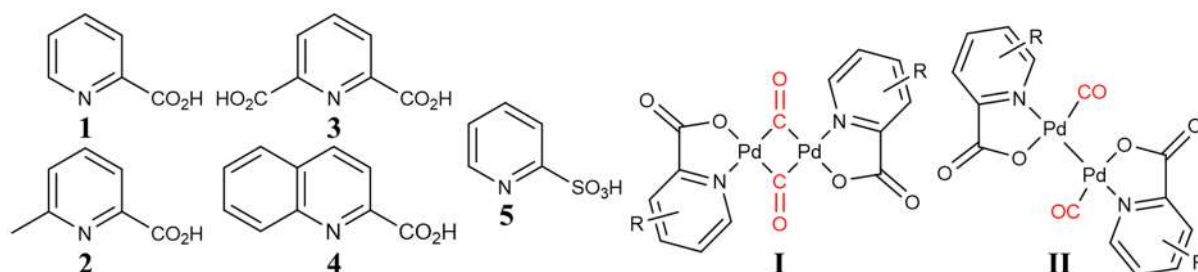


Рис. 1. N-гетероциклокарбонновые кислоты и наиболее вероятное строение соответствующих карбонильных комплексов палладия.

Показано, что взаимодействие $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{EtCO}_2)]_n$ с перечисленными кислотами приводит к образованию комплексов состава $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{RCO}_2)]_n$ или $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{RSO}_3)]_n$. Согласно данным ИК-спектроскопии, карбоксилатные и сульфонатные группы имеют, по всей видимости, терминальную координацию во всех случаях. В то же время, полосы валентных колебаний CO-лигандов для комплексов с анионами **1**, **3** и **5** лежат в интервале $1976\text{--}1916\text{ см}^{-1}$, что указывает на мостиковую их координацию, а для комплексов с анионами **2** и **4** – в интервале $2091\text{--}2045\text{ см}^{-1}$, характерном для терминальных CO-групп. С учётом состава и координации лигандов был предложен ряд возможных структур полученных соединений и на основании результатов расчётов (DFT, Prioada v. 19, PBE/L11) определено наиболее вероятное строение обоих типов комплексов (рис. 1 – тип I для комплексов с анионами **1**, **3** и **5** и тип II – для комплексов с анионами **2** и **4**).

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ НА СОРБЦИЮ РОДИЯ(III)

Егоров С.А., Турцева И.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
egorovserg-92@yandex.ru

DOI: 10.26902/Chern-2022-143

Извлечение родия(III) из отработанных растворов аффинажа платиновых металлов (ПМ), содержащих ПМ в концентрациях до нескольких сотен мг/л, вызывает существенные затруднения. В таких растворах всегда присутствует NH_4Cl , который вводится в растворы при аффинаже платины или образуется в ходе нейтрализации аммиаком кислых растворов при аффинаже палладия. Одним из перспективных методов извлечения родия(III) из хлоридных растворов является сорбционный метод. При этом практически во всех работах, посвященных изучению сорбции родия(III) из хлоридных растворов, объектом исследований являются чисто солянокислые растворы, в которых отсутствовал NH_4Cl . Сведений о влиянии NH_4Cl на сорбцию родия(III) из солянокислых растворов нами не было найдено. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния NH_4Cl на равновесие, кинетику и динамику сорбции родия(III) на нескольких слабоосновных анионитах с полиаминными и ионите с тиомочевинными функциональными группами. Установлено, что частичная замена HCl как источника хлорид-иона на NH_4Cl при поддержании общей постоянной концентрации хлорид-иона 4 моль/л приводит к уменьшению коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на всех опробованных ионитах прямо пропорционально повышению доли NH_4Cl в растворе. Значения емкости всех ионитов по родию(III) при сорбции из раствора смеси 1 М HCl и 3 М NH_4Cl в 2,5–6 раз ниже значений емкости, достигаемой при сорбции из 4 М растворов HCl , при равных равновесных концентрациях родия(III). В то же время присутствие в растворе NH_4Cl приводит лишь к незначительному снижению скорости сорбции родия(III) на полиаминных анионитах. При изучении сорбции родия(III) на полиаминных анионитах в динамических условиях из раствора состава, г/л: Rh(III) 0,2; NH_4Cl 133,7; HCl 54,7; Fe(III) 5,0; Al(III) 4,2; Zn(II) 4,0; Sn(IV) 6,0, установлено, что достигаемая в этих условиях динамическая обменная емкость анионитов по родию(III) в ~ 3,7 раза ниже емкости, достигаемой при сорбции из раствора HCl с той же концентрацией хлорид-иона, но не содержащего NH_4Cl . Тем не менее, применение наиболее селективного из этих анионитов – анионита MTS9841, обеспечивает не менее чем 98 %-ное извлечение родия(III) из раствора приведенного состава. Из насыщенного анионита родий(III) достаточно полно (на ~95 %) десорбируется подкисленным раствором тиомочевины при повышенной температуре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Abramov P.A.	143	Бауман Ю.И.	127, 128
Bakaev I.V.	131	Баутина С.А.	132
Gushchin A.L.	131, 143	Бедило А.Ф.	110, 119
Jena H.S.	117	Белаш М.Ю.	113
Komlyagina V.I.	143	Белоусов О.В.	88, 85, 89
Okubazghi T.H.	38	Белоусова Н.В.	85
Romashev N.F.	131, 143	Белых Л.Б.	120
Абдусаломов А.А.	86	Беляев А.В.	61
Абилова У.М.	169	Бердюгин С.Н.	54, 142
Абрамов З.Д.	48, 51	Бехтерев А.В.	31
Абрамов П.А.	27, 38, 53	Блохин А.А.	177
Агафонцев А.М.	50	Богомолова Т.С.	101
Агеева Л.С.	170	Большов М.А.	81, 165
Акименко А.А.	88	Борисенков А.В.	153, 159
Акимова А.В.	18, 69	Борисов Р.В.	85, 88, 89
Анаников В.П.	15	Боронин А.И.	102, 111
Андрющенко Е.С.	124	Борягина И.В.	133
Антоненко Т.А.	171	Брук Л.Г.	137
Антонова О.В.	99	Брылев К.А.	4
Анчутина Е.А.	67, 70	Булавченко А.И.	106
Арешина Н.С.	84	Булушев Д.А.	117, 136
Артемьев А.В.	39, 40	Буслаева Т.М.	13, 134, 172, 174
Архипенко А.А.	139	Бухбиндер Г.Л.	30, 68, 71
Асанов И.П.	103, 105	Бухтияров В.И.	20
Асанова Т.И.	103, 105	Бушуев М.Б.	50, 61, 132
Афонникова С.Д.	128	Быков М.В.	48, 51
Ахмадуллина Н.С.	144, 176		

Б

Бабенко А.В.	72	Варьгин А.Д.	128
Байдина И.А.	61, 147	Васекина Т.Ф.	133, 157, 174
Бакаев И.В.	53	Васильев Р.Е.	92
Бакланова Н.И.	28, 91, 104, 112, 114, 151	Васильева И.Е.	19
Баннх Д.А.	104	Васильева К.В.	150
Барановская В.Б.	139	Васильченко Д.Б.	41, 42, 43, 59, 61, 163, 164
Бардина Е.Э.	40	Ведягин А.А.	29, 127, 128
Басова Т.В.	115, 116	Великая Т.И.	68, 71
Баташев С.А.	160	Веприкова Е.В.	113
		Викулова Е.С.	115, 123

Воинков Р.С.	80	Е	
Волженин А.В.	135	Егоров С.А.	177
Волков А. Ю.	99, 100	Егошина А.В.	125
Волкова Е.Г.	99, 100	Емельянов В.А.	87
Волчкова Е.В.	172	Еремеева А.А.	54, 142
Воробьев В.А.	87	Ермаков А.В.	153, 156, 158, 159
Воробьева С.Н.	61, 132	Ефременко Ю.А.	94
Воронцов К.А.	84	Ж	
Вострикова К.Э.	60	Жданкин Г.И.	42
Высотина А.Е.	124	Жирнова А.С.	141
Г		З	
Гаврилова Т.А.	104	Задесенец А.В.	47, 49, 105, 109, 111
Гаджиева С.Р.	169	Зайцева А.М.	176
Гакиев А.Л.	86	Зверева А.А.	80
Гаранин В.Г.	31	Зверева В.В.	105, 117
Гаркуль И.А.	47, 49	Зверева В.Н.	103
Гашимова Е.Н.	169	Зелях Я.Д.	80
Герасимов Е.Ю.	105, 117	Зубов Д.Д.	65, 74, 76
Глебов Е.М.	42, 58, 59	И	
Глинская Л.А.	50	Измайлов Р.Р.	72
Голосов М.А.	112	Ильин И.Ю.	123
Голубева Ю.А.	50	Ильина Е.В.	110, 119
Голубь Ф.С.	117, 136	Ионин В.А.	113
Горбунова Ю.Г.	17	Исупова Л.А.	108
Гордеева Н.А.	137	К	
Грачева Е.В.	23, 44, 45, 149	Казаченко А.С.	113
Грачева Ю.А.	171	Калинин Р.Г.	125
Гривин В.П.	42, 46, 59	Каменщиков А.Е.	18, 69
Громилов С.А.	109	Кардаш Т.Ю.	102
Гусева Е.В.	52, 138	Касиков А.Г.	84
Гущин А.Л.	38, 40, 53, 147	Касимов Ш.А.	95, 96
Д		Катасонова О.Н.	173
Давыдова М.П.	40	Кибис Л.С.	102
Дальнова Ю.С.	139	Климов О.В.	101
Демидов В.Н.	140	Клямер Д.Д.	116
Демидова М.Г.	106	Ковалева О.В.	5, 16, 65, 74, 76
Демьянов Я.В.	39	Козленко Д.К.	160
Доброхотова Е.В.	56, 57, 155	Кокина Т.Е.	50
Доровских С.И.	115, 116	Колмачихина О.Б.	83
Дрогобужская С.В.	84, 126	Колодин А.Н.	106
Дроздов В.А.	72	Комлягина В.И.	53
Дубенский А.С.	81, 139, 165		

Конькова Е.С.	144, 176	Максимова В.В.	73, 148
Коренев С.В.	103, 105, 111, 127, 145	Максимова Ю.А.	81, 165
Корнаухова Т.А.	120	Максимовский Е.А.	105
Королев А.А.	80	Марков Д.Б.	133
Корольков И.В.	147	Мартынов А.Г.	17
Коротаев Е.В.	37	Марютина Т.А.	93, 173
Коротков В.А.	68, 71	Мастюгин С.А.	80
Коротченкова О.В.	79	Матвеева С.Г.	59
Коскин А.П.	110, 119	Махнева Ю.А.	75
Костин Г.А.	14	Медведев Н.С.	21, 135
Краюхин С.А.	80	Межевая Л.Ю.	139
Кройтор А.П.	17	Мельников А.А.	58, 59
Кротова А.И.	102	Мельникова Т.И.	52
Кузнецов А.П.	74	Метелица С.И.	146
Кузовлев А.С.	137	Милаева Е.Р.	171
Кузьменко А.В.	80	Миленькая Е.А.	120
Кузьменко Г.Ф.	156	Мильман Б.М.	92
Култышкина Е.К.	56, 57, 107, 155	Миронов И.В.	33
Курбатова Е.В.	70	Миронова А.Д.	45, 149
Л		Мишаков И.В.	127, 128
Лабусов В.А.	31	Морозова Н.Б.	115, 116, 123
Лавренев А.В.	72, 37	Моходоева О.Б.	73, 93, 148, 173
Лагунова В.И.	145	Мурашкин Ю.В.	177
Ларичева Ю.А.	55	Н	
Латыпов Д.Ю.	5, 16	Невкрытов И.А.	76
Левченко Л.М.	82	Нетрусов А.О.	92
Леонтьева Н.Н.	72	Неудачина Л.К.	94
Ливинец А.А.	99	Никифоров Я.А.	114, 151
Лисаков Ю.Н.	68, 71	Николаева Н.С.	150
Лисиенко М.Д.	67, 70	Новикова О.С.	99
Лисицын А.С.	101	Носков А.С.	101
Лобанов В.Г.	83, 156, 158	О	
Лозанов В.В.	91, 104, 112, 114, 151	Огаркова Н.К.	107
Лосев В.Н.	146	Оносов Д.В.	79
М		Оносова Е.Ф.	79
Мазняк Н.В.	146	Орлов Т.О.	51
Маклашова Е.Д.	90	Орлов Т.С.	48
Маковская О.Ю.	90, 158	Осипенко А.А.	66
Макотченко Е.В.	147	Осипов К.Б.	173
		Осипова В.А.	94
		Остапчук И.С.	152

П

Павлова Е.И.	161
Павлова Л.А.	81, 165
Падерина А.В.	44
Панина Н.С.	134
Парамонова Е.Л.	152
Пармон В.Н.	136
Пастухова Ж.Ю.	137
Пахомова М.В.	48, 51, 140
Петров В.В.	153
Петров С.А.	37
Петрова Н.И.	135, 154
Петровский С.К.	44, 45, 149
Плюснин В.Ф.	42, 46, 59
Плюснин П.Е.	105, 127, 128, 162
Подгорбунская П.О.	99
Подлипская Т.Ю.	106
Поздняков И.П.	58
Польггалов С.Э.	90
Попов А.А.	128
Попова А.С.	107
Поповецкий П.С.	106
Пославская Е.С.	68, 71
Просеков А.Ю.	175
Прохоров В.А.	16
Пузырев И.С.	94
Пухова О.Е.	157
Пушкарь С.В.	156
Пшеничная А.С.	88
Пшеничный Д.С.	155

Р

Рахманова М.И.	38, 50
Ревякова А.К.	174
Рогозина М.В.	59
Родионова А.С.	160
Ромашев Н.Ф.	53
Рубан Н.В.	87
Руднева Ю.В.	127
Рудницкая О.В.	56, 57, 155
Рэ Ф.П.	60
Рябухин Е.А.	158, 159

С

Садыков Е.Х.	40
Саланов А.Н.	108, 141
Салищева О.В.	175
Сапрыкин А.И.	21, 135, 154
Светличный В.А.	111
Свинцицкий Д.А.	102
Севостьянова Н.Т.	160
Семионова В.В.	58
Сергеевичев Д.С.	115
Серебренникова П.С.	109
Серегина И.Ф.	81, 165
Серкова А.Н.	108
Сизинцева К.Д.	50
Сиротина Д.Ю.	161
Скоморохов В.А.	153, 156, 159
Скрипников А.С.	113
Скрипов Н.И.	120
Славинская Е.М.	102, 111
Сметанников А.Ф.	79
Смирнов П.С.	162
Смирнова М.Ю.	101
Соловьева М.П.	65, 74
Стадниченко А.И.	32, 111
Степаненко С.А.	110
Стеренчук Т.П.	120
Стонкус О.А.	102, 111
Стрельцова Х.И.	94
Суслов Д.С.	48, 51
Сухаржевский С.М.	140
Сухих Т.С.	61, 123
Сучкова А.В.	48, 51
Сычев В.В.	113

Т

Таран О.П.	113
Терёшина Т.А.	56, 155, 57
Тер-Оганесянц А.К.	92
Тертышный И.Г.	139
Тимофеев К.Л.	80
Ткачев А.В.	50
Ткачев С.В.	41, 61

Ткаченко П.А.	41, 164	Шаповалов С.С.	107
Топчийн П.А.	43, 163	Шеховцов Н.А.	61, 132
Трошкина И.Д.	86	Шивцов Д.М.	110, 119
Трубина С.В.	117	Шигапов И.В.	81, 165
Тураев Х.Х.	95, 96	Широкая А.А.	126
Турцева И.А.	177	Шишилов О.Н.	144, 176
У, Ф		Шишов А.Ю.	73
Уткин А.В.	91, 112	Шкинев В.М.	93, 148
Федорова Е.А.	102	Шмелев Н.Ю.	38
Федунов Р.Г.	59	Шмидт Ф.К.	120
Фесик Е.В.	52, 138	Шпак Л.П.	133
Филатов Е.Ю.	145, 162	Шпаковский Д.Б.	171
Флид В.Р.	144, 176	Шубин Ю.В.	111, 127, 128
Х		Шунин В.А.	80
Хабибулина Р.Э.	83	Я	
Харламова В.Ю.	33	Якушев И.А.	57, 107
Холмогорова А.С.	94	Ярына В.А.	18, 69
Храненко С.П.	109	Яцевич С.А.	86
Хрусталеv В.Н.	56, 57		
Ц, Ч		Abramov P.A.	143
Цивадзе А.Ю.	17	Bakaev I.V.	131
Черенько А.В.	161	Gushchin A.L.	131, 143
Чырагов Ф.М.	169	Jena H.S.	117
Ш		Komlyagina V.I.	143
Шабанова Е.В.	19	Okubazghi T.H.	38
Шакирова О.Г.	37	Romashev N.F.	131, 143
Шапаренко Н.О.	106		

СОДЕРЖАНИЕ

Вступительное слово Председателя Оргкомитета XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов д.х.н., профессора РАН Брылева К.А.	4
Латыпов Д.Ю., Ковалева О.В. НОВОСИБИРСКИЙ АФФИНАЖНЫЙ ЗАВОД ИСТОКИ, ИСТОРИЯ И НАСТОЯЩЕЕ	5
Пленарные доклады	11
Буслаева Т.М. АНАЛИЗ РЫНКА ПАЛЛАДИЯ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ	13
Костин Г.А. НОВЫЕ НИТРОЗОКОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ФОТОХИМИЯ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	14
Анаников В.П. ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – ОСНОВА ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 21-ГО ВЕКА	15
Латыпов Д.Ю., Ковалева О.В., Прохоров В.А. НОВОСИБИРСКИЙ АФФИНАЖНЫЙ ЗАВОД ИСТОКИ, ИСТОРИЯ И НАСТОЯЩЕЕ	16
Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Кройтор А.П., Цивадзе А.Ю. ПАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕТРАПИРРОЛЬНОМ ОКРУЖЕНИИ – КЛЮЧ К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ	17
Ярына В.А., Акимова А.В., Каменщиков А.Е, ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ СПЕКТРАЛЬНЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ, МАТЕРИАЛАМИ И ПОДДЕРЖКОЙ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ	18
Васильева И.Е., Шабанова Е.В. СОВРЕМЕННАЯ ПАРАДИГМА ГЕОАНАЛИЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ	19
Бухтияров В.И. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА: ОПЫТ ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН	20
Сапрыкин А.И., Медведев Н.С. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИНХ СО РАН (ОБЗОР)	21
Грачева Е.В. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pt(II), И КАК ИМИ УПРАВЛЯТЬ	23
Ключевые доклады	25
Абрамов П.А. КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ПОЛИОК- СОМЕТАЛЛАТОВ	27

Бакланова Н.И. ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ – НОВАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	28
Ведягин А.А. РОЛЬ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В АВТОМОБИЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ: ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	29
Бухбиндер Г.Л. АНАЛИЗ ЗОЛОТА: АЭС-ИСП ИЛИ ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ?	30
Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г. ВЫСОКОИНФОРМАТИВНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	31
Стадниченко А.И. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ Pt и Pd ЦЕРИЙ-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ: АНОМАЛЬНОЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО, ОКИСЛЕНИЕ СО ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ, ВЫСОКАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ	32
Миронов И.В., Харламова В.Ю. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(I) С ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ТИОЛАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	33
Устные доклады. Секция 1	35
Шакирова О.Г., Коротаев Е.В., Петров С.А., Лавренова Л.Г. ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ $[Ag(CN)_2]^-$ и $[Au(CN)_2]^-$ на ХАРАКТЕР СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ	37
Шмелев Н.Ю., Okubazghi T.H., Абрамов П.А., Рахманова М.И., Гущин А.Л. КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С БИПИРИДИНОВЫМИ И ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	38
Демьянов Я.В., Артемьев А.В. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Au(I), Au(I)-Cu(I) и Au(I)-Ag(I) НА ОСНОВЕ ТРИС(6-МЕТИЛ-2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА	39
Бардина Е.Э., Артемьев А.В., Давыдова М.П., Садыков Е.Х., Гущин А.Л. КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С РЕДКИМИ ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА	40
Васильченко Д.Б., Ткаченко П.А., Ткачев С.В. О СОСТОЯНИИ ПЛАТИНЫ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ	41
Жданкин Г.И., Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Васильченко Д.Б. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ ДИАЗИДНОГО КОМПЛЕКСА Pt(IV), ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ	42
Топчиян П.А., Васильченко Д.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ АКВАНИТРОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)	43
Падерина А.В., Петровский С.К., Грачёва Е.В. БИС-АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	44

Петровский С.К., Миронова А.Д., Грачёва Е.В. ГОМОЛЕПТИЧЕСКИЕ БИС-АЛКИНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА	45
Плюснин В.Ф., Гривин В.П. ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $PtCl_6^{2-}$ И СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) С БИООРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	46
Гаркуль И.А., Задесенец А.В. ОКСАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С НЕБЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ	47
Быков М.В., Суслов Д.С., Пахомова М.В., Абрамов З.Д., Сучкова А.В., Орлов Т.С. КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	48
Задесенец А.В., Гаркуль И.А. ДВОЙНЫЕ ОКСАЛАТЫ РОДИЯ И ПАЛЛАДИЯ С ПОЗДНИМИ 3d-МЕТАЛЛАМИ	49
Кокина Т.Е., Агафонцев А.М., Рахманова М.И., Сизинцева К.Д., Голубева Ю.А., Глинская Л.А., Бушуев М.Б., Ткачев А.В. КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТЫ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА	50
Суслов Д.С., Быков М.В., Пахомова М.В., Абрамов З.Д., Сучкова А.В., Орлов Т.О. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТИОННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	51
Фесик Е.В., Мельникова Т.И., Гусева Е.В. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРААММИНОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С ОКСОМЕТАЛЛАТАМИ В ВОДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (АВТОКЛАВНЫЕ УСЛОВИЯ)	52
<u>Ромашев Н.Ф.</u> , Комлягина В.И., Бакаев И.В., Абрамов П.А., Гущин А.Л. КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОТИВОРАКОВАЯ АКТИВНОСТЬ	53
Бердюгин С.Н., Еремеева А.А. СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ОКСИДОВ РОДИЯ И СТРОНЦИЯ	54
Ларичева Ю.А. НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВОРАКОВЫЕ АГЕНТЫ	55
Терёшина Т.А., Рудницкая О.В., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Хрусталев В.Н. ПЕРВЫЙ ХЛОРИДОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЙ КОМПЛЕКС ИРИДИЯ(IV)	56
Рудницкая О.В., Терёшина Т.А., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К., Якушев И.А., Хрусталев В.Н. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА $[N(dmsO)_2]_2[IrCl_6]$	57

Семионова В.В, Глебов Е.М., Поздняков И.П., Мельников А.А. ФОТОХИМИЯ ФОТОАКТИВИРУЕМОГО ПРОТИВОРАКОВОГО ДИРОДИЕВОГО КОМПЛЕКСА	58
Глебов Е.М., Матвеева С.Г., Федунов Р.Г., Рогозина М.В., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Васильченко Д.Б., Мельников А.А. ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $OsCl_6^{2-}$	59
Рэ Ф.П., Вострикова К.Э. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(III) С НИТРОНИЛ- И ИМИНОНИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ	60
Воробьева С.Н., Байдина И.А., Сухих Т.С., Васильченко Д.Б., Ткачев С.В., Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б., Беляев А.В. НОВЫЕ НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III)	61
Устные доклады. Секция 2	63
Ковалева О.В., Зубов Д.Д., Соловьева М.П. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ	65
Осипенко А.А. РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РБМ ДЛЯ ИХ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ И ВНУТРИГРУППОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ	66
Анчутина Е.А., Лисиенко М.Д. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАВЛЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, АТТЕСТОВАННЫХ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ СПОСОБОМ ПО ПРОЦЕДУРЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, В КАЧЕСТВЕ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ	67
Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А., Пославская Е.С., Великая Т.И., Лисаков Ю.Н. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРИМЕСЕЙ В СЕРЕБРЕ И ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП	68
Акимова А.В., Каменщиков А.Е., Ярына В.А. ЭФФЕКТ ОТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС) В КОМБИНАЦИИ С МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (ЭД-РФА)	69
Лисиенко М.Д., Анчутина Е.А., Курбатова Е.В. МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦА ЗОЛОТА ЛИГАТУРНОГО, СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАТИНУ	70
Коротков В.А., Пославская Е.С., Бухбиндер Г.Л., Великая Т.И., Лисаков Ю.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДМ МЕТОДОМ АЭС-ИСП СПОСОБОМ ОГРАНИЧИВАЮЩИХ СТАНДАРТОВ	71
Измайлов Р.Р., Бабенко А.В., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Лавренов А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В АНАЛИЗЕ УГЛЕРОДНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	72
Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шишов А.Ю. ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ЖИДКОСТНОЙ И ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА	73

Кузнецов А.П., Ковалева О.В, Зубов Д.Д., Соловьева М.П. ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	74
Махнева Ю.А. ВАЖНОСТЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА АФФИНАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ	75
Невкрытов И.А., Ковалева О.В., Зубов Д.Д. ЛАБОРАТОРНАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА В ОБЩЕЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СЕТИ АФФИНАЖНОГО ЗАВОДА	76
Устные доклады. Секция 3	77
Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Коротченкова О.В., Оносова Е.Ф. ИЗВЛЕЧЕНИЕ Pd, Pt, Ag ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ К-Mg РУД	79
Зелях Я.Д., Королев А.А., Тимофеев К.Л., Краюхин С.А., Воинков Р.С., Шунин В.А., Кузьменко А.В., Зверева А.А., Мاستюгин С.А. СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СЫРЬЯ	80
Максимова Ю.А., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Шигапов И.В., Серегина И.Ф., Большов М.А. СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ	81
Левченко Л.М. ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ	82
Хабибулина Р.Э., Лобанов В.Г., Колмачихина О.Б. ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ХЛОРА	83
Касиков А.Г., Арешина Н.С., Дрогобужская С.В., Воронцов К.А. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДНЫХ АНОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ	84
Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В. ЭФФЕКТИВНОСТЬ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	85
Трошкина И.Д., Гакиев А.Л., Абдусаломов А.А., Яцевич С.А. СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	86
Емельянов В.А., Воробьев В.А., Рубан Н.В. ТРИНИТРАТОДИАММИНОКОМПЛЕКС НИТРОЗОГУТЕНИЯ – НОВЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	87
Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Пшеничная А.С. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА Rh-Ir В ТИТАНОВОМ АВТОКЛАВЕ	88
Борисов Р.В., Белоусов О.В. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИРИДИЯ	89
Польгалов С.Э., Маклашова Е.Д., Маковская О.Ю. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	90

Лозанов В.В., Уткин А.В., Бакланова Н.И. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ С ДИБОРИДАМИ ГАФНИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	91
Тер-Оганесянц А.К., Нетрусов А.О., Мильман Б.М., Васильев Р.Е. КОМПЛЕКСНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОМЫШЬЯКОВИСТЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	92
Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Марютина Т.А. НОВЫЕ ЗЕЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	93
Стрельцова Х.И., Холмогорова А.С., Ефременко Ю.А., Неудачина Л.К., Осипова В.А., Пузырев И.С. СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ Au (III), Pd (II), Pt (IV) НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНАХ	94
Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. СОРБЦИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ	95
Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ОСМИЯ И ПАЛЛАДИЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕМ СОРБЕНТОМ	96
Устные доклады. Секция 4	97
Волков А. Ю., Антонова О.В., Ливинец А.А., Подгорбунская П.О., Волкова Е.Г., Новикова О.С. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТОМЕДНЫХ СПЛАВОВ	99
Волкова Е.Г., Волков А.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Al_2Au	100
Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Лисицын А.С., Климов О.В., Носков А.С. ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА ПЛАТИНЫ НА СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/ZSM-23- Al_2O_3	101
Кибис Л.С., Кротова А.И., Федорова Е.А., Кардаш Т.Ю., Стонкус О.А., Свиницкий Д.А., Славинская Е.М., Боронин А.И. МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РОДИЯ КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ	102
Асанова Т.И., Зверева В.Н., Коренев С.В., Асанов И.П. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ОСМИЯ: СВОЙСТВА И ИХ ПОТЕНЦИАЛ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСПЛАВОВ	103
Баннх Д.А., Гаврилова Т.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ИРИДИЯ С БОРИДОМ ДИВОЛЬФРАМА	104
Зверева В.В., Асанова Т.И., Асанов И.П., Задесенец А.В., Герасимов Е.Ю., Плюснин П.Е., Максимовский Е.А., Коренев С.В. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСПЛАВА $Pt_{0.5}Os_{0.5}$ В ХОДЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $(NH_4)_2[Pt_{0.5}Os_{0.5}Cl_6]$: МОРФОЛОГИЯ, ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА	105

Подлипская Т.Ю., Шапаренко Н.О., Демидова М.Г., Поповецкий П.С., Колодин А.Н., Булавченко А.И. ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ СОЛЬВЕНТНЫХ ЗОЛОТЫХ И СЕРЕБРЯНЫХ ЧЕРНИЛ	106
Попова А.С., Шаповалов С.С., Огаркова Н.К., Култышкина Е.К., Якушев И.А. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ И ЖЕЛЕЗА	107
Саланов А.Н., Серкова А.Н., Исупова Л.А. МОРФОЛОГИЯ, МИКРОСТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ Pt-Pd-Rh-Ru СЕТОК ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ NH ₃ ВОЗДУХОМ	108
Серебренникова П.С., Храненко С.П., Задесенец А.В., Громилов С.А. ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pd-Cr-Mo – ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ	109
Степаненко С.А., Шивцов Д.М., Ильина Е.В., Коскин А.П., Бедило А.Ф. АЭРОГЕЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd/MgO-Al ₂ O ₃ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРГИДРОФЕНАЗИНА	110
Стонкус О.А., Задесенец А.В., Славинская Е.М., Стадниченко А.И., Светличный В.А., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Боронин А.И. СТРОЕНИЕ АКТИВНЫХ Pd-ЦЕНТРОВ В НАНОГЕТЕРОФАЗНЫХ Pd/CeO ₂ -SnO ₂ КАТАЛИЗАТОРАХ ОКИСЛЕНИЯ СО И СН ₄	111
Голосов М.А., Уткин А.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ В ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАХ	112
Ионин В.А., Казаченко А.С., Скрипников А.С., Сычев В.В., Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Таран О.П. ПРИМЕНЕНИЕ RU/C КАТАЛИЗАТОРОВ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ КОРЫ СОСНЫ	113
Никифоров Я.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ	114
Морозова Н.Б., Доровских С.И., Викулова Е.С., Басова Т.В., Сергеевичев Д.С. ПРИМЕНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМПЛАНТАТОВ	115
Доровских С.И., Клямер Д.Д., Морозова Н.Б., Басова Т.В. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ И НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ	116
Трубина С.В., Зверева В.В., Голубь Ф.С., Герасимов Е.Ю., Jena H.S., Булушев Д.А. МИКРОСТРУКТУРА Pd КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПО ДАННЫМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ	117
Шивцов Д.М., Ильина Е.В., Коскин А.П., Бедило А.Ф. АЭРОГЕЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Pd/MgO-Al ₂ O ₃ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРГИДРОФЕНАЗИНА	119
Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Миленьякая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА	120

Устные доклады. Секция 5	121
Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Сухих Т.С., Морозова Н.Б. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНАТОВ Ag(I) ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МОСVD	123
Высотина А.Е., Андрюшенко Е.С. ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Rh-Ir ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА	124
Егошина А.В., Калинин Р.Г. ЦАРСКОВОДОЧНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА	125
Широкая А.А., Дрогобужская С.В. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Ru, Ir, Pt ВОЛОКНАМИ ФИБАН ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ	126
Руднева Ю.В., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Коренев С.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ Ni _{1-x} M _x (M=Pd, Pt, Mo, W) И Ni _{1-x-y} Mo _x W _y ПРИ ИХ САМОДИСПЕРГИРОВАНИИ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА	127
Афонникова С.Д., Попов А.А., Шубин Ю.В., Варыгин А.Д., Бауман Ю.И., Плюснин П.Е., Мишаков И.В., Ведягин А.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ Co-Pt и Co-Pd В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C ₂₊	128
Постерные доклады	129
(01)	
Вакаев I.V., Romashev N.F., Gushchin A.L. PALLADIUM(II) AND RHODIUM(III) COMPLEXES WITH ACENAPHTHENEMONOARYLHYDRAZONES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES	131
(02)	
Баутина С.А., Воробьева С.Н., Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б. ИЗОМЕРНЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III) С 4-(1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ	132
(03)	
Борягина И.В., Васекина Т.Ф., Шпак Л.П., Марков Д.Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВО-РОДИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ	133
(04)	
Буслаева Т.М., Панина Н.С. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ И ПЛАТИНО-ВАНАДИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ К АККУМУЛИРОВАНИЮ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА	134
(05)	
Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Au и Pd НА ВОЛЬФРАМОВОМ ЗОНДЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ С ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ	135

- (06)
Голубь Ф.С., Пармон В.Н., Булушев Д.А.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ Pd, НАНЕСЁННОГО
НА АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА 136
(07, online)
- Гордеева Н.А., Кузовлев А.С., Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЕВЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ 137
(08, online)
- Гусева Е.В., Фесик Е.В.
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III)
И ДИРОДИЯ(II) С КАЛИКС[4]ФОСФИНОМ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ
ГОМОГЕННОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ 138
(09)
- Дальнова Ю.С., Дубенский А.С., Тертышный И.Г., Межевая Л.Ю.,
Архипенко А.А., Барановская В.Б.
ВЫСОКОЕМКИЕ S/(N,S)-СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ
ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 139
(10, online)
- Демидов В.Н., Пахомова Т.Б., Сухаржевский С.М.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) И Pt(II)
С МОСТИКОВЫМИ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫМИ
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ – КОМПЛЕКСОНОВ
ДНК И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЦИТОСТАТИКОВ 140
(11)
- Жирнова А.С., Саланов А.Н.
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНЫ В ХОДЕ ОКИСЛЕНИЯ NH₃
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ПРИ 1133 К 141
(12)
- Еремеева А.А., Бердюгин С.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ
ГЕКСАХЛОРОДИАТ-ИОНА В ТМАОН 142
(13)
- Komlyagina V.I., Romashev N.F., Gushchin A.L., Abramov P.A.
SELF-ASSEMBLY OF Ag AND Pd BLOCKS TRIGGERED BY [Mo₈O₂₆]⁴⁻
POLYOXOMOLYBDATE: SYNTHESIS, STRUCTURE, QUANTUM
CHEMICAL CALCULATIONS AND ELECTROCHEMISTRY 143
(14, online)
- Конькова Е.С., Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Флид В.Р.
КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ
АНИОНЫ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 144
(15)
- Лагунова В.И., Филатов Е.Ю., Корнев С.В.
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
[Co(NH₃)₆][Co(C₂O₄)₃]·3H₂O и [Ir(NH₃)₆][Ir(C₂O₄)₃] 145

(16)	Мазняк Н.В., Метелица С.И., Лосев В.Н. ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	146
(17)	Макотченко Е.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Гушин А.Л. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) С N',N'-ДИМЕТИЛБИГУАНИДОМ	147
(18)	Максимова В.В., Моходоева О.Б., Шкинев В.М. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ(IV) И ПАЛЛАДИЯ(II) МАГНИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ	148
(19)	Миронова А.Д., Петровский С.К., Грачёва Е.В. КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С АЛКИНИЛПИРИДИНИЕВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	149
(20)	Николаева Н.С., Васильева К.В. ДЕФОСФОРИЗАЦИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ	150
(21)	Никифоров Я.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИРИДИЯ С КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ	151
(22)	Парамонова Е.Л., Остапчук И.С. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВОМ КОНЦЕНТРАТЕ	152
(23)	Петров В.В., Борисенков А.В., Ермаков А.В., Скоморохов В.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ МПГ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	153
(24)	Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАНИ НА СОДЕРЖАНИЕ Pt, Pd МЕТОДОМ ЭТААС	154
(25)	Пшеничный Д.С., Рудницкая О.В., Терёшина Т.А., Доброхотова Е.В., Култышкина Е.К. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[OsX_4(dms)_2]$ (X = Cl, Br) С ДМСО	155
(26)	Пушкарь С.В., Лобанов В.Г., Ермаков А.В., Кузьменко Г.Ф., Скоморохов В.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОНДИЦИОННОСТИ ПОРОШКОВ ПАЛЛАДИЯ	156

(27)	Пухова О.Е., Васекина Т.Ф. ВЛИЯНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРОБООТБОРА НА БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	157
(28)	Рябухин Е.А., Маковская О.Ю., Лобанов В.Г., Ермаков А.В. ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МПГ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ НИТРОВАНИЯ	158
(29)	Рябухин Е.А., Ермаков А.В., Скоморохов В.А., Борисенков А.В. О ПРОБЛЕМЕ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРАТНЫХ ОСАДКОВ НИТРОВАНИЯ	159
(30, online)	Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С., Козленко Д.К. СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ЦИКЛОГЕКСИЛЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И СО	160
(31)	Сиротина Д.Ю., Павлова Е.И., Черенько А.В. ПОЛУЧЕНИЕ АФФИНИРОВАННОГО ЗОЛОТА ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСИ ПЛАТИНОВЫХ	161
(32)	Смирнов П.С., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАНОСПЛАВЫ В СИСТЕМЕ Co-Rh, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕРМОЛИЗОМ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ	162
(33)	Топчийн П.А., Васильченко Д.Б. ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ NiIr СПЛАВНЫХ ЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРО И АКВАНИТРОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III), ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ	163
(34)	Ткаченко П.А., Васильченко Д.Б. ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ PtO ₂ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	164
(35)	Шигапов И.В., Максимова Ю.А., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Серегина И.Ф., Большов М.А. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РФА-ПВО В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ СОРБЕНТА	165
	Заочные доклады	167
	Абилова У.М., Гашимова Е.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ СИНТЕТИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ	169
	Агеева Л.С. 2(4)-АМИНОПИРИДИНЫ В КООРДИНАЦИОННОЙ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	170

Антоненко Т.А., Шпаковский Д.Б., Грачева Ю.А., Милаева Е.Р. ТРАНС-КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ С АНТИОКСИДАНТНЫМИ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ	171
Волчкова Е.В., Буслаева Т.М. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СОРБЦИИ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ	172
Катасонова О.Н., Моходоева О.Б., Осипов К.Б., Марютина Т.А. ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВЫСОКОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ	173
Ревякова А.К., Буслаева Т.М., Васекина Т.Ф. ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	174
Салищева О.В., Просеков А.Ю. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ	175
Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Зайцева А.М., Конькова Е.С., Флид В.Р. КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АНИОНЫ N-ГЕТЕРОЦИКЛОКАРБОНОВЫХ И N-ГЕТЕРОЦИКЛОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ	176
Егоров С.А., Турцева И.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ НА СОРБЦИЮ РОДИЯ(III)	177
Авторский указатель	178
Содержание	183



- **M5000**
искровой атомно-эмиссионный спектрометр (ICP-OES)
- **EXPEC 6500**
атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES)
- **SUPEC 7000**
масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)

Xenometrix
The Power to Change Energy Into Information

- **ARPOLO**
лабораторный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр (ED-XRF)
- **X-CALIBUR**
универсальный спектрометр (ED-XRF)
- **P-METRIX**
настольный спектрометр (ED-XRF)



ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!

ЭЛЕМЕНТНЫЙ
АНАЛИЗ

МЕТОДИЧЕСКАЯ
ПОДДЕРЖКА

ТЕХНИЧЕСКОЕ
ОБСЛУЖИВАНИЕ

КОНСУЛЬТАЦИИ
СПЕЦИАЛИСТОВ

Научное издание

**XXIII Международная Черняевская конференция
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов**

Сборник тезисов докладов

Ответственный за выпуск
д.х.н. ЛЕВЧЕНКО Людмила Михайловна

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 10.09.2010.

Формат 60×84/8.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 24,7. Уч.-изд. л. 24,4.

Тираж 120 экз. Заказ № 147.

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