



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



ISCFM
2019

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИНХ СО РАН • НГУ

Новосибирск, 30 сентября - 4 октября 2019

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

**V Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2019,
посвящённая Международному году
периодической таблицы химических элементов**

30 сентября - 04 октября 2019 года

Академгородок, г. Новосибирск

Сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2019

Сборник тезисов докладов V Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2019), посвященной Международному году периодической таблицы химических элементов / Ответственный за выпуск к.х.н. В. С. Коренев. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2019, 103 с. Тираж – 120 экз.

Сборник содержит тезисы докладов молодых учёных и приглашённых лекционных докладчиков, представленных на V Школе-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2019), посвященной Международному году периодической таблицы химических элементов, организованной совместно ИНХ СО РАН и НГУ (30 сентября - 04 октября 2019 г.).

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

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Организационный комитет

Председатель:	чл.-к. РАН В. П. Федин, ИНХ СО РАН
Учёный секретарь:	к. х. н. Е. В. Лидер, ИНХ СО РАН
Члены оргкомитета:	к. х. н. В. С. Коренев, ИНХ СО РАН к. х. н. Н. А. Пушкаревский, ИНХ СО РАН

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Иридийсодержащие тугоплавкие соединения в решении новых задач высокотемпературного материаловедения

Н. И. Бакланова, В. В. Лозанов

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск 630128
baklanova@solid.nsc.ru

Разработка конструкционных материалов для использования в окислительных средах при температурах выше 2000°C представляет большой интерес. Материалы для этих сред в настоящее время в значительной степени ограничены керамикой на основе боридов и карбидов переходных металлов IV-V группы. Бориды и карбиды имеют температуры плавления, близкие или превышающие 3000°C, и сохраняют прочность и стойкость к тепловому удару при умеренных температурах [1]. Однако они не лишены недостатков, поэтому поиск материалов для экстремальных условий эксплуатации сохраняет свою актуальность.

Интерметаллиды могут представлять интерес как вторичная фаза для улучшения окислительной стойкости боридов и карбидов. Как правило, наиболее подходящими являются интерметаллиды на основе иридия и переходных металлов IV-V группы. Иридий имеет низкую скорость рецессии в окислительной атмосфере при температурах до 2000°C, а оксиды гафния и тантала имеют высокие температуры плавления и низкое давление пара при высоких температурах. Целью данного исследования является всестороннее исследование взаимодействия иридия с карбидами и боридами тантала и гафния, а оценка работоспособности полученных материалов в экстремальных условиях. Установлено, что взаимодействие Ir и карбидов приводит к образованию единственного интерметаллического продукта Ta(Hf)Ir₃. При этом, высвобождается свободная углеродная фаза. Механизм взаимодействия боридов с иридием более сложный. Новые тройные фазы Hf(Ta)-Ir-B образуются в ходе этого взаимодействия (рис.1). Показано, что разработанные системы проявляют удовлетворительную окислительную устойчивость при температурах 2000°C [2].

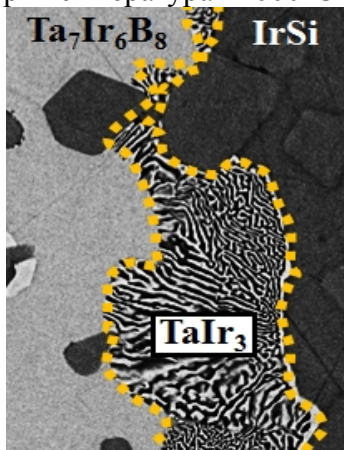


Рис. 1. Новая тройная фаза Ta₇Ir₆B₈, образовавшаяся при взаимодействии иридия с боридом тантала

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-19-00075).

[1] W. Fahrenholtz, ed., Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications, The American Ceramic Society/Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014.

[2] N. I. Baklanova, V. V. Lozanov, A. T. Titov, *Corrosion Science*, 2018, 143, 337.

Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок с фталоцианинами и другими полиароматическими молекулами как активные слои химических сенсоров

Т. В. Басова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

basova@niic.nsc.ru

Развитие новых методов и поиск новых материалов для создания активных слоев сенсоров для определения токсичных веществ в воде и воздухе является актуальной задачей. Фталоцианины (МРС) находят широкое применение в качестве активных слоев различных сенсорных устройств. Благодаря своим полупроводниковым свойствам фталоцианины металлов используются в качестве активных слоев полупроводниковых сенсоров для определения различных газов. Также известно, что фталоцианины металлов играют роль электронных медиаторов и обладают электрокаталитическими свойствами в различных окислительно-восстановительных реакциях между биологическими молекулами, поэтому они часто применяются для получения модифицированных электродов.

В данной работе представлен обзор результатов, полученных нашей научной группой за последние несколько лет, по использованию слоев гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок, модифицированных фталоцианинами металлов и другими полиароматическими молекулами (производными пирена, кумарина, BODIPY), в качестве сенсорных слоев резистивных и электрохимических сенсоров.

На примере пленок замещенных фталоцианинов металлов и их гибридных материалов с одностенными нанотрубками показано, что они являются перспективными материалами для разработки адсорбционно-резистивных газовых сенсоров на аммиак [1]. Показано, что их слои проявляют высокую чувствительность и селективность к аммиаку при его детектировании в присутствии диоксида углерода, водяного пара и некоторых хлорированных алканов, при этом предел обнаружения аммиака достигает 0.1 ppm.

Были получены и исследованы гибридные материалы на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT), модифицированных молекулами пирена, кумарина и BODIPY. Было показано, что они могут применяться как в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак, так и для модификации электродов амперометрических сенсоров. Установлено, что стеклоуглеродный электрод, модифицированный гибридным материалом SWCNT-BODIPY, проявляет высокую чувствительность и селективность при определении эзерина в водных растворах, при этом предел обнаружения составляет 160 нМ [2]. Модификация поверхности электрода гибридным материалом на основе фталоцианина железа и графена позволяет повысить его чувствительность к глюкозе. При этом предел обнаружения глюкозы в водных растворах, включая реальные образцы соков и сыворотки крови, достигает 604 мкМ [3].

[1] M.S. Polyakov, T.V. Basova, M. Göksel, A. Şenocak, E. Demirbaş, M. Durmuş, B. Kadem, A. Hassan, *Synth. Met.* **2017**, 227, 78–86.

[2] A. Şenocak, B. Köksoy, D. Akyüz, A. Koca, D. Klyamer, T. Basova, E. Demirbaş, M. Durmuş, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, 128, 144–150.

[3] H. Al-Sagur, S. Komathi, E.N. Kaya, M. Durmuş, T.V. Basova, A. Hassan, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, 139, 111323.

Комплексы металлов с полидентатными азольными и азиновыми лигандами: термически- и светоиндуцированные переходы

М. Б. Бушуев,^{а,б} К. А. Виноградова,^{а,б} А. С. Берёзин,^а Е. Б. Николаенкова,^б
А. Я. Тихонов,^б В. П. Кривопапов^б

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

bushuev@niic.nsc.ru

Проблема управления процессами переключения системы между основным и возбуждёнными состояниями и понимание механизмов этих процессов является одним из главных вызовов в современной химии и науке о материалах. Её решение важно для создания «умных» материалов, демонстрирующих свойства, зависящие от внешних воздействий. В докладе будут рассмотрены подходы к решению этой проблемы на примере комплексов металлов с азаароматическими лигандами, проявляющих спиновый переход [1,2] и люминесценцию [3].

Для контроля спинового состояния и режима спинового перехода в одноядерных и полимерных комплексах железа(II) с N-донорными лигандами мы использовали стратегии, связанные с (1) направленной заменой одного лигандного остова на другой, (2) модификацией лигандного остова, (3) изменением размера хелатного цикла, (4) синтезом комплексов с изомерными лигандами, (5) поиском и исследованием полиморфных модификаций комплексов, демонстрирующих гистерезисный спиновый переход, (6) синтезом разнолигандных и гетероанионных комплексов. Исследования в рамках этой стратегии позволили нам получить комплексы железа(II), демонстрирующих спиновый переход с широкой петлёй гистерезиса (бистабильность).

Для синтеза комплексов, демонстрирующих эмиссию, зависящую от внешних воздействий, мы использовали стратегию, связанную с синтезом соединений – производных пиримидина и имидазола, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь O–H...N (O...N ≈ 2.6 Å) как предпосылку внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии. Обнаружено, что в комплексах цинка(II) с этими лигандами эта стратегия приводит к эмиссии, зависящей от длины волны возбуждающего света, что не имеет прецедентов для комплексов цинка(II). Эмиссия, зависящая от длины волны возбуждающего света, связана с термически активированной замедленной флуоресценцией, внутримолекулярным переносом протона в возбуждённом состоянии и с нарушением правила Каши-Вавилова, что наблюдается впервые и открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 18-43-540016 р_а.

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

[2] M. B. Bushuev, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, K. A. Vinogradova, Y. V. Gatilov, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 9585.

[3] A. S. Berezin, K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, V. F. Plyusnin, A. S. Kupryakov, N. V. Pervukhina, D. Y. Naumov, M. B. Bushuev, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 12790.

Highly-emissive semiconductors based on furan/phenylenes

M. Kazantsev,^{a,b} A. Sonina,^{a,b} A. Kuimov,^{a,b} I. Koskin,^{a,b} T. Rybalova,^{a,b} I. Shundrina,^{a,b}
C. Becker,^{a,b} E. Mostovich

^a*N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Pr. Lavrentieva 9,
Novosibirsk, 630090, Russia*

^b*Novosibirsk State University, Pirogova 2, Novosibirsk. 630090, Russia*
maximkazantsev1988@gmail.com

Materials combining high luminescence efficiency and good charge transport are in strong demand for organic optoelectronics because of their potential applications in various light-emitting devices, e.g. light-emitting diodes, transistors and lasers. [1,2] Attainment of both these functionalities simultaneously possesses a great challenge because high mobility requires close molecular packing that usually leads to very weak emission. [3] However a lucky combination of these properties were reported for a materials based on heteroaryl-containing co-oligomers which are considered to be the most promising emissive organic semiconductors. Furan incorporation was also proved to be a powerful tool for an increase of luminescence efficiency, molecular rigidity and solubility, highly favorable for industrial applications. [4]

This talk overviews our recent results on the synthesis and systematic study of a series of linear furan/phenylene co-oligomers to evaluate their luminescence and charge transport properties [4,5] as well as suggest tools [6,7] to control their crystal packing and optoelectronic performance.

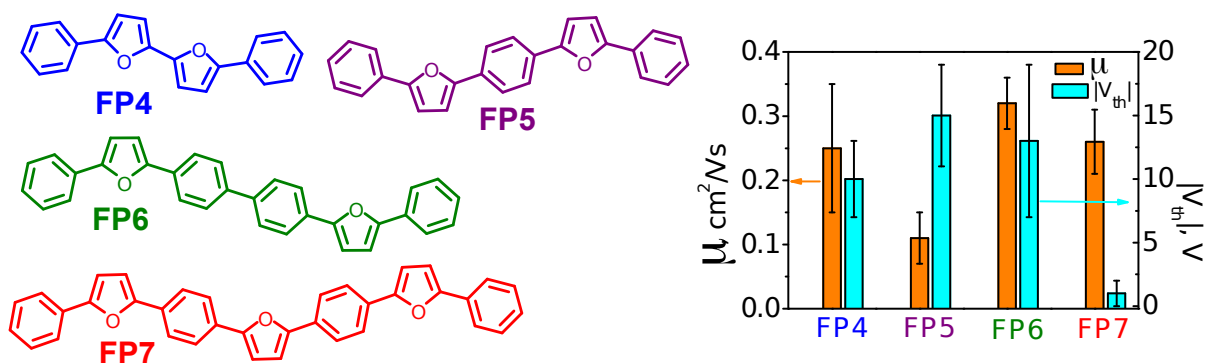


Fig. 1. Chemical structures and charge transport properties of furan/phenylene co-oligomers with an increase of conjugation length and the effect of the latter on the OFET performance of linear co-oligomers

This work was partially supported by RFBR and the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation.

- [1] S. Hotta et al., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 965.
- [2] J. Gierschner et al., *Adv. Optical. Mater.*, **2016**, 2, 348.
- [3] S. Varghese et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 8, 863.
- [4] M. Kazantsev et al., *RSC Adv.*, **2016**, 6, 92325.
- [5] M. Kazantsev et al., *Org. Electron.*, **2019**, 56, 208.
- [6] M. Kazantsev et al., *CrystEngComm*, **2017**, 19, 1809.
- [7] A. Sonina et al., *Acta Crystallogr. B*, **2018**, 74, 450.

Противоопухолевые соединения металлов: от цисплатина к мишень ориентированным лекарственным препаратам

А.А. Назаров

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза. 119991, Москва, Ленинские горы 1 стр. 3
alexey.nazarov@me.com*

Платиновые комплексы являются высокоэффективными химиотерапевтическими препаратами при лечении злокачественных новообразований. Главным недостатком платиновых лекарств является их низкая селективность и большое количество побочных эффектов.

Современный дизайн высокоэффективных соединений с противоопухолевым эффектом действия ведется путем направленной модификации с целью повышения селективности и уменьшения общего токсичного воздействия. Одним из широко используемых подходов является создание лекарств состоящих из двух активных функциональных фрагментов способных воздействовать одновременно на различные мишени.

В докладе будет представлена история создания платиновых противоопухолевых лекарственных средств и основных направлений разработки более эффективных аналогов. Особое внимание будет уделено соединениям Pt(IV), Ru(III) и Ru(II) с фрагментов биологически активных органических субстанций. В качестве селективных биологически активных молекул были использованы: Лонидамин (ингибитор аэробного гликолиза) и Бексаротен (агонист ретиноидных X рецепторов).

Новые мишень ориентированные соединения показывают высокую активность на широком спектре раковых клеточных культур в экспериментах *in vitro*.

Для наиболее активного комплекса Pt(IV) с фрагментом лонидамина было найдено, что накопление его в клетках рака молочной железы MCF7 в десять раз больше по сравнению с цисплатином и он вызывает ранний апоптоз в три раза более эффективно, чем цисплатин. Для соединения Ru(III) с лигандом на основе бексаротена наблюдается высокая избирательность к нейрональным опухолям.

В опытах *in vivo* показано, что соединения лидеры характеризуется низкой общей токсичностью, что делает их перспективными кандидатами для проведения доклинических испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-13-00084 и РФФИ 19-03-00394

Оксиды со смешанной кислород электронной проводимостью как наноструктурированные сегнетоэластики: свойства и применение

А. П. Немудрый

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск 630128
nemudry@solid.nsc.ru

Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислородно-электронной проводимостью (СКЭП) являются перспективными материалами для создания кислородпроницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и т. д. [1]. Среди СКЭП оксидов перовскиты на основе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) обладают лучшей кислородной проницаемостью [2]. Возможность использования СКЭП перовскитов в различных технологических процессах требует целенаправленного изменения их функциональных свойств, в том числе повышения стабильности в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода и в присутствии CO_2 , подавления фазовых переходов («перовскит-браунмиллерит» в SCF и «кубический-гексагональный» перовскит в BSCF), которые разрушают материалы в условиях эксплуатации и снижают кислородные потоки.

Для целенаправленного влияния на функциональные свойства СКЭП оксидов необходимо учитывать тот факт, что перовскиты со смешанной проводимостью относятся к классу сегнетоэластиков. Показано, что допирование СКЭП перовскитов высокочargedными сегнетоактивными катионами Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) приводит к образованию наноразмерных 90° двойников (рис. 1). Это сопровождается размытием фазовых переходов и улучшением транспортных характеристик.

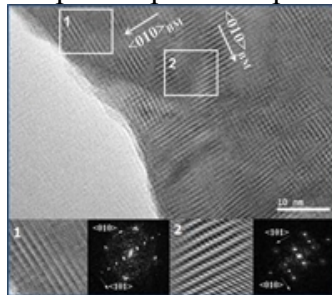


Рис. 1. Данные ПЭМ и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выбранных областей для соединения $\text{SrCo}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_{2.58}$

С использованием представлений о ферроичной природе СКЭП оксидов, получены новые наноструктурированные мембранные материалы, которые демонстрируют улучшенные термомеханические свойства и рекордные потоки кислорода [3].

[1] M. A. Pena, J. L. G Fierro. Chemical structure and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1981.

[2] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu; Y. S. Lin. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 320, 13.

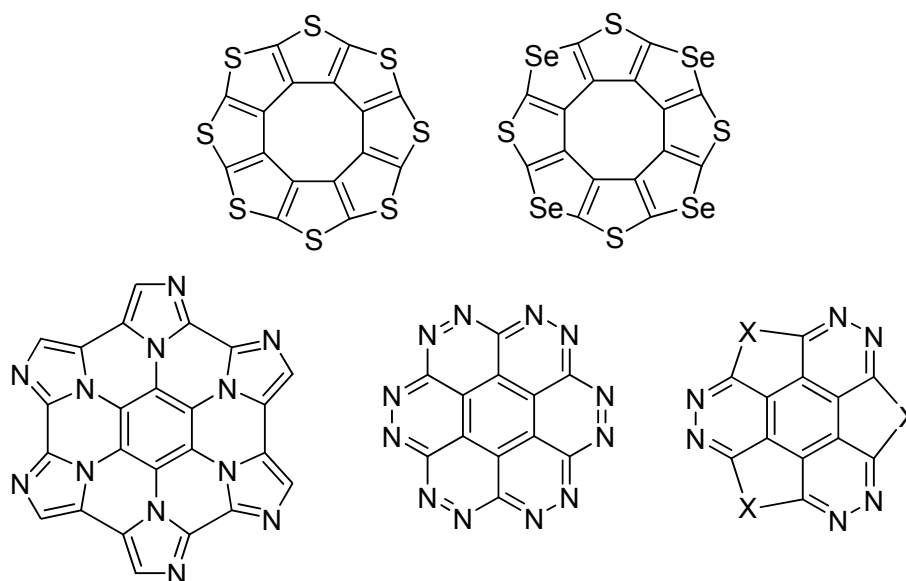
[3] I. V. Belenkaya, O. A. Bragina, A. P. Nemudry. Mixed Ionic-Electronic Conducting Perovskites as Nanostructured Ferroelastics. In: “Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy: Synthesis, Characterization and Applications”/Edited by: V. A. Sadykov. - Elsevier Science Publishing Co Inc., **2018**, 515.

Гетероциклические циркулены – химические цветки

В. Г. Ненайденко

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
nenajdenko@org.chem.msu.ru*

Создание новых органических соединений и материалов с определенной структурой и специфическими свойствами является одной из центральных проблем современной органической химии. Особенно важной задачей является синтез новых, ранее неизвестных типов соединений, появление которых может вызвать качественный скачок в данной области. В докладе будут рассмотрены последние достижения в синтезе и применении гетероциклических циркуленов – нового класса химических веществ.



Ультрабыстрые фотофизические процессы и фотохимия дитиолатных комплексов переходных металлов

В. Ф. Плюснин,^{a,b} А. В. Михейлис,^a А. С. Соловьев,^a В. П. Гривин,^a Е. М. Глебов,^{a,b}
И. П. Поздняков,^{a,b} А. А. Шубин,^b С. В. Ларионов^г

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

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

plyusnin@kinetics.nsc.ru

Дитиолатные комплексы переходных металлов широко используются в химии, однако фотохимия этих соединений мало исследована. Они проявляют высокую фотохимическую активность в присутствии галогенсодержащих растворителей - хороших акцепторов электрона. В докладе будут продемонстрированы результаты исследования быстрых фотопроцессов с помощью фемто- и наносекундного лазерного фотолиза для дитиолатных комплексов Ni(II) и Cu(II) в растворах CCl₄ и CHCl₃ [1-4]. Будет представлена информация о природе, оптических спектров, реакции и кинетических параметрах частиц, участвующих в фотохимии дитиолатных комплексов. После быстрого переноса электрона с возбужденного комплекса на молекулу растворителя образуются радикальные комплексы, которые затем с начальным комплексом образуют димеры. Затем формируются либо тримеры, либо тетрамеры, в зависимости от природы исходного комплекса. Конечным продуктом, как правило, является соответствующий дисульфид. Для фотохимии комплексов Cu(S₂CNEt₂)₂ и Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ будут представлены расчеты (DFT, TD-DFT and PCM методы) строения и оптических спектров промежуточных частиц, возникающих в цепочке фотохимических превращений.

Дитиолатные комплексы NiL₂ с плоским координационным узлом NiS₄ в присутствии дисульфидов являются фотохромными системами, работа которых определяется обратимой координацией S-радикалов с ионом никеля. Слабая химическая активность S-радикалов приводит к отсутствию побочных реакций и определяет большое число циклов фотохромных превращений. Для систем NiL₂ – дисульфид будут представлены данные о спектрах, реакциях и кинетике необычных промежуточных частиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-13-00246).
Экспериментальная часть работы поддержана РФФИ (проект 17-03-00252)*

- [1] V. F. Plyusnin, A. V. Kolomeets, V. P. Grivin, S. V. Larionov, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, *115*, 1763.
- [2] V. F. Plyusnin, I. P. Pozdnyakov, V. P. Grivin, A. I. Solovyev, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, S. V. Larionov, *Dalton Transaction*, **2014**, 43, 17766.
- [3] A. I. Solovyev, V. F. Plyusnin, A. A. Shubin, V. P. Grivin, S. V. Larionov, *J. Phys. Chem. A.*, **2016**, *120*, 7873.
- [4] A. I. Solovyev, A. V. Mikheyliis, V. F. Plyusnin, A. A. Shubin, V. P. Grivin, S. V. Larionov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2019**, *381*, DOI:10.1016/j.jphotochem.2019.111857.

Жесткие и гибкие лиганды – производные азолов для синтеза координационных и металлорганических соединений

А. С. Потапов

ИИХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
potapov@niic.nsc.ru

Поли(азолил)алканы и родственные соединения являются мультидентатными лигандами, образующими координационные соединения с большей частью переходных металлов и элементов главных подгрупп. Мы разработали несколько подходов к синтезу лигандов этого типа, которые сделали их более доступными для изучения координационной химии. Так, были синтезированы бис(азолил)алканы, битопные лиганды – тетра(азолил)производные и исследована их координационная химия – синтезированы координационные полимеры и дискретные координационные соединения (рис. 1), для которых исследовались люминесцентные, сорбционные свойства, электрокаталитическая активность и биологическая (супероксиддисмутазная) активность.

На основе N,N-донорных лигандов – бис(1,2,4-триазол-1-ил)алканов и бис(имидазол-1-ил)алканов были синтезированы металл-органические каркасы, которые являлись взаимопросрощими, но это не являлось их недостатком, а наоборот, придало повышенную селективность к углекислому газу по сравнению с азотом. Шестикратное взаимопрораствание металл-органического каркаса на основе цинка, 1,4-ди(имидазол-1-ил)бутана и 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты и снизило конформационную подвижность последней и привело к резкому увеличению квантового выхода люминесценции по сравнению с металл-органическими каркасами на основе стильбендикарбоновой кислоты и более жестких лигандов.

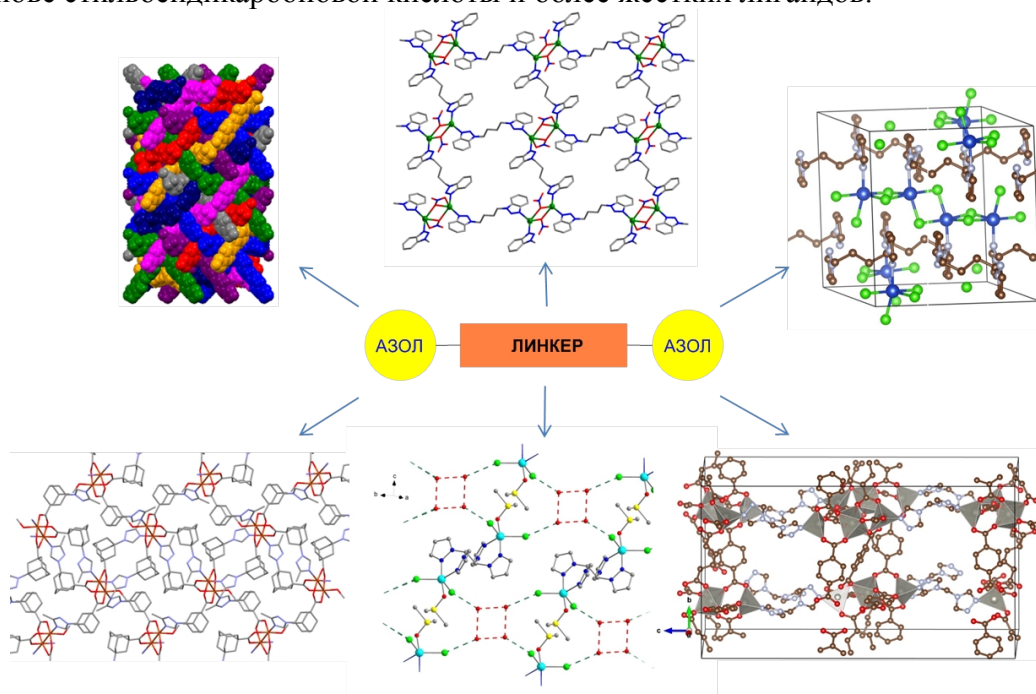


Рис. 1. Структурное разнообразие координационных соединений на основе ди(азолил)алканов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-60149 и РНФ, проект № 15-13-10023.

Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для селективного окисления органических соединений пероксидом водорода

А. М. Зима,^{а,б} О. Ю. Лякин,^{а,б} К. П. Брыляков,^{а,б} Е. П. Талзи^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

talsi@catalysis.ru

Регио- и стереоселективное окисление С-Н и С=С связей сложных органических молекул на поздних стадиях синтеза могло бы существенно упростить поиск новых биологически активных соединений и тонкую настройку их свойств. В живой природе многие подобные реакции протекают с участием негемовых железосодержащих ферментов, которые генерируют высоковалентные оксокомплексы железа Fe^{IV}=O или Fe^V=O, осуществляющие необходимые превращения.

Химики более 40 лет пытаются создать искусственные каталитические системы, которые позволили бы, подобно ферментативным системам, селективно окислять С-Н и С=С связи сложных органических молекул. В последние два десятилетия достигнут заметный прогресс в этой области. Найденны каталитические системы катализатор/H₂O₂/RCOOH (катализатор - комплекс железа с аминопиридиновым N₄ - донорным лигандом), которые в ряде случаев приближаются по своей эффективности и селективности к ферментативным системам [1-5]. Примеры некоторых используемых катализаторов представлены на рисунке 1.

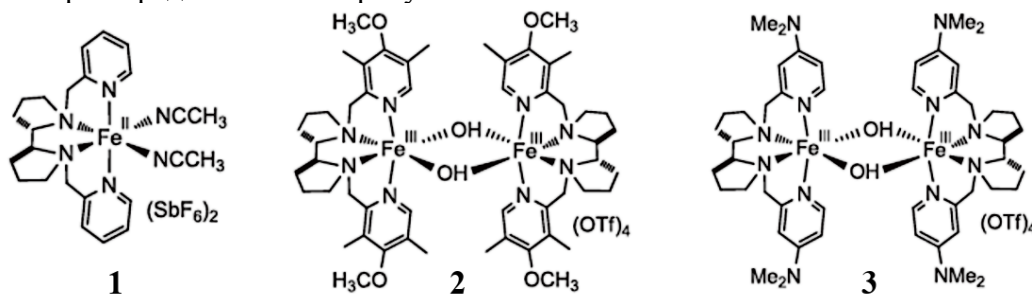


Рис. 1

Исследование механизма действия рассматриваемых каталитических систем привело к открытию чрезвычайно неустойчивых железо-кислородных частиц, оксокомплексов железа(V) (LFe(V)=O, L - лиганд), которые ведут селективное окисление [6-7]. В лекции рассматриваются последние данные о строении и реакционной способности оксокомплексов железа(V) и тех факторах, которые влияют на их активность и селективность в окислении С-Н и С=С связей различных органических субстратов (алкенов, алканов и аренов).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00991).

[1] M. C. White, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 13988.

[2] S. Kal, S. Xu, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *accepted*.

[3] W. Sun, Q. Sun, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2370.

[4] K. P. Bryliakov, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 11406.

[5] M. Milan, M. Salamone, M. Costas, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 1984.

[6] O. Y. Lyakin, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *384*, 126.

[7] M. Borrell, M. Costas et al., *Nature Commun.*, **2019**, *10*, 901.

Каркасные соединения монотерпенового ряда как источник эффективных противовирусных агентов. Шаги от молекулы к лекарству.

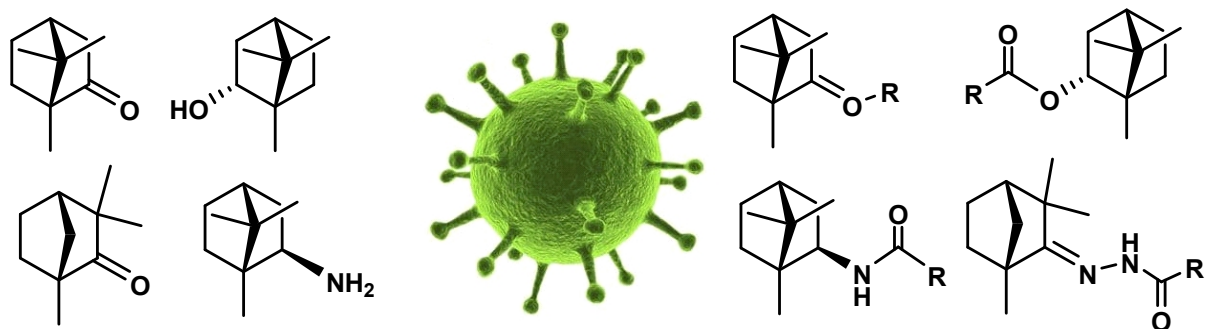
О. И. Яровая^{а,б}

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

^бНовосибирский государственный университет

ooo@nioch.nsc.ru

Поиск новых противовирусных агентов является одним из приоритетных направлений исследований в современной медицинской химии, что обусловлено распространением широкого спектра вирусных инфекций и появлением новых опасных вирусных болезней, вызываемыми патогенными штаммами вирусов. В последние годы требования к препаратам для профилактики и лечения вирусных инфекций в существенной мере пересмотрены. По мнению специалистов, в первую очередь эти препараты должны быть специфическими ингибиторами вирусной репликации, то есть непосредственно действовать на вирусы. Инновационным подходом в разработке новых противовирусных агентов является использование доступных растительных метаболитов в качестве исходных структурных блоков для синтеза библиотек производных. К числу природных соединений, перспективных в качестве основы для создания новых противовирусных агентов, в первую очередь относятся соединения монотерпенового ряда.



Проведенный масштабный скрининг новых агентов на основе монотерпенов в отношении вирусов гриппа А и В; хантаан-вирусов, вызывающих геморрагическую лихорадку с почечным синдромом (ГЛПС); филовирусов (Марбург и Эбола); ортопокс вирусов; вируса желтой лихорадки и вируса Зика позволил выявить агенты, обладающие широким спектром противовирусной активности. Особое внимание уделено изучению механизма действия Камфецина – эффективного агента в отношении вирусов гриппа и стратегии молекулярного моделирования нового класса противовирусных агентов в отношении вирусов, вызывающих ГЛПС.

Работа поддержана грантом РФФИ №18-03-00271.

[1] *Antivir. Res.*, **2015**, 120, 126.

[2] *Europ. J. Med. Chem.*, **2017**, 127, 661.

[3] *Med. Chem. Commun.*, **2018**, 9, 2072.

[4] *Virology*, **2018**, 524, 69.

[5] *Med. Chem. Commun.*, **2018**, 9, 1746.

[6] *Mol Divers*, **2019**, <https://doi.org/10.1007/s11030-019-09932-9>.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Люминесцентные свойства комплексов марганца(II) с фосфиноксидными лигандами

А. С. Берёзин,^{a,b} М. П. Давыдова,^a В. К. Брель,^b В. П. Моргалюк,^b И. Ю. Багрянская,^{b,c}
Д. Г. Самсоненко,^{a,b} А. В. Артемьев^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^cИНЭОС РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119334

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

berezin@niic.nsc.ru

К люминесцентным материалам на основе координационных соединений марганца(II) наблюдается растущий интерес из-за их потенциала практического использования в качестве альтернативной замены дорогостоящих люминофоров. Их важной особенностью является отклик на внешние воздействия, такие как температура и давление, проявляющиеся в виде изменения оптических, люминесцентных и магнитных свойств. Такие особенности поведения в настоящее время являются высоко-востребованными для создания “stimuli-responsive” материалов нового поколения.

В работе впервые были получены люминесцентные комплексы Mn(II) с квадратно-пирамидальной геометрией (C_{4v}) с общей формулой $[Mn(L)_2Hal]X$ (где $L=Me_2N-CH(Ph_2P=O)_2$, $Hal=Cl, Br$ и $X=I, Br$ или $[L][MnCl_4]$). При температуре 300К комплексы $[Mn(L)_2Cl]I$ и $[Mn(L)_2Br]Br$ проявляют однополосную фосфоресценцию в красной области ($\lambda_{max} \approx 625$ нм, $\tau \approx 7$ мс), связанную с «запрещенными» переходами в ионе Mn(II) на 6A_1 уровень. Понижение температуры до 77К приводит к уменьшению спектральной ширины линии и росту интегральной интенсивности в ~ 1.5 раза, батохромному сдвигу на $\Delta\lambda \approx 20$ нм и увеличению времени жизни фосфоресценции в ~ 2 раза.

В случае комплекса $[Mn(L)_2Cl][L][MnCl_4]$ в спектре фотолюминесценции наблюдается две полосы эмиссии с $\lambda_{max} \approx 480$ нм и 620 нм. Первая полоса соответствует люминесценции «свободного» лиганда в сокристалле ($\tau \approx 6$ нс), а вторая, как и в случае двух ранее указанных комплексов, связана с «запрещенными» переходами в ионе Mn(II) ($\tau \approx 4$ мс). При этом обе полосы имеют разные спектры возбуждения, что приводит к появлению зависимости цветности фотолюминесценции от длины волны возбуждения. Понижение температуры до 77К приводит к уменьшению спектральной ширины линии и росту интегральной интенсивности в ~ 4 раза, батохромному сдвигу на $\Delta\lambda \approx 20$ нм и увеличению времени жизни фосфоресценции в ~ 4 раза для компоненты 620 нм. В то же время для компоненты 480 нм наблюдается только рост интегральной интенсивности и появления дополнительного плеча с $\lambda_{max} \approx 530$ нм, которое может быть связано с проявлением полосы фотолюминесценции фрагмента $[MnCl_4]$.

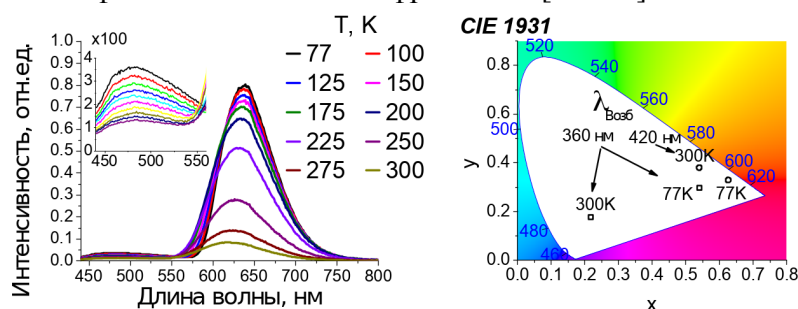


Рис. 1. Температурные зависимости спектров $\lambda_{возб}=420$ нм (слева) и цветности (справа) фотолюминесценции комплекса $[Mn(L)_2Cl][L][MnCl_4]$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20079).

Мезокристаллы диоксида титана, допированного ванадием

О. В. Бойцова,^{a,б} А. А. Садовников,^a А. И. Гаврилов^a

^aИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

^бМГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва 119992

boytsova@gmail.com

Создание ориентированных структур позволяет усиливать различные функциональные свойства материалов, такие как магнитные, механические, оптические и пр. Упорядоченные материалы на основе соединений из системы TiO_2-VO_2 , обладающие уникальной электронной структурой, интересны с точки зрения применения в фотокатализе, электротехнике и оптоэлектронике. Система TiO_2-VO_2 подробно изучена в виде тонких пленок, однако технологии синтеза пленок подразумевают точный контроль давления кислорода и использование качественных подложек. Технологически более простым способом получения подобных структур может быть использование мезокристаллов анатаза – ансамблей ориентированных наночастиц TiO_2 , получаемых самосборкой в растворе с участием, например, полимерной матрицы. Был предложен технологически простой и не затратный способ получения мезокристаллов $Ti_{1-x}V_xO_2$. В качестве стабилизирующего ориентирующего вещества добавляли ПЭГ с массовым числом 2000. Полученные порошки были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов: РФА, РЭМ, РСМА, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопии, ЭПР. Были исследованы фотокаталитические свойства образцов.

Впервые показана возможность получения указанным методом мезокристаллов твердого раствора $Ti_{1-x}V_xO_2$ с x до 0,25. Согласно данным РФА и КР-спектроскопии полученные частицы имеют структуру анатаза. При увеличении содержания ванадия в смеси прекурсоров после отжига образуется фаза V_2O_5 , при этом замещение титана ванадием приводит к изменению параметра с кристаллической решетки анатаза до предельного значения. По данным РЭМ, ПЭМ ВР и картинам электронной дифракции мезокристаллы имеют форму октогональных частиц с диаметром основания 3-4 мкм и толщиной 1-2 мкм и состоят из ориентированных прямоугольных нанопластин размером 30-120 нм. Наибольшая фотоактивность ($k \cdot 10^3 = 3,05$ мин⁻¹) наблюдалась в мезокристаллах $Ti_{0.999}V_{0.001}O_2$, что выше значения для недопированных частиц диоксида титана более чем в два раза.

В результате работы были впервые синтезированы мезокристаллы $Ti_{1-x}V_xO_2$ с содержанием ванадия до 25%, исследована их микроструктура и состав. Предлагаемый метод позволяет получать фотоактивные материалы с показателями, превышающими показатели мезокристаллов чистого анатаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-73-10212).

Модификация кеплератного ПОМ Mo_{132} молекулами кремнийорганики

К. В. Гржегоржевский,^a А. Р. Абушаева,^a Д. С. Чезганов,^a А. А. Остроушко^a

^aУрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002
kirillvalentinovich@urfu.ru

Кеплератный полиоксометаллат (ПОМ) $\text{Mo}_{132}=(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot (\sim 300\text{H}_2\text{O}) \cdot (\sim 10\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ является неорганическим нанокластером, который способен выполнять роль темплата при формировании супрамолекулярных ансамблей и гибридных структур. Поверхность ПОМ можно гибко функционализировать молекулами красителей, ПАВ и многозарядных катионов за счет электростатических взаимодействий, сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей [1], однако, до сих пор не была показана возможность модификации гигантских ПОМ посредством ковалентного связывания с органическими производными, что позволило бы расширить круг их потенциальных приложений, в частности, создания на основе Mo_{132} металлорганических каркасов и неорганических полимеров и гелей. Нами была произведена модификация Mo_{132} молекулами аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) в метанольном растворе в присутствии эквимольных количеств HCl . Согласно данным EDX в полученном конъюгате Mo_{132} -АПТМС на 1 ПОМ приходится 8 ± 2 молекулы АПТМС. Целостность структуры нанокластера была подтверждена методами ИК и КР спектроскопии. Возможность создания микро-геля на основе Mo_{132} -АПТМС была показана посредством формирования трехмерного каркаса через образование оснований Шиффа при введении глутарового диальдегида (ГЛУДА) в метаноле при 50-60°C. Исследование морфологии полученных надмолекулярных структур с помощью СЭМ показало, что в системе, наряду с традиционно наблюдаемыми для Mo_{132} глобулами, присутствуют наноразмерные стержни, а основная часть образца представлена ламелярными слоистыми структурами (предположительно, гексагональной формы). При этом, согласно данным сканирующей конфокальной КР-спектроскопии в образце для СЭМ не происходит деструкции Mo_{132} . Таким образом, разработанная методика модификации Mo_{132} молекулами кремнийорганики позволяет надеяться на начало нового этапа в функционализации гигантских нанокластерных ПОМ и органо-неорганических материалов на их основе для задач сенсорики и биотехнологии.

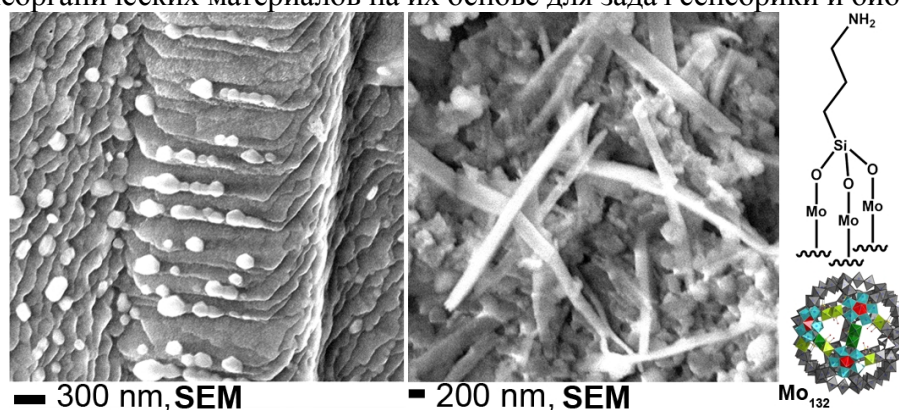


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии Mo_{132} -АПТМС-ГЛУДА. Модель ПОМ и АПТМС

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-00177).

[1] K. V. Grzhegorzhevskii, M. O. Tonkushina, A. V. Fokin, K. G. Belova, A. A. Ostroushko, *Dalt. Trans.*, **2019**, 48, 6984.

Комплексы Cu(I) на основе дифенил(2-пиримидил)фосфина: синтез и исследование люминесцентных свойств

М. П. Давыдова, А. С. Берёзин, Д. Г. Самсоненко, А. В. Артемьев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
m_davydova@mail.ru

В последние годы комплексы Cu(I) рассматриваются в качестве перспективной платформы для создания OLED-устройств, оптических сенсоров и биологических меток. Богатое структурное разнообразие, низкая стоимость, а также способность проявления термо-активированной отложенной флюоресценции (ТАЗФ) выгодно отличают комплексы Cu(I) от известных люминофоров [1]. Кроме того, люминесценция соединений Cu(I) часто характеризуется термо-, механо-, вапо- и сольватохромным поведением [2].

В настоящей работе нами исследовано взаимодействие дифенил(2-пиримидил)фосфина (редкого, но многообещающего лиганда) с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ в различных растворителях (метанол, ацетон, ацетонитрил, бензонитрил). Мы показали, что продуктами этой реакции являются двухъядерные комплексы, атомы меди в которых связаны тремя молекулами лиганда, выступающими в роли P,N-мостиков (Схема 1). Во всех случаях образуется лишь один из двух возможных изомеров – “голова к хвосту”. В зависимости от условий кристаллизации, можно воспроизводимо получать комплексы, в которых один (тип А) или оба (тип В) атома меди связаны координированной молекулой соответствующего растворителя.

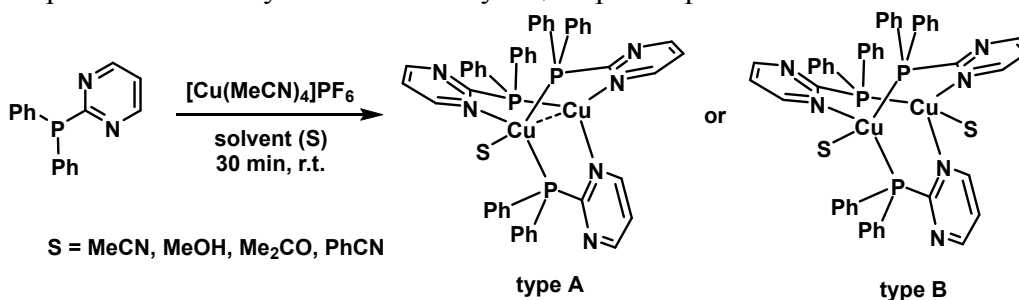


Схема 1. Синтез комплексов Cu(I) с дифенил(2-пиримидил)фосфином

Синтезированные комплексы в твердом состоянии проявляют яркую фотолюминесценцию в области 500–550 нм с микросекундными временами жизни и квантовыми выходами от 15 до 85% (300 К). Природа координированной молекулы растворителя (S) оказывает сильное влияние на положение максимума эмиссии. На примере комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_3(\text{MeOH})](\text{PF}_6)_2$ были изучены эмиссионные свойства в температурном диапазоне 77–300 К. При охлаждении до 77 К наблюдается батохромный сдвиг максимума эмиссии (≈ 20 нм), а также возрастание времени жизни с 21 мкс (при 300 К) до 139 мкс. Мы полагаем, что такое поведение может быть обусловлено существованием ТАЗФ при комнатной температуре и фосфоресценции при 77 К. Энергетический зазор между S_1 и T_1 состояниями, вычисленный из графика τ_{obs}/T , составляет ≈ 850 см⁻¹.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-73-10086).

[1] R. Czerwieniec, M. J. Leitzl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 325, 2.

[2] E. Cariati, E. Lucenti, C. Botta, U. Giovanella, D. Marinotto, S. Righetto, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306(2), 566.

Синтез и исследование аэрогельных материалов для каталитических приложений

Е. В. Ильина, И. В. Мишаков, А. Ф. Бедило, А. А. Ведягин

ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
evi@catalysis.ru

Хорошо известно, что с увеличением удельной поверхности катализатора зачастую повышается его производительность, так как необходимо, чтобы молекулы реагирующих веществ имели свободный доступ к внутренней поверхности катализатора. Для этого в грануле его должна быть развитая сеть достаточно крупных пор. Аэрогельный метод синтеза позволяет получать материалы с малым размером частиц, развитой поверхностью, низкой плотностью, высокой прозрачностью, большим количеством поверхностных дефектов, а так же низкой тепло- и электропроводностью. Это определяет их перспективность для использования в качестве адсорбентов и катализаторов. В 1990-2000ых годах в Канзасском университете под руководством профессора Клабунде был разработан аэрогельный метод получения нанокристаллических оксидов магния, кальция, алюминия и др. [1, 2].

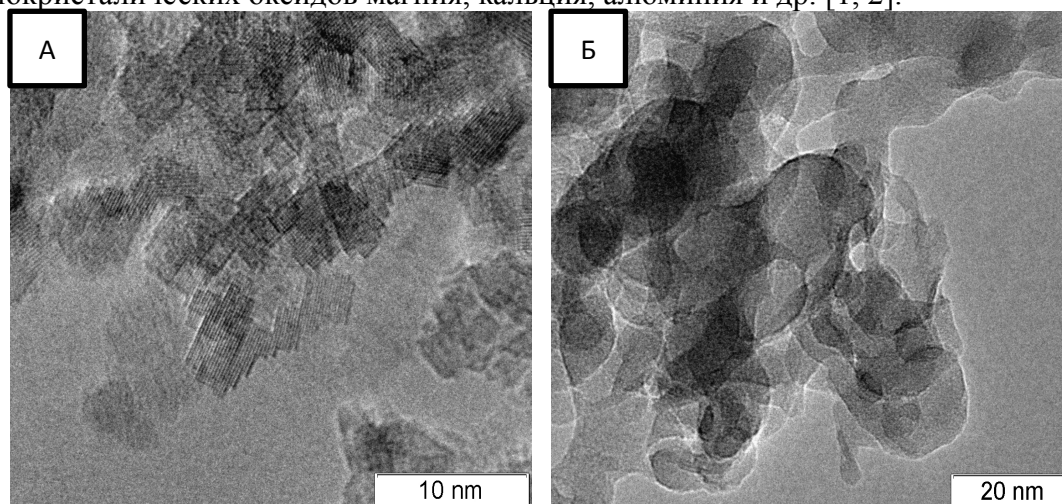


Рис. 1. Микроснимок высокого разрешения для образцов 10% V_2O_5/MgO (А) $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (Б)

В нашей работе мы модифицировали эти методы с целью ввода в систему второго компонента, который проявлял бы каталитическую активность. Были разработаны подходы для синтеза катализаторов различного состава: V_2O_5/MgO , Co_3O_4/MgO , PdO/MgO , а так же системы на основе алюмокальцевых систем различного состава. Все полученные материалы характеризуются высокой удельной поверхностью и размером частиц 10-20 нм. Полученные материалы были испытаны в каталитических реакциях окислительного дегидрирования пропана (для V_2O_5/MgO), окислении монооксида углерода (для Co_3O_4/MgO и PdO/MgO), реакции гидрирования ацетилена (на восстановленном катализаторе Pd/MgO).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

[1] S. Utamapanya, K. J. Klabunde, J. R. Schlup, *Chemistry of Materials*, **1991**, 3, 175.

[2] A. A. Khaleel, K. J. Klabunde, *Chemistry-A, European Journal*, **2002**, 8, 3991.

Новые результаты в химии кеплератов

В. С. Коренев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

wkorenev@niic.nsc.ru

Пористые соединения в настоящее время привлекают все больше внимания исследователей из разных стран благодаря разнообразным возможностям их применения. Существует множество примеров пористых материалов с протяженными структурами [1], а дискретные нанопористые соединения изучены гораздо меньше. Капсулы кеплератов относятся именно к дискретному типу и позволяют изучать процессы, связанные со включением специфических субстратов внутрь полости [2,3].

Сферический остов кеплератов состоит из 12 пятиугольных строительных блоков $\{M(M_5)\}$ ($M = Mo, W$), расположенных по углам икосаэдра и связанных 30 мостиковыми фрагментами. Доступ к обширной внутренней полости обеспечивают 20 пор, позволяя проводить замещение координированных на внутренней поверхности кеплерата лигандов.

Ранее было показано, что, если подобрать катионы соответствующего размера и структуры, можно заблокировать эти поры (рис. 1, слева), при этом во внутренней полости происходит специфическое упорядочение молекул воды [4]. В данной работе были получены новые комплексы кеплерат-анионов с заблокированными порами, а также проведено изучение того, как блокировка пор влияет на возможность замещения координированных лигандов. Изучение проводилось методом ЯМР-спектроскопии (рис. 1, справа).

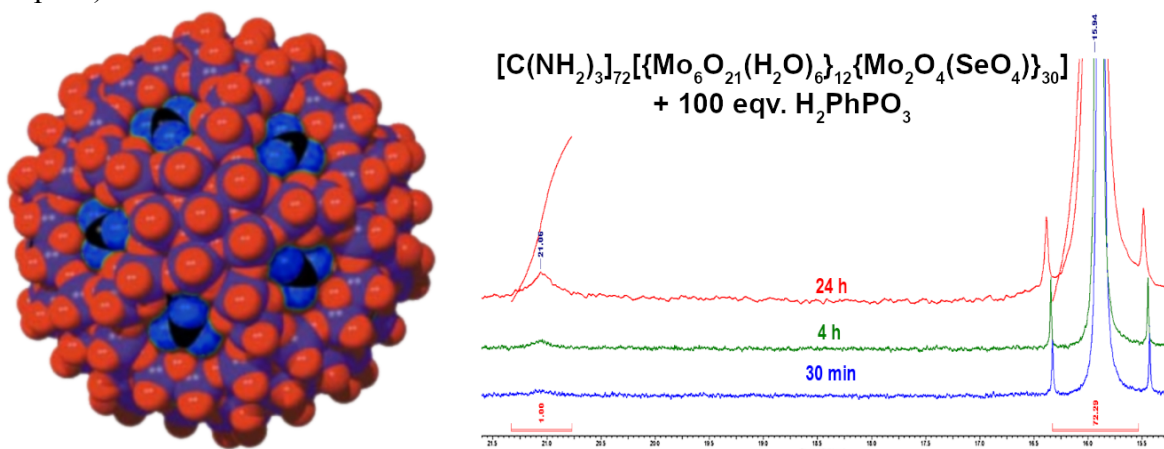


Рис. 1. (слева) Кеплерат-анион с заблокированными при помощи катионов гуанидиния порами; (справа) ЯМР спектр процесса замещения лигандов во внутренней полости кеплерат-аниона

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543037.

[1] G. Férey, *Science*. **2001**, 291, 994.

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

[3] A. Müller, *Science*. **2003**, 300, 749.

[4] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Roy, A. Berkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3604.

Разработка высокоселективного метода газофазного нитрования бензола

А. П. Коскин^a

^aИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
koskin@catalysis.ru

Промышленный синтез нитробензола (НБ, более 5 млн т/год) осуществляют в жидкофазном режиме смесью азотных и серных кислот. Серная кислота, как реагент, не расходуется в реакции, однако дезактивируется реакционной водой и, таким образом, нуждается в регенерации путем удаления воды. Данная стадия требует значительных энергетических затрат и сопряжена с проблемами охраны окружающей среды. В качестве альтернативы нитрованию с использованием кислотных смесей разрабатывается способ получения нитроароматических соединений с применением твердо-кислотных катализаторов в газофазном (парофазном) режиме [1]. Важным преимуществом данного метода также является снижение содержания нитрофенолов в смеси, отделение которых требует многоступенчатой промывки получаемого нитробензола.

В представленной работе изучено влияние ключевых параметров гетерогенного нитрования бензола и толуола (температура процесса, соотношение субстратов, концентрации и природы нитрующего агента и др.) на производительность и селективность процесса. Выработаны рекомендации по подбору эффективных каталитических систем, найдены оптимальные реакционные условия и метод регенерации каталитической активности без выгрузки катализатора, позволяющий повысить производительность процесса. В идентичных условиях протестирован ряд наиболее перспективных известных катализаторов (смешанные оксиды с содержанием Mo и W, сульфатированные оксиды, высокомолекулярные цеолиты и др.), а также ранее не испытанные каталитические системы с содержанием сульфатированного перфторполимера Нафион [2-4].

Показано, что применение композитов состава Нафион/носитель (SiO₂, углеродный наноматериал) для газофазного мононитрования бензола позволяет достичь оптимальных характеристик процесса: конверсия азотной кислоты – 98%, при содержании менее 300 ppm побочных нитрофенолов и производительности 1.5 кг_{НБ}/(кг_{кат}·час).

Работа была выполнена в рамках бюджетного финансирования ИК СО РАН (проект № АААА-А17-117041710086-6).

[1] А. А. Грейш, *Рос. хим. ж.*, **2004**, 48, 92.

[2] А. П. Koskin, R. M. Kenzhin, A. A. Vedyagin, I. V. Mishakov, *Cat. Comm.*, **2014**, 53, 83.

[3] А. П. Koskin, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, *Resource-Efficient Technologies*, **2016**, 2, 118.

[4] А. П. Koskin, А. О. Borodin, A. A. Vedyagin, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2019**, 127, 149.

Электронный транспорт в композитах на основе матрицы полибензимидазола в условиях действия внешних факторов

В. А. Кузнецов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

В последнее время возрос интерес к созданию и всестороннему исследованию электропроводящих композиционных материалов на основе диэлектрических полимерных матриц с проводящими наполнителями. Проявляемый интерес обусловлен возможностью создания с их помощью элементов гибкой электроники (элементов на гибких подложках), при этом для данных целей классические металлические и полупроводниковые материалы не могут быть использованы ввиду относительно небольших значений предельных деформаций. Для создания электропроводящих композитов на основе диэлектрических матриц широкое распространение нашли углеродные наноструктурированные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графен, высокорасщепленные графиты, аморфный графит. Исследование электронных транспортных свойств таких композитов представляет как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку данные исследования позволяют получить не только информацию о физической сущности механизмов электронного транспорта в композитах, но и могут дать дополнительную информацию о морфологии и структуре исследуемых материалов. В зависимости от типа наполнителя и типа взаимодействия отдельных оставляющих между собой механизм электронного транспорта может иметь различный характер – от баллистического транспорта и обычной металлической проводимости до флуктуационно-индуцированного туннелирования, прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и более экзотических механизмов [1].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального изучения температурных зависимостей электросопротивления композитов на основе матрицы полибензимидазола с двумя различными наполнителями – графитовыми нанопластинами (ГНП) и малослойным графеном (МСГ). Зависимости были измерены в диапазоне температур от 4,2 до 368 К для образцов с различными концентрациями ГНП и МСГ. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что электронный транспорт осуществляется главным образом туннелированием между частицами проводящей фазы через диэлектрические полимерные прослойки. Также в работе приводятся результаты экспериментального исследования тензорезистивного эффекта в композитах (эффект изменения электросопротивления образцов при их деформации). Показано, что в диапазоне деформаций от $-0,14$ до $+0,14\%$ зависимости электросопротивления композитов всех исследованных составов от деформации в пределах погрешности имеют линейный характер. Для композитов был определен коэффициент тензочувствительности, равный 13 для композитов на основе полибензимидазола с ГНП и 15 для композитов с МСГ. Совокупность температурных зависимостей электросопротивления композитов и зависимостей электросопротивления композитов от деформации позволили сделать вывод о природе проявляемого тензорезистивного эффекта – эффект связан с изменением электросопротивления туннельных контактов при деформации образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543018.

[1] A. B. Kaiser, V. Skakalova. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3786.

Исследование жидкофазной адсорбции на пористых координационных полимерах Cr-MIL-100 и Cr-MIL-101

И. Ю. Скобелев,^a Д. В. Бражник,^a К. А. Коваленко,^{b,6} О. А. Холдеева,^{a,6} В. П. Федин^{b,6}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

⁶ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

skobelev_igor@mail.ru

Пористые координационные полимеры (ПКП) – класс кристаллических пористых гибридных материалов, образующихся в процессе самосборки из ионов или кластеров металлов и органических полидентатных молекул (линкеров) с формированием одно-, двумерных или трехмерных структур [1]. Эти материалы обладают рядом важных свойств – хорошо упорядоченной пористой структурой, высокой площадью поверхности и большим объемом пор, а так же содержат пространственно разделенные (изолированные) и равномерно распределенные по поверхности доступные активные центры унифицированного состава и строения. Это обуславливают перспективность применения ПКП, например, для адсорбции и разделения газов, катализа, хранения и доставки лекарств.

Полученные в 2004-2005 годах мезопористые ПКП Cr-MIL-100 и Cr-MIL-101 обладают высокой сольво- и термостабильностью и привлекательными каталитическими свойствами. В то время как катализ на ПКП изучается достаточно широко, примеры исследования взаимосвязи адсорбционных и каталитических свойств сравнительно редки. Поскольку большинство каталитических процессов с участием ПКП протекает в жидкой фазе, исследование адсорбционных свойств ПКП в жидкой фазе представляется важным для понимания механизма протекающих реакций.

В настоящей работе была измерена избыточная адсорбция циклогексанола, циклогексанона, *трет*-бутанола и стирола на ПКП Cr-MIL-100 и Cr-MIL-101 из гексана при комнатной температуре. В предположении монослойной адсорбции были рассчитаны наблюдаемые константы равновесия адсорбции. Установлено, что наблюдаемая константа равновесия адсорбции кислородсодержащих соединений значительно снижается с ростом их равновесной концентрации. Наблюдаемая константа адсорбции стирола, напротив, не зависит от концентрации последнего. Подобное поведение, возможно, объясняется разным характером взаимодействия кислородсодержащих соединений с различными участками поверхности ПКП. В то время как атомы хрома(III) могут формировать сравнительно сильные координационные связи с атомами кислорода, линкеры могут вступать с молекулами-гостями в сравнительно слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Предполагая, что на поверхности ПКП присутствуют два типа адсорбционных центров, была построена модель, хорошо описывающая экспериментальные данные. Константа адсорбции кислородсодержащих соединений на центрах первого и второго типов типа оказалась равной $1-3 \cdot 10^3$ и 2-9, соответственно. Адсорбцию стирола хорошо описывает модель, предполагающая наличие на поверхности ПКП лишь одного типа центров с константой адсорбции равной 3.6. Таким образом, параметры предложенной модели адсорбции оказываются коррелированы со спецификой взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00783).

[1] N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *Proc. R. Soc. A.*, **2012**, 468, 2017.

Переходы между полиморфными модификациями монослоев дихалькогенидов переходных металлов (TiS_2 , MoS_2)

М. М. Сыроквашин,^а М. Р. Рыжиков,^{а,б} И. В. Мирзаева^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

syrokvashin@niic.nsc.ru

Двумерные монослои дихалькогенидов переходных металлов (TMDC) являются одними из наиболее перспективных объектов для решения задач нанoeлектроники. При этом важно исследование не только электронного строения, в частности зонной структуры, но и стабильности разных форм TMDC, поскольку в процессе использования возможна деградация материала, ухудшающая его характеристики.

В ходе работы было проведено исследование монослоев TMDC (TiS_2 и MoS_2). Обнаружено, что для инициации перехода из модификации 2H-TiS_2 в 1T-TiS_2 требуется незначительное вложение энергии, при этом выигрыш в энергии достаточен для поддержания реакции (Рис 1) [1]. Это, по-видимому, объясняет низкую стабильность модификации 2H-TiS_2 . Наличие локального минимума 2H-TiS_2 на поверхности потенциальной энергии говорит в присутствии в системе некоторого стабилизирующего взаимодействия. Таким взаимодействием может быть слабая связь S-S в модификации 2H-TiS_2 [2]. Также проведено исследование энергетике перехода $2\text{H} \leftrightarrow 1\text{T}$ в дисульфиде молибдена [3] (Рис 1). Показано, что в модификации 2H-MoS_2 присутствует многоцентровая связь Mo-Mo-Mo [4], которая делает эту модификацию более стабильной по сравнению с 1T-MoS_2 .

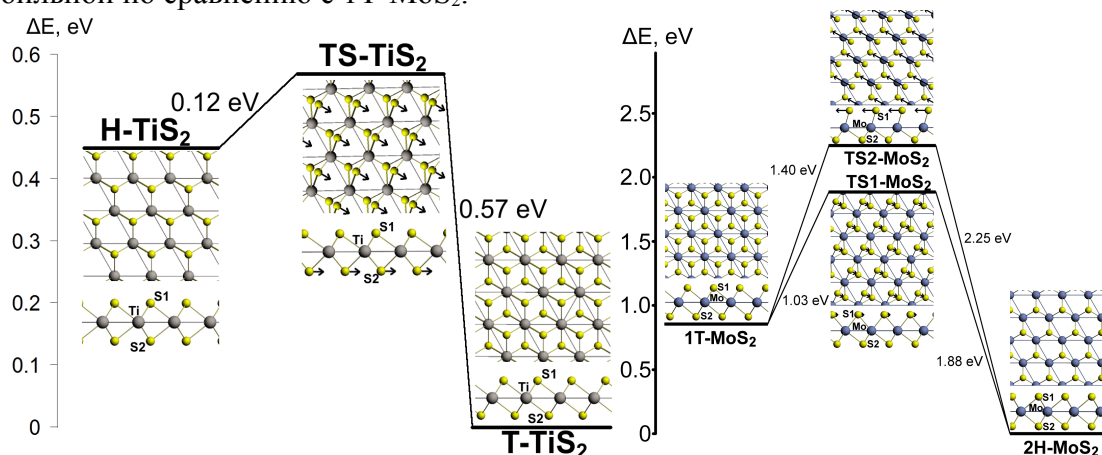


Рис. 1. Энергетическая диаграмма полиморфного перехода $2\text{H} \leftrightarrow 1\text{T}$ в дисульфиде титана (слева) и дисульфиде молибдена (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-43-543031 р_мол_а).

[1] M. R. Ryzhikov, V. A. Slepko, S. G. Kozlova, S. P. Gabuda, V. E. Fedorov, *Comp. and Theor. Chem.*, **2014**, 1027, 125.

[2] M. R. Ryzhikov, V. A. Slepko, S. G. Kozlova, S. P. Gabuda, *J. Comput. Chem.*, **2014**, 35, 1641.

[3] M. R. Ryzhikov, S. G. Kozlova, V. A. Slepko, S. P. Gabuda, V. E. Fedorov, *J. Comput. Chem.*, **2015**, 36, 2131.

[4] V. E. Fedorov, I. V. Mirzaeva, S. G. Kozlova, E. D. Grayfer, M. V. Medvedev, *2012 Proceedings of the 35th International Convention MIPRO*, **2012**, 25.

МОЛОДЁЖНЫЕ ДОКЛАДЫ

Электронное строение четырехъядерных комплексов $\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$, где $(\text{dbm})^-$ -дибензоилметанат, $(\text{O-btd})^-$ - 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол

А. Ю. Андреева

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

В настоящее время изучение электронного строения полиядерных комплексов лантаноидов с органическими лигандами остается одной из актуальных задач физической химии. Интерес к таким комплексам обусловлен их особыми магнитными и люминесцентными свойствами, связанными с наличием 4f-оболочек. Чтобы соединение могло применяться в качестве фотолюминесцентного материала, энергетический зазор между высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) и низшей свободной молекулярной орбиталью (LUMO) должен соответствовать энергии фотонов в нужном диапазоне спектра. В то же время при разработке молекулярных магнетиков важным фактором является величина формального отрицательного заряда на разных типах О-донорных лигандов, которая влияет на барьер анизотропии. Определение величины энергетического зазора НОМО-LUMO и формального заряда на атомах может быть проведено с помощью квантово-химических расчетов, которые являются достаточно сложной задачей для многоядерных комплексов лантаноидов.

В настоящей работе с помощью теории функционала плотности исследована электронная структура четырехъядерных комплексов $\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$, где $(\text{dbm})^-$ – дибензоилметанат, а $(\text{O-btd})^-$ – 4-гидроксо-2,1,3 бензотиадиазол, которые проявляют интенсивную люминесценцию в инфракрасной области спектра [1]. Квантово-химические расчеты были проведены методом теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционал B3LYP в программном пакете ADF. Проведен топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(r)$ в рамках теории Р. Бейдера «Quantum Theory Atoms in Molecules».

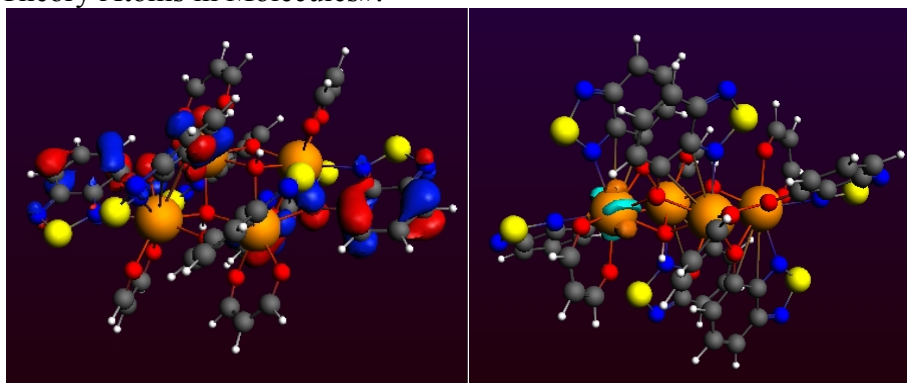


Рис. 1. Вид НОМО и LUMO орбиталей для комплекса $\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2$

Автор благодарит научного руководителя д.ф.-м.н. Козлову С.Г., к.ф.-м.н. Федоренко А.Н., к.ф.-м.н. Мирзаеву И.В., к.х.н. Сухих Т.С.

[1] T. S. Sukhikh, D. A. Bashirov, D. S. Kolybalov, A. Y. Andreeva and et al., *Polyhedron*, **2017**, *124*, 139.

Получение и применение пленок оксида алюминия

А. С. Атигаев,^a А. И. Апарнев,^a Е. М. Турло^a

^aНГТУ, пр. К. Маркса, 20, г. Новосибирск 630073
at_amir@bk.ru

Промышленное применение чистого алюминия без дополнительных покрытий практически невозможно. В большинстве случаев покрытием, делающим возможным использование и обработку алюминия является оксидная пленка. В зависимости от метода получения и структуры выделяют однородные тонкие пленки толщиной не более 9 мкм, называемые барьерными и толстые пористые толщиной более 30 мкм, называемые пористыми [1].

Существует несколько способов получения слоя оксида на поверхности металла. В данной работе рассматривается электрохимический. Этот метод позволяет, меняя электролит и условия анодирования получать пленки различной структуры и свойств.

Анодированием нами были получены барьерные и пористые (Рис. 1) пленки оксида толщиной от 2 до 101 мкм на поверхности чистого алюминия толщиной от 6 до 120 мкм. Исследована их морфология и электрофизические свойства, проверена возможность нарастания пористой пленки на имевшейся барьерной, изучены свойства таких пленок. Показано уменьшение электрической прочности пленок при нарушениях структуры пор, что неизбежно при их получении на «готовой» барьерной пленке.

Проведено исследование отражательной способности алюминия покрытого барьерными и пористыми пленками.

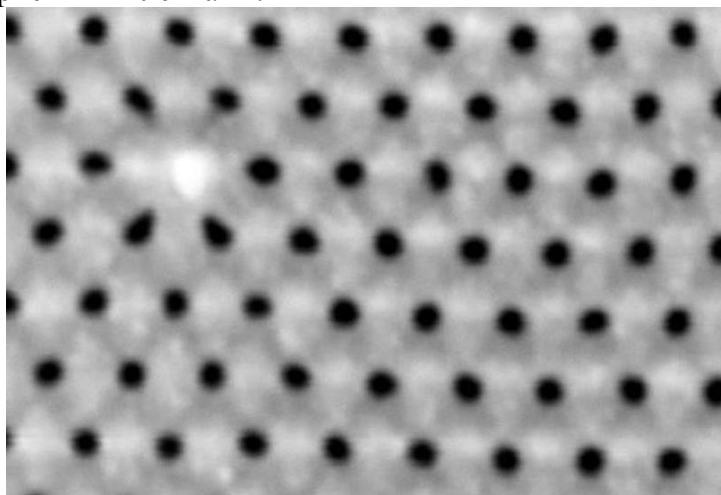


Рис. 1. Гексагонально ориентированные цилиндрические поры оксида алюминия

Сделаны выводы о возможности применения пленок анодного оксида в качестве диэлектриков при производстве трансформаторов и конденсаторов, в качестве светоотражателей в осветительных приборах.

Авторы благодарят Институт лазерной физики СО РАН и лично м. н. с. Лаборатории мощных непрерывных лазеров Максима Николаевича Хомякова.

[1] W. H. Rippard, A. C. Perrella, F. J. Albert et al. Ultrathin aluminum oxide tunnel barriers. *Physical Review Letters*, **2002**, 4, 1.

Комплексы галогенидов Cu(I) с трис(2-пиридил)фосфином

А. Ю. Баранов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

baranov@niic.nsc.ru

Последние десятилетие резко возрос интерес к люминесцентным комплексам меди(I) в связи с перспективностью их применения в качестве эмиттеров для OLED устройств [1], а также различных сенсоров и меток. Несомненным преимуществом этих соединений является часто проявляемый ими эффект термо-активированной замедленной флюоресценции, позволяющий достигать 100%-ой квантовой эффективности электролюминесценции в OLED-ах последнего поколения.

В настоящей работе было исследовано взаимодействие трис(2-пиридил)фосфина с галогенидами меди(I) и на этой основе с практически количественным выходом синтезирована серия изоструктурных комплексов типа $[\text{Cu}_2\text{Hal}_2(\text{Py}_3\text{P})_2]$ (Схема 1).

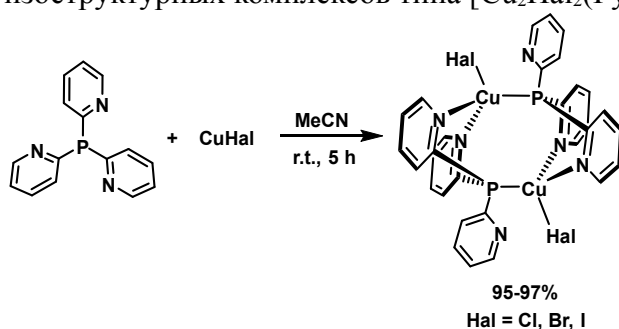


Схема 1

Все три комплекса в твердом состоянии проявляют многополосную фотолюминесценцию (ФЛ) обусловленную одновременным наличием фосфоресценции и термо-активированной замедленной флюоресценции (ТАЗФ). В ряду $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{Py}_3\text{P})_2]$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{Py}_3\text{P})_2]\text{Br}$ и $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Py}_3\text{P})_2]$ наблюдается возрастание вклада ТАЗФ, уменьшение квантового выхода ФЛ, а также гипсохромный сдвиг максимумов эмиссии (Таблица 1). Таким образом, варьирование природы галогена позволяет управлять фотолюминесцентными характеристиками представленных соединений.

Табл. 1. Фотофизические характеристики комплексов $[\text{Cu}_2\text{Hal}_2(\text{Py}_3\text{P})_2]$ при 300 К

Hal	λ_{max} , нм	Φ_{PL} , %	τ , мкс	$\Delta E (S_1-T_1)$, см ⁻¹
Cl	525	55	30	1530
Br	520	43	40	1400
I	505	38	90	1050

В докладе обсуждаются также механохимический синтез указанных комплексов, термохромизм их фотолюминесценции и стереоэлектронное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-73-10086).

[1] D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Brase, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 4471.

Фото- и триболоминесценция комплексов марганца(II) на основе 4,5-бис(дифенилфосфинил)-9,9-диметилксантена

И. А. Бауэр,^{a,б} М. П. Давыдова,^б М. И. Рахманова,^б А. В. Артемьев^{a,б}

^a НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^б ИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

bauer_ira9107@mail.ru

Последние годы комплексы Mn(II) привлекают все больший интерес исследователей в качестве альтернативы применяемым сейчас дорогостоящим эмиссионным материалам. Выгодным отличием комплексов Mn(II) является их низкая стоимость (марганец – один из наиболее дешевых и распространенных металлов), широкий спектральный диапазон люминесценции (500–700 нм) и ее фосфоресцентная природа. Кроме того, некоторые комплексы Mn(II) обладают триболоминесцентными свойствами.

В настоящей работе нами исследовано взаимодействие хлорида и бромида марганца(II) с 4,5-бис(дифенилфосфинил)-9,9-диметилксантеном (L) и на этой основе синтезированы тетраэдрические комплексы типа [Mn(L)X₂] (Схема 1). Бромидный комплекс [Mn(L)Br₂] получен в виде двух полиморфных модификаций, люминесцентные свойства которых заметно различаются. Структура выделенных соединений установлена методами РСА, ИК и УФ-Вид спектроскопии, а фазовая чистота подтверждена рентгенофазовым и элементным анализами. По данным термогравиметрии, указанные комплексы устойчивы до 230 °С.

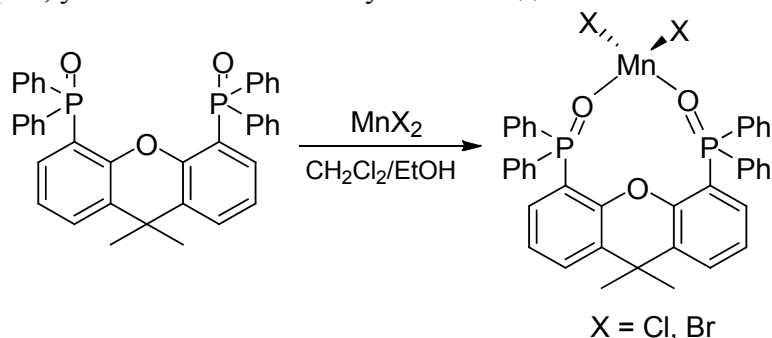


Схема 1. Схема синтеза комплексов Mn(II) на основе фосфиноксидов

Все три соединения характеризуются наличием зеленой люминесценции с миллисекундными временами жизни, которая типична для иона Mn²⁺ в тетраэдрическом поле лигандов. Интересно, что полиморфы комплекса [Mn(L)Br₂] заметно отличаются по своим люминесцентным свойствам, демонстрируя разницу в ≈15 нм между максимумами полос эмиссии. Кристаллы одного из полиморфов проявляют яркую триболоминесценцию.

Таким образом, на основе 4,5-бис(дифенилфосфинил)-9,9-диметилксантена синтезированы новые комплексы Mn(II), обладающие интересными фотолюминесцентными свойствами. Для одного из полиморфов комплекса [Mn(L)Br₂] выявлена триболоминесценция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20079).

Идентификация фаз $[\text{NiEn}_3](\text{MoO}_4)_{1-x}(\text{WO}_4)_x$ на станции СИ

П. С. Бунеева, В. Ю. Комаров, А. С. Сухих, С. П. Храненко, С. А. Громилов, А. Fitch

ИНХ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3
НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090
polina.buneeva2015@yandex.ru

Биметаллические комплексные соли рассматриваются как возможные предшественники для синтеза металлических сплавов, а также сложных карбидных и оксидных материалов в нанокристаллическом состоянии. Так, в [1] и в [2] были изучены комплексные соли $[\text{NiEn}_3]\text{MoO}_4$ и $[\text{NiEn}_3]\text{WO}_4$ и продукты их термоллиза. Была показана близость параметров элементарных ячеек (ПЭЯ), их значения приведены в табл. 1 (пр. гр. $P-31c$). Значения получены на лабораторном дифрактометре SHIMADZU 7000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр, геометрия Брэгга-Брентано, эталон LaB $_6$), по аналогичной схеме (МНК по 11 одиночным рефлексам в интервале от 2,38 до 1,74 Å) в данной работе был изучен поликристаллический образец $[\text{NiEn}_3](\text{MoO}_4)_{0,5}(\text{WO}_4)_{0,5}$.

Табл. 1. Данные SHIMADZU 7000

	$[\text{NiEn}_3]\text{MoO}_4$	$[\text{NiEn}_3]\text{WO}_4$	$[\text{NiEn}_3](\text{MoO}_4)_{0,5}(\text{WO}_4)_{0,5}$
$a, \text{Å}$	9,2491(4)	9,2641(3)	9,2451(5)
$c, \text{Å}$	9,9713(4)	9,9817(3)	9,9682(8)

Анализ табл. 1 показал, что требуется проведение более точного эксперимента, т. к. в геометрии Брэгга – Брентано точность ограничена полушириной дифракционных отражений (FWHM). При использовании синхротронного излучения FWHM существенно меньше, а интенсивность отражений гораздо выше.

Дифрактограммы высокого разрешения были получены на станции ID22 ESRF ($\lambda = 0,354395 \text{ Å}$, внешний эталон Si SRM-640). Существенное уменьшение FWHM (до $0,05^\circ$) позволило увеличить число одиночных рефлексов до 53 и расширить область d до $0,99 \text{ Å}$. Результаты уточнения ПЭЯ приведены в табл. 2. Расщепление рефлексов на дальних углах 2θ показывает, что образец $[\text{NiEn}_3](\text{MoO}_4)_{0,5}(\text{WO}_4)_{0,5}$ неоднороден. Об этом также свидетельствуют результаты изучения отдельных монокристаллов на дифрактометре Bruker Duo (MoK α -излучение, графитовый монохроматор).

Табл. 2. Данные ID 22 ESRF

	$[\text{NiEn}_3]\text{MoO}_4$	$[\text{NiEn}_3]\text{WO}_4$	$[\text{NiEn}_3](\text{MoO}_4)_{0,5}(\text{WO}_4)_{0,5}$
$a, \text{Å}$	9,2440(5)	9,2682(6)	9,2409(2)
$c, \text{Å}$	9,9607(6)	9,9852(1)	9,9576(3)

- [1] А. С. Сухих, С. П. Храненко, В. Ю. Комаров, Д. П. Пищур, Р. Е. Николаев, П. С. Бунеева, П. Е. Плюснин, С. А. Громилов, *Журн. структур. химии*, **2019**, . 60, 812.
[2] А. С. Сухих, С. П. Храненко, В. Ю. Комаров, Д. П. Пищур, П. С. Бунеева, С. А. Громилов, *Журн. структур. химии*, **2018**, 59, 1960.

Гетероанионные координационные полимеры железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом, обладающие спиновым переходом

К.А. Виноградова,^{a,б} Е. В. Коротаев^a, М.Б. Бушуев^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

kiossar@mail.ru

Одной из горячих точек современной химии является синтез и исследование координационных соединений, демонстрирующих кооперативный спиновый переход с термическим гистерезисом и создание материалов на основе таких соединений. Интерес к магнитным свойствам этих соединений связан с тем, что состояние системы в области термического гистерезиса зависит от предыстории образца. Кроме того, соединения, обладающие спиновым переходом, могут демонстрировать термохромизм, и применяться как термохромные индикаторы.

Известным классом соединений, демонстрирующим резкий гистерезисный спиновый переход являются полимерные комплексы Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом (L) [1,2]. Анион существенно влияет на температуры переходов в данных соединениях. Например, при измерении магнитной восприимчивости комплекса $[\text{FeL}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в вакууме наблюдается широкая петля гистерезиса ($T_{c\uparrow} = 337 - 345 \text{ K}$, $T_{c\downarrow} = 316 - 313 \text{ K}$) [1,3], тогда как комплекс $[\text{FeL}_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в таких же условиях демонстрирует, по нашим данным, узкую петлю гистерезиса при низких температурах ($T_{c\uparrow} = 227 \text{ K}$, $T_{c\downarrow} = 233 \text{ K}$). Идея данной работы заключается в синтезе гетероанионных комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом с различными соотношениями $\text{NO}_3^-/\text{BF}_4^-$ с целью получения фаз, обладающих спиновым переходом в заданном диапазоне температур.

Нами были синтезированы и охарактеризованы гетероанионные поликристаллические фазы $[\text{FeL}_3](\text{NO}_3)_{(1-x)}(\text{BF}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2.00, 1.95, 1.45, 1.25, 1.00, 0.90, 0.85, 0.50, 0.35, 0.10$). Благодаря мостиковой функции молекул L комплексные катионы $[\text{FeL}_3]^{2+}$ в составе фаз имеют 1D-полимерное цепочечное строение. Фазы с $x = 0.10 - 0.90$ являются фазами на основе фазы $[\text{FeL}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Постепенное изменение соотношения между анионами позволило нам направленно влиять на характер спинового перехода: с увеличением содержания нитрат-ионов в составе фазы спиновый переход смещается к более высоким температурам и появляется более широкий термический гистерезис (Рис. 1).

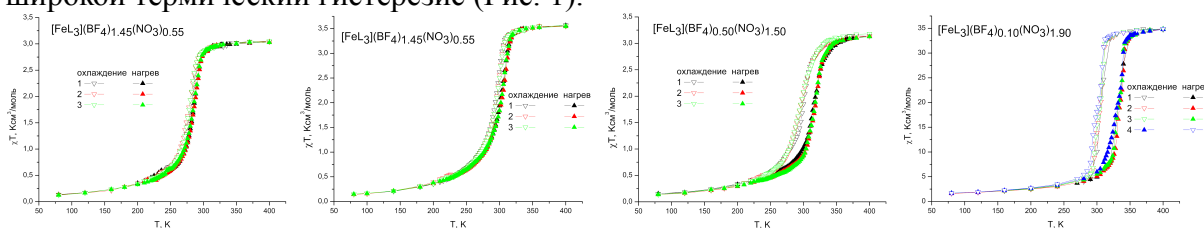


Рис. 1. Спиновый переход в фазах $[\text{FeL}_3](\text{NO}_3)_{(1-x)}(\text{BF}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-00277).

[1] Л. Г. Лавренова, В. Н. Икорский, В. А. Варнек, И. М. Оглезнева, С. В. Ларионов, *Коорд. хим.*, **1986**, 12, 207.

[2] Л. Г. Лавренова, В. Н. Икорский, В. А. Варнек, И. М. Оглезнева, С. В. Ларионов, *Коорд. хим.*, **1990**, 16, 654.

[3] М. В. Bushuev, D. P. Pishchur, I. V. Korolkov and K. A. Vinogradova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 4056.

Водорастворимые октаэдрические кластерные комплексы $[\{M_6I_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$)

Е. В. Свеженцева, Ю. А. Воротников

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

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ (где $M = \text{Mo}, \text{W}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и $L =$ органические или неорганические лиганды) благодаря наличию большого количества перспективных свойств привлекают внимание ученых всего мира. Например, благодаря яркой люминесценции с высокими фотофизическими характеристиками, сопряженной со способностью генерировать синглетный кислород, эти комплексы могут быть использованы в различных областях биологии и медицины. Однако поскольку большинство известных комплексов подобного типа нерастворимы или неустойчивы в водной среде, их невозможно напрямую использовать в живых системах. Таким образом, синтез водорастворимых кластерных комплексов и изучение их устойчивости в воде является актуальной проблемой.

В данной работе посредством взаимодействия $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{M_6I_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с ДМСО были получены новые водорастворимые соединения $[\{M_6I_8\}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$). Оба соединения проявляют заметную люминесценцию с заметными значениями квантовых выходов – в твердом теле, составляют 0,19 и 0,18 для комплексов молибдена и вольфрама, соответственно.

Как было сказано ранее, новые комплексы хорошо растворимы в воде. Однако, согласно данным масс-спектрометрии, их водные растворы подвержены старению и по прошествии 4 дней содержат большое количество гидролизованных форм. Для детального исследования кинетики гидролиза комплексов были проведены эксперименты по регистрации ^1H ЯМР-спектров растворов комплексов в D_2O от времени. На полученных спектрах отчетливо различаются сигналы координированного и некоординированного ДМСО, что позволило оценить кинетику гидролиза в приближении псевдо-первого порядка, а также некоторые термодинамические параметры процесса. Во-первых, были определены эффективные константы скорости гидролиза при разных температурах. Кроме того, полученные данные позволили рассчитать предэкспоненциальный коэффициент и энергию активации в соответствии с уравнением Аррениуса, а также энтропию и энтальпию переходных состояний по уравнению Эйринга. Все данные ясно указывают на то, что соединение вольфрама гораздо более стабильно в водном растворе.

Также были проведены биологические эксперименты для новых соединений. В частности, с помощью МТТ-анализа была изучена цитотоксичность на раковой линии клеток Нер-2, в то время как клеточное поглощение оценивали с помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00209 и 18-33-20061). Авторы благодарят научного руководителя М. А. Шестопалова.

Функционализация полиоксометаллата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ биологически-активными веществами

И. Д. Гагарин, А. А. Остроушко

УрФУ, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002
igagarin1@yandex.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) со структурой Кеплерата (Фуллерена) представляют собой развивающийся класс комплексных неорганических соединений, образованных полиоксоанионными группировками одного или нескольких металлов. Данный тип соединений был открыт научной группой А. Мюллера (A. Müller) в Билефельдском университете (Universität Bielefeld) в 1998 году. Соединения данного класса рассматриваются в качестве катализаторов, элементов „молекулярных сит“ и т. д.

Существенный интерес вызывают идеи применения ПОМ в биомедицинских приложениях, в частности, в качестве „наноконтейнера“. Кандидатом на роль элемента систем адресной доставки лекарственных средств является, в частности, Кеплератный ПОМ $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ [1]. Его отличают такие особенности, как: сравнительно низкая токсичность, диссоциация в водных растворах с образованием многозарядного макроаниона, способность связываться с молекулами ряда биологически активных веществ (тиамина хлорид, инсулин) [2], разложение до более простых соединений с течением времени.

Ранее нами была показана возможность переноса ионов $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и его ассоциатов с биологически активными веществами через кожу (*in vitro*) под действием электрического поля (электрофорез). [3] С точки зрения практического использования, представляется важным иметь возможность прогнозировать количество введённого электрофоретически препарата.

В данной работе приведена схема численного моделирования процесса электрофоретического переноса $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ в модели кожи, как однородной однослойной мембраны и однородной многослойной мембраны. Приводятся результаты моделирования для нескольких комбинаций входных параметров (напряжение на электродах, коэффициенты разделения в многослойной мембране и т. д.).

Данный подход к моделированию электрофоретического переноса ПОМ в тканях может, вероятно, быть применён не только к верхним слоям кожи, но и к другим тканям, в которых, в силу их морфологии (низкая васкуляризация, относительно низкое содержание воды) можно предположить преобладание диффузионного переноса над конвективным.

[1] A. Müller et al., *Angewandte Chemie International Edition*, **1999**, 38, 3238.

[2] A. Ostroushko et al., *Journal of Cluster Science*, **2018**, 29, 111.

[3] А. А. Остроушко и др., *Журнал физической химии*, **2017**, 91, 1594.

Катехолатные комплексы тантала

Е. А. Голубицкая^{а,б}

^а ИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^б НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

e.golubitskaia3@g.nsu.ru

Бинарные катехолаты ранних 4*d*- и 5*d*-переходных металлов крайне немногочисленны. Взаимодействие Ta(NMe₂)₅ и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (H₂Cat³⁶) (1:3) приводит к образованию гомолептического трискатехолата (Me₂NH₂) [Ta(Cat³⁶)₃] (**1**). Взаимодействие Ta(NMe₂)₅ и соответствующего 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (Q³⁶) в соотношении 1:1 приводит к двухэлектронному восстановлению последнего до катехолата и окислению диметиламидного лиганда до Me₂NCH₂NMe₂⁻. В результате были выделены гетеролептические катехолатные комплексы [Ta(Me₂NCH₂NMe)₂(NMe₂)₂][Ta(Cat³⁶)₂(NMe₂)₂] (**2**) и *гран*-[Ta(Cat³⁶)(NMe₂)₃(HNMe₂)] (**3**). Кроме того, были выделены продукты перераспределения катехолатных лигандов с бóльшим соотношением Ta/Cat³⁶: [Ta₂(μ-Cat³⁶)(μ-NMe₂)₂(Cat³⁶)₂(NMe₂)₂] (**4**) и *цис*-[Ta(Cat³⁶)₂(NMe₂)(HNMe₂)] (**5**). Комплексы **3** и **5** были получены встречным синтезом при взаимодействии Ta(NMe₂)₅ и H₂Cat³⁶ в толуоле в нужном соотношении. Реакция Ta(NMe₂)₅ и H₂Cat³⁶ (1:1) в ТГФ приводит к образованию вместо комплекса **3** нового продукта – *гран*-[Ta(Cat³⁶)(NMe₂)₃(thf)] (**6**). Сесквикатехолат **4** получить из Ta(NMe₂)₅ и H₂Cat³⁶ не удалось. Выделенные комплексы охарактеризованы РСА и ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁵N).

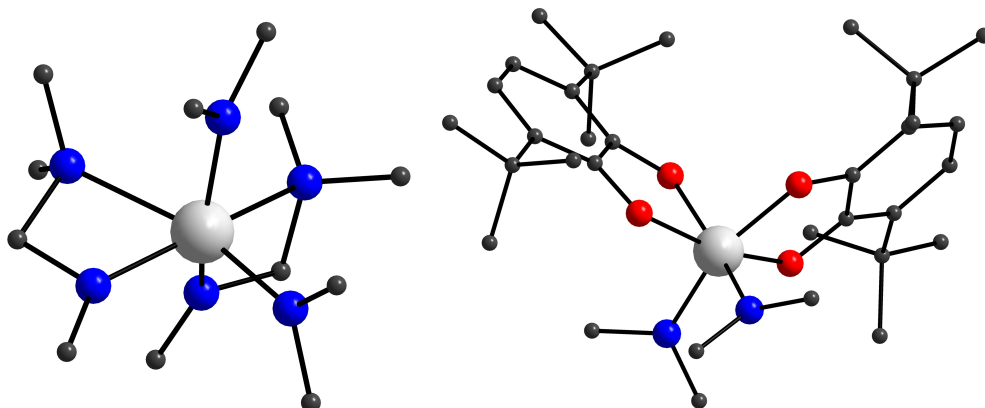


Рис. 1. Строение катионной (слева) и анионной (справа) частей комплекса **2**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20056). Автор благодарит научного руководителя – к.х.н. П.А. Петрова.

Изучение PVD-слоев TiO₂

С. Е. Дюсенова,^{а,б} С. А. Громилов,^{а,б} Д. Д. Клямер,^{а,б} Т. В. Басова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

s.diusenova@g.nsu.ru

Среди многочисленных органических полупроводников фталоцианины металлов (МРС) представляют особый интерес из-за их высокой термической и химической стабильности в сочетании с уникальными электронными свойствами. Будучи стабильными органическими полупроводниками, МРС все чаще применяются в качестве активных слоев химических сенсоров. Структура и ориентация молекул в упорядоченных пленках МРС имеют особое значение для их применения в электронных устройствах. Хорошо известно, что выбор условий осаждения может существенно влиять на процесс роста и молекулярную организацию тонких органических пленок. Среди большого разнообразия факторов, оказывающих влияние на структурную организацию пленок фталоцианинов, сообщается и о влиянии внешнего магнитного поля [1, 2]. Целью настоящей работы является сравнительное рентгенографическое

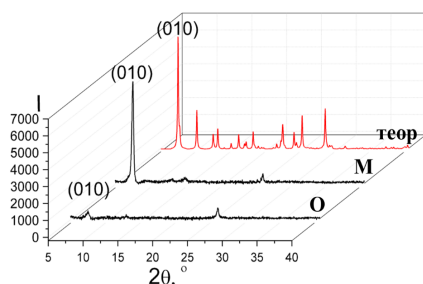


Рис. 1. Дифрактограммы Pt-TiO₂: М - PVD-слой, напыленный в магнитном поле, О - без него, теор - теоретическая дифрактограмма с теоретической (см. рис. 1), установлено, что в обоих случаях (М и О) PVD-слои Pt-TiO₂ преимущественно ориентированы по плоскости (010). Анализ структурной организации образцов показывает, что угол между плоскостью молекулы и подложкой составляет 63°.

изучение PVD-слоев TiO₂, полученных в магнитном поле и без него. Исходный порошок TiO₂ представлял собой П-триклинную модификацию (далее Pt-TiO₂).

Образцы PVD-слоев TiO₂ были получены осаждением на стеклянную подложку термической сублимацией (камера Кнудсена, вакуум 1x10⁻⁵ мм.рт.ст., 450°C) в магнитном поле (образец М) и без него (образец О). Изучение полученных образцов проводили на дифрактометре SimadzuXRD-7000 (схема Брэгга-Брентано, CuKα-излучение, Ni-фильтр). При сравнении полученных

дифрактограмм с теоретической (см. рис. 1), установлено, что в обоих случаях (М и О) PVD-слои Pt-TiO₂ преимущественно ориентированы по плоскости (010). Анализ структурной организации образцов показывает, что угол между плоскостью молекулы и подложкой составляет 63°.

Интегральная интенсивность отражения (010) образца М в 7 раз больше интенсивности этого же отражения образца О, причем полуширина (FWHM) пика (010)_М в 2 раза меньше (010)_О. Таким образом, образец М имеет лучшее кристаллическое совершенство. Отжиг образцов М и О (180°C, 1 час, на воздухе) привел к дальнейшему улучшению кристалличности - интегральная интенсивность пика (010)_М увеличилась в 10 раз, а (010)_О в 20 раз, FWHM в обоих случаях уменьшилась. Отжиг параллельных образцов при тех же условиях, но при наличии магнитного поля, привел к примерно таким же результатам.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано применение магнитного поля для получения PVD-слоев TiO₂ с лучшим кристаллическим совершенством.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. А. С. Сухих

[1] V. Kolotovska, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, G. Salvan, *Cryst. Growth*, **2006**, 291, 166.

[2] Z. G. Jiac, K. W. Wongb, P. K. Tseb, et. al., *Thin Solid Films*, **2002**, 402, 79.

Катализаторы на основе комплекса Вентурелло и углеродных нанотрубок для селективного окисления алкенов и сульфидов пероксидом водорода

В. Ю. Евтушок,^{a,b} И. Д. Иванчикова,^a А. Н. Субоч,^{a,b} О. А. Стонкус,^a О. Ю. Подъячева,^{a,b}
Ю. А. Чесалов,^a О. В. Заломаева,^a О. А. Холдеева^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

evtwas93@mail.ru

В этой работе представлены гетерогенные катализаторы на основе полиоксовольфрамата $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ (PW_4 , также известного как комплекс Вентурелло) и допированных/ недопированных азотом углеродных нанотрубок (N-УНТ и УНТ) для эпоксилирования алкенов и сульфоксилирования органических сульфидов водным 30% H_2O_2 . Катализаторы $\text{PW}_4/\text{УНТ}$ и $\text{PW}_4/\text{N-УНТ}$ (1.8 ат. % N) с содержанием PW_4 от 5 до 15 вес. % и различной кислотностью были приготовлены методом адсорбции PW_4 из раствора в MeCN в присутствии HClO_4 . Изучены закономерности адсорбции PW_4 на N-УНТ, модифицированных функциональными группами. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами элементного анализа, адсорбции N_2 , ИК-спектроскопии, ПЭМ и темнопольного ПРЭМ. Данные ИК-спектроскопии подтверждают сохранение структуры PW_4 после нанесения и каталитической реакции. Исследование методом ПРЭМ показало, что частицы PW_4 не агрегируются и распределены квазимолекулярно на поверхности катализаторов $\text{PW}_4/\text{УНТ}$.

Каталитические свойства $\text{PW}_4/\text{УНТ}$ изучены в окислении модельных субстратов (циклооктена и метилфенилсульфида) водным H_2O_2 в мягких условиях (25-50 °С). Наибольшую активность и селективность продемонстрировал PW_4 , нанесенный на недопированные УНТ, когда в качестве растворителей использовались ацетонитрил либо диметилкарбонат. Катализаторы PW_4/CNT можно применять для селективного окисления широкого спектра алкенов и сульфидов. Разработанные катализаторы стабильны по отношению к вымыванию PW_4 в условиях реакций и демонстрируют гетерогенную природу катализа. Катализаторы могут быть легко отделены от продуктов реакций и регенерированы промывкой с последующим вакуумированием. Возможно повторное использование в нескольких циклах без потери каталитических свойств.

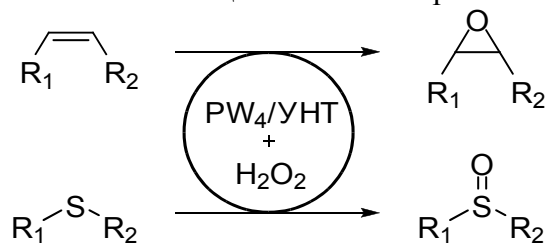


Рис. 1. Селективное окисление алкенов и органических сульфидов водным H_2O_2 в присутствии катализатора $\text{PW}_4/\text{УНТ}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00764 и 19-03-00172).

Высокоэффективные люминесцентные анионные галогенидные комплексы марганца(II)

А. С. Березин,^{a,b} Д. Г. Самсоненко,^{a,b} А. В. Артемьев^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

berezin-1991@ngs.ru

Анионные галогенидные люминесцентные комплексные соединения марганца(II) типа $[\text{MnX}_2\text{Y}_2]^{2-}$ представляют огромный интерес в связи с созданием на их основе высокоэффективных оптических излучателей. Их важной особенностью является наличие “stimuli-responsibility” - отклика оптических, люминесцентных и магнитных свойств на различные внешние воздействия. Наличие неспаренного электрона за счёт иона Mn(II) открывает дополнительные прикладные возможности использования таких соединений в качестве магнитных материалов.

В работе были получены люминесцентные комплексы Mn(II) с общей формулой $[\text{MnX}_n\text{Y}_m]^{2-}$ (где L=1-метил-2-метилтио-пиридиний, X=I и Y=Cl(1), Br(2)). При температуре 300K комплексы проявляют однополосную фосфоресценцию в зеленой области ($\lambda_{\text{макс}} \approx 530$ нм), связанную с «запрещенными» переходами в ионе Mn(II) на 6A_1 уровень. Стоит отметить, что времена жизни фосфоресценции нетипично малы для комплексов Mn(II) – $\tau \approx 70$ мкс, при 100% ($\lambda_{\text{Возб}} = 470$ нм) квантовом выходе, что указывает на перспективность полученных комплексов для создания высокоэффективным оптических излучателей. Спектр фотолюминесценции не зависит от длины волны возбуждения, однако, при уменьшении $\lambda_{\text{Возб}}$ квантовый выход падает до 70% у **2** и до 55% у **1** ($\lambda_{\text{Возб}} = 470$ нм), что может указывать на увеличения влияния лиганда при уменьшении $\lambda_{\text{Возб}}$ за счёт, например, процессов переноса заряда.

Для изучения магнитных свойств полученных комплексных соединений использовался метод ЭПР спектроскопии. Спектр ЭПР комплекса **2** при 300K описывается спин-гамильтонианом $\hat{H} = \beta B * g * \hat{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E [\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2]$ с параметрами $S=5/2$, $g_{\text{эф}}=2.02$, $|D|=3420$ МГц, $|E|=530$ МГц ($\eta=|E|/|D|=0.155$). Согласно полученным данным, ион марганца(II) находится в высокоспиновом основном состоянии ${}^6S_{5/2}$ и кристаллическое поле не снимает вырождение орбитальных уровней.

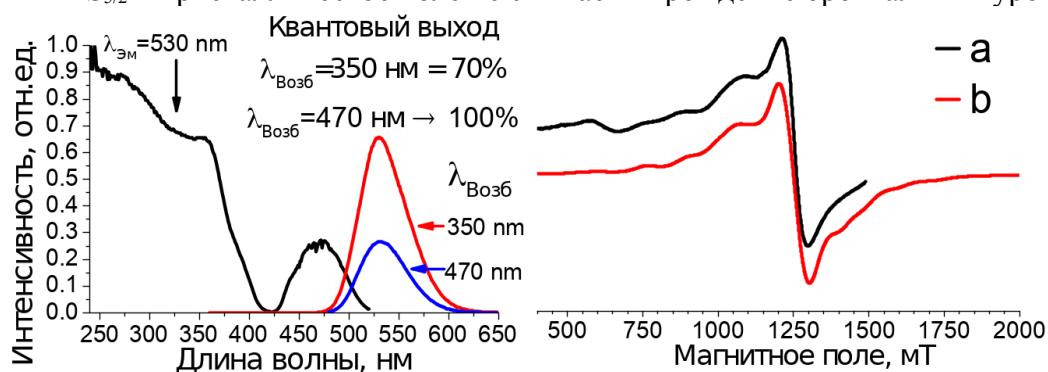


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции (слева) и спектры ЭПР (справа) (а–экспериментальный, б–моделированный) комплексного соединения **2** при 300K

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-00172).

Повышение стабильности кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ в водном растворе путем включения в гамма-циклодекстрин

Н. А. Воротникова, А. А. Иванов, Д. В. Евтушок

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

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{L}_6]^n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , L – лиганд органической или неорганической природы) известны своими высокими показателями люминесценции, наличие которых позволило ученым существенно продвинуться в поиске и развитии их потенциальных областей применения. Однако как известно из литературы, комплексы сами по себе часто неустойчивы и склонны к гидролизу в водных средах. Основной подход к решению проблемы стабильности заключается во включении комплексов в различные матрицы органической и неорганической природы (полистирол, полиметилметакрилат, диоксид кремния и пр.).

В представленной работе детально изучен комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$. Показано, что квантовый выход люминесценции для тетрабутиламмонийной соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]$ достигает 50% как в дегазированных растворах, так и в твердом теле. Посредством замены катиона была получена натриевая соль кластерного комплекса $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, однако в водной среде, как и аналоги, она не устойчива. Для повышения стабильности был использован супрамолекулярный подход, а именно, образование соединения включения с гамма-циклодекстрином ($\gamma\text{-CD}$). В ходе работы было изучено влияние количества добавляемого $\gamma\text{-CD}$ на устойчивость кластерного комплекса в составе соединения включения в водном растворе. Выявлено, что при стоянии в воде, происходит замещение максимум двух хлорид-ионов на группы воды с образованием нейтрально заряженного комплекса. Включение комплекса в $\gamma\text{-CD}$ привело к увеличению стабильности в 35 раз. Значительное повышение стабильности комплекса в воде позволило изучить токсичность, клеточное проникновение и распределение.

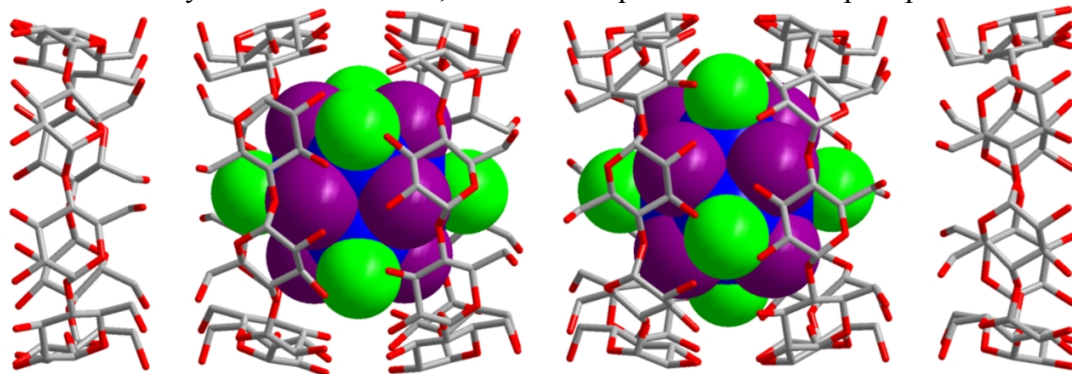


Рис. 1. Трубочатые структуры, образованные соединениями включения и свободным $\gamma\text{-CD}$ в структуре $\text{Na}_2\{[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{Cl}_6]@(\gamma\text{-CD})_2\} \cdot (\gamma\text{-CD}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-00223).

Фото- и рентгенолюминесценция кластерных комплексов (NBu₄)₂[{W₆X₈}Y₆] (X, Y = Cl, Br, I)

Д. В. Евтушок, А. А. Иванов, Е. Д. Новикова

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

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы [$\{M_6X_8\}Y_6\]^n$ (M = Mo, W; X = Cl, Br, I; Y – терминальный лиганд) способны сенсibilизировать процесс генерации высокорекреационного синглетного кислорода под действием УФ-, видимого и рентгеновского излучения, что делает их перспективными кандидатами для создания агентов фотодинамической терапии [1] и компонентов противомикробных покрытий [2].

Для изучения влияния внутренних и внешних лигандов на фото- и рентгенолюминесценцию кластерных комплексов была получена серия из девяти соединений (NBu₄)₂[{W₆X₈}Y₆], где X и Y = Cl, Br, I. Смешанногалогенидные кластерные комплексы были получены замещением лабильных терминальных лигандов (нитрат в случае {W₆Br₈} и {W₆I₈}, тозилат – {W₆Cl₈}). Строение комплексов (NBu₄)₂[{W₆Br₈}Cl₆], (NBu₄)₂[{W₆I₈}Cl₆], (NBu₄)₂[{W₆Br₈}(NO₃)₆], а также окисленного 23-электронного комплекса (NBu₄)[{W₆I₈}Cl₆] подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

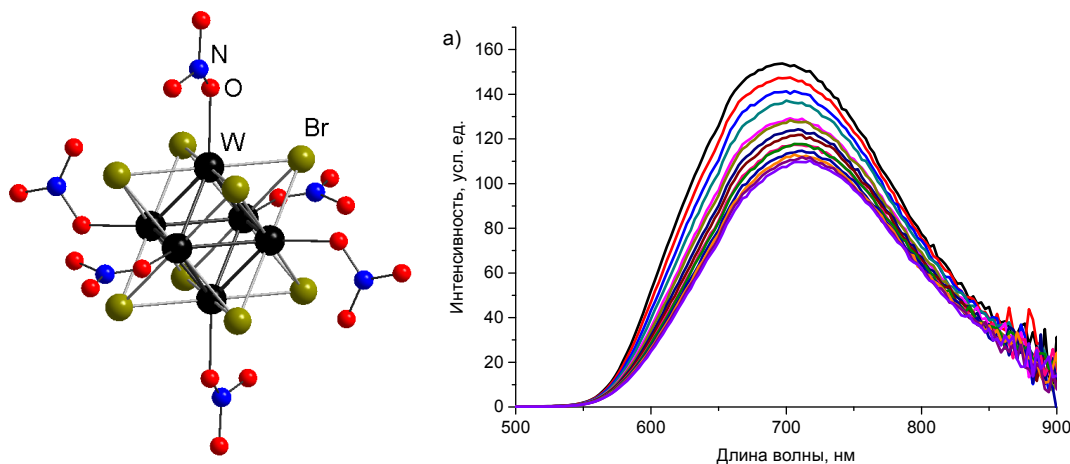


Рис. 1. Структура аниона [$\{W_6Br_8\}(NO_3)_6\]^{2-}$ (слева), фотодеградация порошкового образца кластерного комплекса (Bu₄N)₂[{W₆I₈}I₆] под действием рентгена (справа)

В докладе обсуждаются методы получения кластерных комплексов, влияние лигандов на фото- и рентгенолюминесценцию, стабильность комплексов под действием рентгена, а также фотодеградация (NBu₄)₂[{W₆X₈}(NO₃)₆] (X = Br, I) под действием УФ- и синего света.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00235).

[1] K. Kirakci, P. Kubat, K. Fejfarova, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 803.

[2] A. Beltran, M. Mikhailov, M. N. Sokolov, V. Perez-Laguna, A. Rezusta, M. J. Revillo, F. Galindo, *J. Mat. Chem. B*, **2016**, 4, 5975.

Получение координационных полимеров на основе октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения и соединений серебра (I)

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

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ermolaev@niic.nsc.ru

Систематическое изучение октаэдрических кластерных халькогенидных цианокомплексов рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) привело к получению большого числа новых соединений с различной геометрией и свойствами. Интерес к данным 24-электронным кластерным комплексам обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, возможность образования полимерных структур и долгоживущая люминесценция в твердом теле и в растворах. Показано, что такие цианокомплексы являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных соединений с заданной геометрией и свойствами, обусловленными, в том числе, и особенностями кластерного ядра [1, 2]. Развитие химии октаэдрических кластерных комплексов рения привело к получению $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$, способных образовывать ОН-мостиковые координационные полимеры с катионами щелочно-земельных и переходных металлов подобно цианокомплексам. В то же время такие комплексы являются удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена, например, на органические молекулы. Недавно получены смешаннолигандные кластерные комплексы *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ [3] и *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ [4], которые содержат одновременно и CN^- и OH^- лиганды. Данные комплексы получали реакцией $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с KCN в кипящем водном растворе. Можно ожидать, что такие соединения будут проявлять свойства как гидроксокомплексов, так и цианокомплексов, что делает их интересными объектами для исследования.

В работе обсуждаются результаты синтеза новых металл-органических координационных полимеров на основе октаэдрических кластерных халькогенидных комплексов рения с комплексными катионами серебра (I) $\text{Ag}(\text{bpy})^+$, $\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})^+$, $\text{Ag}(\text{dpe})^+$. Новые соединения каркасного строения синтезировали в гидротермальных условиях при 140 °С с использованием в качестве прекурсоров октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения ($[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$, *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и *транс*- $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$), AgCN, bpy (2,2'-бипиридил) или 4,4'-bpy (4,4'-бипиридил) или dpe (1,2-ди(4-пиридил)этилен). Были получены соединения $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_3][\{\text{Ag}_{14}(4,4'\text{-bpy})_{15}\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}_4] \cdot 6(4,4'\text{-bpy})$ и $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se), имеющие каркасное строение. Полученные металл-органические координационные полимеры исследовали набором физико-химических методов.

[1] A. V. Ermolaev, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, *Polyhedron*, **2015**, 102, 417.

[2] A. V. Ermolaev, A. I. Smolentsev, K. A. Brylev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, *J. Molec. Struct.*, **2018**, 1173, 627.

[3] Y. V. Mironov, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, A. V. Ermolaev, N. Kitamura, V. E. Fedorov, *RSC Advances*, **2014**, 4, 60808.

[4] Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S.-J. Kim, S. G. Kozlova, N. Kitamura, V. E. Fedorov, *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, 370, 363.

Водорастворимые кластеры рения с органическими лигандами для биомедицинских применений

А. А. Иванов,^а Д. И. Коновалов,^а Т. С. Фролова^б

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

^бФедеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины, ул. Тимакова 2, Новосибирск, 630060
ivanov338@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластерные комплексы рения $[\{Re_6Q_8\}L_6]^z$ (Q = S, Se) являются хорошо изученным классом кластерных соединений. Благодаря своим физико-химическим свойствам (рентгеноконтрастность, фотолюминесценция в видимой и ближней ИК областях, окислительно-восстановительные (ОВ) свойства) данные соединения перспективны для применения в различных областях, в особенности в биологии и медицине. Однако, в литературе известно не так много примеров водорастворимых октаэдрических металлокластерных комплексов, что ограничивает их применение.

В данной работе мы представляем новые водорастворимые соединения рения с такими органическими лигандами, как 3-(дифенилфосфино)пропионовая кислота ($Ph_2PCH_2CH_2COOH$), 1,2,3- и 1,2,4-триазол (1,2,n-trzH, n = 3,4) (Рис. 1). Состав полученных комплексов был детально охарактеризован рядом физико-химических методов (элементный и рентгеноструктурный анализы, ЯМР- и ИК-спектроскопии и др.), а также были изучены их свойства (фотолюминесцентные и ОВ). Впервые была продемонстрирована рентген-индуцированная люминесценция комплексов рения.

Поскольку такие соединения хорошо растворимы в воде, были проведены исследования биологических свойств, таких как цитотоксичность, клеточное проникновение и внутриклеточная локализация, а также фотоиндуцированная цитотоксичность.

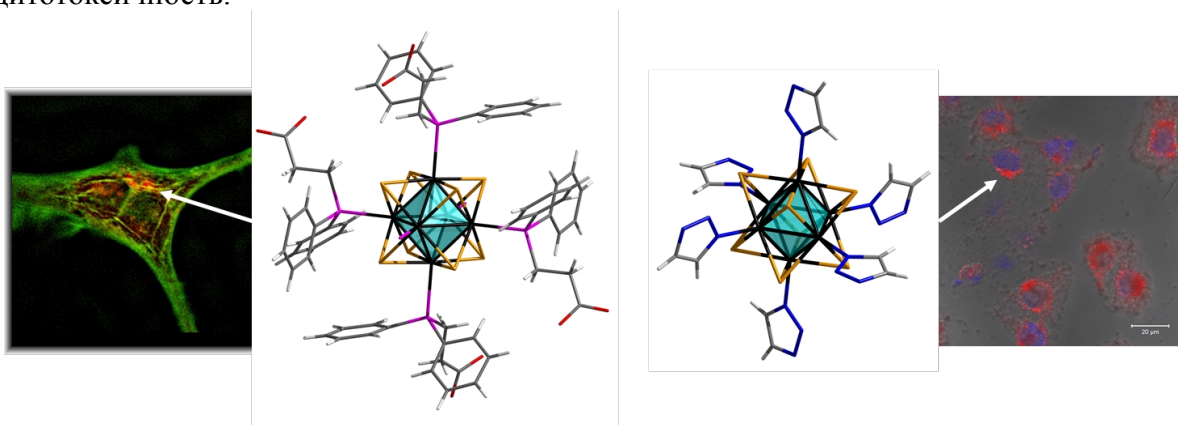


Рис. 1. Структура полученных соединений с $Ph_2PCH_2CH_2COOH$ (слева) и 1,2,3-trzH (справа) и их клеточная локализация

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00025). Авторы благодарят научного руководителя к.х.н. М. А. Шестопалова.

Структурные и сенсорные свойства 3D- и гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и полиароматических молекул

М. С. Поляков,^a В. Н. Иванова,^{a,б} Т. В. Басова^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

vikiiivanova2660@gmail.com

3D-материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) благодаря своим уникальным морфологическим, электрическим, адсорбционным и сенсорным свойствам представляют большой научный и практический интерес. Одним из способов получения 3D-каркасов на основе нанотрубок является их ковалентное связывание посредством молекул-линкеров. В качестве таких молекул были использованы производные полиароматических органических соединений кумарина, пирена и фталоцианина (**МРС**).

В данной работе методами ковалентной и нековалентной функционализации поверхности УНТ молекулами-линкерами 1,6-диэтинилпирена (Pyr), 7-пропинилокси-3-(п-пропинилоксифенил)кумарина (PhC) были получены 3D- и гибридные материалы.

Показано, что степень функционализации определяется как методом функционализации, так и числом ацетиленидных якорных групп молекул-линкеров. А наибольшей степенью функционализации обладают 3D-материалы с PhC (4,3%) и Pyr (4,4%). Четырёхкратное увеличение степени функционализации 3D-материалов молекулами-линкерами приводит к росту сенсорной чувствительности материала от 2 до 5 раз в зависимости от концентрации аналита.

Были изучены адсорбционно-резистивные сенсорные свойства 3D- и гибридных материалов на NH_3 , H_2S , H_2 , CO_2 . Слои демонстрировали наибольшую чувствительность к аммиаку, что объясняется высокой электронодонорной способностью данного вещества.

Обнаружено, что нагрев плёнок гибридных и 3D-материалов с PhC приводит к повышению сенсорного отклика примерно в 1,5 раза и уменьшению времен регенерации. Нагрев гибридных и 3D-материалов с Pyr, напротив приводит, к уменьшению отклика в 1,75 раз, что объясняется термодеструкцией материала. Таким образом, природа линкера оказывает влияние не только на степень функционализации гибридного материала, но и на его термическую устойчивость и сенсорные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-00029 «Структурные и функциональные свойства 3D-материалов на основе углеродных нанотрубок»).

Синтез, строение и магнитные свойства комплексов Fe(II) и Ni(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином

А. Д. Иванова,^a В. Ю. Комаров,^{a,b} Е. В. Коротаев,^a Л. А. Шелудякова,^a Л. Г. Лавренова^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ivanova@niic.nsc.ru

Координационные соединения 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 , в которых наблюдается спин-кроссовер (СКО) являются перспективными материалами для создания систем записи и хранения информации. Синтез и исследование новых комплексов, обладающих СКО, имеют значение как для дальнейшего развития теории этого интересного явления, так и для практического использования [1–3].

Разработаны методики синтеза новых комплексов железа(II) и никеля(II) с 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридином (L) состава $[\text{FeL}_2]\text{Br}_2$ (**1**), $[\text{FeL}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{FeL}_2](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{FeL}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**4**) и $[\text{Ni}(\text{EtOH})\text{LBr}_2]$ (**5**). Путём медленного упаривания из маточного раствора соединения **5** были получены монокристаллы комплекса **5** и комплекса $[\text{NiL}_2]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5a**, рис.1). Соединения идентифицированы и исследованы с помощью методов элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК-спектроскопии, РФА, РСА.

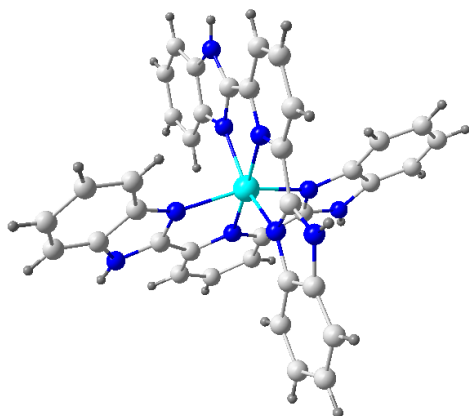


Рис. 1. Строение координационного узла $[\text{NiL}_2]^{2+}$ комплекса **5a**

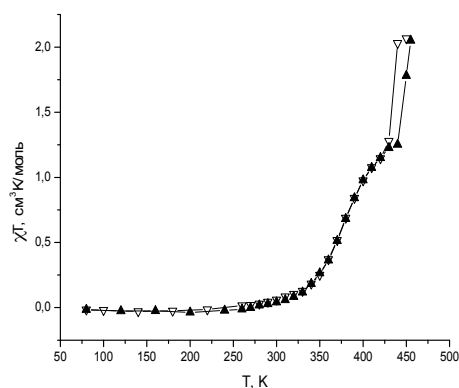


Рис. 2. Кривая зависимости $\chi T(T)$ для комплекса **1**

Изучение комплексов железа(II) **1–4** методом статической магнитной восприимчивости в интервале температур 80–520 К показало, что в данных соединениях наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ с разным количеством ступеней на кривых зависимости $\chi T(T)$. На рис. 2 приведена зависимость $\chi T(T)$ для комплекса $[\text{FeL}_2]\text{Br}_2$. В данном комплексе наблюдается двухступенчатый спин-кроссовер с температурами $T_{c1\uparrow}=370\text{K}$, $T_{c1\downarrow}=367$; $T_{c2\uparrow}=453\text{K}$, $T_{c2\downarrow}=434\text{K}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-00006 Бел_a).

[1] M. A. Halcrow. *Spin-Crossover Materials Properties and Applications*, Wiley&Sons Ltd., UK, **2013**, 562 p.

[2] P. Gutlich, H. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Springer, Berlin, **2004**, 233, 1.

[3] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 670.

Летучие комплексы иридия (I) с циклооктадиеном и β-дикетонатными производными: синтез, термические свойства, использование в MOCVD

К. И. Караковская,^a Е. С. Викулова,^a Д. Б. Кальный^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

red_garden@mail.ru

Среди областей использования иридий-содержащих покрытий особой значимостью обладает медицинское направление. Традиционно плёнки для данных целей получают методом магнетронного распыления или электроосаждения что ограничивает круг покрываемых объектов. Недавно показана перспектива применения метода химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для покрытия поверхности контактов электродов для кардиостимуляции в водородной атмосфере [1]. В то же время, на примере платиновых покрытий продемонстрировано, что, по сравнению с восстановительными условиями, использование O₂ в качестве газа-реагента позволяет получать образцы с более развитой поверхностью и высокими емкостными характеристиками [2]. В связи с этим, получение иридий-содержащих покрытий на медицинских объектах в присутствии кислорода представляет несомненный интерес. Целью данной работы являлось изучение влияния прекурсора на характеристики получаемых образцов на контактах кардиоэлектродов и модельных носителях. В качестве летучих соединений тестировали циклооктадиенильные комплексы Ir(I): с ацетилацетонат-ионом, его фторированным и простейшим кетоиминатным производными.

Для корректного сравнения, при проведении MOCVD экспериментов поддерживали одинаковое давление насыщенных паров прекурсоров, определенное по данным тензometрии (метод потока). Для выявления оптимальной температуры осаждения использовали данные *in situ* масс-спектрометрии. Показано, что в вакууме и в присутствии водорода наблюдается сохранение основных тенденций в разложении паров на нагретой поверхности (температура начала разложения составляет 310 и 410°C для фторированного и нефторированного аналога, соответственно), тогда как проведение экспериментов в окислительной атмосфере существенно понижает температуру начала термораспада. Таким образом, для проведения осаждения в кислороде был выбран температурный интервал 200-360°C.

Образцы, полученные на кремнии, из всех прекурсоров, имеют схожую морфологию: поверхность образована мелкими кристаллитами. На поверхности медицинских электродов (титановые катодные и анодные полюса) наблюдается образование сферических фрактало-подобных агломератов более высоких порядков. Повышение концентрации кислорода в реакторе и температуры осаждения приводит к уменьшению доли оксидной фазы.

Электрохимические свойства покрытий исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Полученные образцы обладают высокими емкостными характеристиками (11-78 мКл/см² при скорости развертки 100 мВ/с).

[1] E. S. Vikulova, D. B. Kal'nyi, Y. V. Shubin et al, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 425, 1052.

[2] S. I. Dorovskikh, G. I. Zharkova, L. N. Zelenina et al, *Phys. Status Solidi*, **2015**, 12, 1053.

Пленки незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов $MPCFx$ ($x = 0, 4, 16$): структурные особенности и сенсорные свойства

Д. Д. Клямер,^{a,b} А. С. Сухих^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

klyamer@niic.nsc.ru

В последние годы в мире возрос интерес к изучению состава выдыхаемого воздуха как неинвазивного метода диагностики бронхолегочных, сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных и некоторых других заболеваний. Выводы о наличии того или иного заболевания можно делать по изменению соотношения веществ в выдыхаемом воздухе. Так, например, концентрация аммиака более 1 ppm указывает на почечную недостаточность при нефритах, атеросклерозе почечных артерий, токсических поражениях почек. Среди полупроводниковых сенсорных материалов крайне интересны фталоцианины металлов, являющиеся макроциклическими молекулами, физико-химические свойства которых могут значительно варьироваться путем введения различных заместителей в ароматическое макрокольцо. Кроме того, фталоцианины проявляют значительный сенсорный отклик к различным анализам, обладают высокой термической и химической стабильностью и могут быть сравнительно легко и равномерно нанесены на различные носители в виде тонких пленок.

В данной работе были синтезированы незамещенные (MPC), тетрафторзамещенные ($MPCF_4$), гексадекафторзамещенные ($MPCF_{16}$) фталоцианины металлов ($M = Cu, Co, Zn, Fe, Pb, VO$), а также получены их пленки методом вакуумного термического осаждения. Для идентификации и характеристики использовались методы элементного анализа, ИК и КР, электронной спектроскопии поглощения, рентгенофазового анализа (РФА) и микроскопии. Была изучена возможность фазового перехода при отжиге полученных пленок в зависимости от структуры фталоцианина металла, а также структурные особенности фталоцианинов при напылении на подложки при разной температуре.

Исследование сенсорных свойств активных слоёв проводилось методом измерения адсорбционно-резистивного отклика как на отдельные газы (NH_3, H_2, H_2S), так и смеси газов, а также изучались сенсорные свойства пленок до и после нагревания. Изучено влияние фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце на величину сенсорного отклика. Показано, что фторзамещенные фталоцианины проявляют больший сенсорный отклик на пары аммиака, чем незамещенные. Проведен сравнительный анализ зависимости сенсорного отклика от молекулярного строения фталоцианина.

Авторы благодарят научного руководителя д.х.н., проф. РАН Т. В. Басову.

Синтез гетерометаллических халькогенидных комплексов V-Ln (Yb, Tm)

А. Ю. Конохова,^{a,b} М. Ю. Афонин,^a Т. С. Сухих,^{a,b} С. Н. Конченко^{a,b}

^aИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

kon-an-yu-97@yandex.ru

Гетерометаллические комплексы, содержащие лантаноид и переходный металл, являются перспективными объектами для исследований, так как они могут обладать интересными физико-химическими свойствами. На данный момент большинство таких соединений известно с N- и O-донорными лигандами, в то время как для остальных элементов их значительно меньше. В данной работе мы сконцентрировали свое внимание на халькогенидных комплексах.

Для получения таких соединений нами был выбран восстановительный подход, где лантаноид 2+ восстанавливает полихалькогенидные мостиковые фрагменты в комплексах переходных металлов. В качестве исходных соединений мы использовали метилциклопентадиенильные комплексы ванадия с различным числом атомов халькогена: $V_2(\text{MeCp})_2\text{S}_4$, $V_2(\text{MeCp})_2\text{S}_5$, $V_2(\text{MeCp})_2\text{Se}_5$.

В результате реакции $V_2(\text{MeCp})_2\text{S}_4$, содержащего один дисульфидный мостик, с $\text{Cr}^*_2\text{Yb}(\text{thf})_2$ был выделен и структурно охарактеризован новый гетерометаллический пятиядерный анионный кластер состава $[\text{Yb}_4\text{Cr}^*_4\text{S}_6\text{V}(\text{MeCp})]^-$ (1) с противоионом $[\text{Cr}^*_2\text{Yb}(\text{thf})_2]^+$.

Более халькогеннасыщенный комплекс $V_2(\text{MeCp})_2\text{S}_5$, содержащий два дисульфидных мостика, в аналогичной реакции приводит к получению нейтрального пятиядерного кластера $[\text{Yb}_3\text{Cr}^*_4\text{S}_6\text{V}_2(\text{MeCp})_2]$ (2), структура которого представляет собой кубановое ядро $\{\text{V}_2\text{Yb}_2\text{S}_4\}$, к которому по одной из граней присоединен фрагмент $\{\text{S}_2\text{YbCr}^*_2\}$.

Так же мы провели реакцию комплекса $V_2(\text{MeCp})_2\text{S}_4$ с Cr^*_2Tm . В результате был выделен новый гетерометаллический комплекс состава $[\{(\text{MeCpV})_3\text{S}_4\}_2\text{Tm}]$, где тулий имеет только халькогенидное окружение. Комплекс представляет собой два кубановых фрагмента, соединенных в вершине атомом тулия.

В реакции комплекса, содержащего два диселенидных фрагмента, $V_2(\text{MeCp})_2\text{Se}_5$ с $\text{Cr}^*_2\text{Yb}(\text{thf})_2$. Образующийся кластер имеет состав $[\text{Yb}_3\text{Cr}^*_3\text{Se}_8\text{V}_3(\text{MeCp})_3]$ (3) и кардинально отличается от предыдущих большим числом атомов халькогена в своем составе. В нем четыре атома селена координированы по μ^2 -, и четыре - μ^3 -типу.

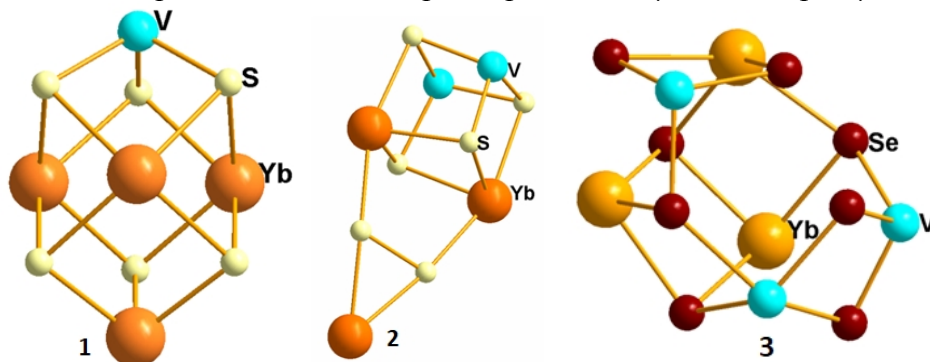


Рис. 1. Структура ядер кластеров 1, 2, 3. (циклопентадиенильные группы удалены для наглядности)

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

Структура и термические свойства β -дикетонатов тяжелых щелочных металлов

Д. В. Кочелаков,^{a,b} Е. С. Викулова,^a Н. В. Куратьева^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

pi-3@outlook.com

β -Дикетонаты щелочных металлов, в основном, используют как прекурсоры для синтеза летучих аналогов (соединений с островным типом структуры), и гетерометаллических комплексов, из которых получают соответствующие оксидные/фторидные системы. Для успешного использования данных строительных блоков для дизайна новых соединений и понимания перестроек в кристаллах, необходимо иметь сведения об их структуре и термических свойствах. При этом, интересными объектами исследования представляются соединения тяжелых щелочных металлов (триада K-Rb-Cs), для которых можно ожидать максимального структурного разнообразия по причине непостоянных и высоких КЧ. Дополнительным стимулом к исследованию этих соединений является практически полное отсутствие для данных металлов монометаллических летучих производных, которые могли бы использоваться в газофазных процессах.

В данном исследовании мы уделили внимание влиянию катиона и различных терминальных заместителей в скелете аниона ($\text{RCOCHCOR}'$) на структуру и свойства индивидуальных β -дикетонатов тяжелых щелочных металлов. Так, синтезированы две серии соединений, включающие 8 новых β -дикетонатов: $\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{R}' = \{\text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{Bu}, \text{Ph}\}$ для $\text{M} = \{\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$ и $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \{\text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7\}$ для $\text{M} = \{\text{K}, \text{Cs}\}$.

Полученные вещества охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии, строение 6 соединений впервые установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Соединения имеют полимерную структуру (в основном, слоистого типа). Для дополнения координационной сферы металла в состав большинства β -дикетонатов входят молекулы воды (в основном – 1 на формульную единицу). В случае $\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3$ -аниона, включение воды не наблюдается для всех металлов, что можно связать с насыщением КЧ контактами М- F . В случае несимметричных лигандов, выявлено формирование не содержащих воду структур $\text{K}(\text{CF}_3\text{COCHCO}^i\text{Bu})$ и $\text{M}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$). Показано, что, при одинаковой формульной единице, бензоил- и пивалоилтрифторацетонаты характеризуются гомеотипией.

С помощью термогравиметрии найдены диапазоны стабильности, температуры дегидратации и плавления соединений.

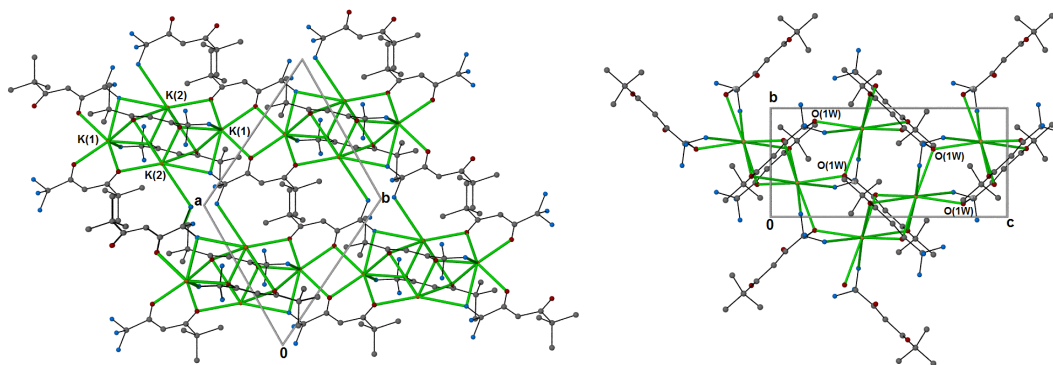


Рис. 1. Упаковки пивалоилтрифторацетонатов калия (слева) и рубидия (справа)

Синтез, строение и реакционная способность кластерных комплексов с ядром $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 1-4$)

Т. И. Лаппи,^а Я. М. Гайфулин,^а Ю. В. Миронов,^{а,б} Н. Г. Наумов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

lappi@niic.nsc.ru

Химия октаэдрических кластерных комплексов с ядрами $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) быстро развивается благодаря их физико-химическим свойствам: люминесценции в видимой и ближней ИК области, наличию большого числа обратимых окислительно-восстановительных переходов, а также высокой рентгеноконтрастности. Получение кластерных соединений с гетерометаллическим металлоостовом позволяет контролируемо изменять электронную структуру кластеров, таким образом варьируя в широком диапазоне и физико-химические свойства. Получение кластеров с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ и их выделение в виде индивидуальных соединений остается нерешенной задачей в течение нескольких последних лет [1, 2]. Мы показали, что взаимодействие дисульфидов рения и молибдена может приводить к получению ряда кластерных продуктов с ядрами $\{\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\}$ ($x = 1-4$), причем отношение металлов в кластерной фазе зависит от температуры синтеза.

Полученные соединения содержат терминальные CN-лиганды, которые с трудом поддаются химической модификации, что затрудняет разделение и исследование свойств гетерометаллических кластеров. Нами была разработана методика, которая позволяет провести одностадийное замещение терминальных цианидных лигандов на органические N-донорные гетероциклы – производные пиридина (L) в мягких условиях. В результате реакций кластерного комплекса $\text{K}_5[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и избытка органического про-лиганда в смеси вода-органический растворитель при температурах около 160°C происходит полное замещение терминальных лигандов с образованием нерастворимых осадков состава $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\text{L}_6]$. Для полного замещения цианидных лигандов необходимо было подбирать индивидуальные условия для каждого лиганда, меняя соотношение растворителей в смеси и время проведения синтеза. Так были получены соединения с L = пиридин, 4-этилпиридин, 3,5-диметилпиридин, 4-ацетилпиридин, никотиновая кислота, 4-третбутилпиридин. В ходе проведения синтезов для других производных пиридина было установлено образование продуктов вида $\text{K}_{5-n}\{[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8]\text{L}_n(\text{CN})_{6-n}\}$, что подтверждалось методами EDS, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Строение соединений состава $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{S}_8\text{L}_6]$ было исследовано методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а фазовая чистота устанавливалась методом порошковой рентгенографии. Исследование кристаллических структур и состава полученных нерастворимых соединений показало, что все они представляют собой твердые растворы кластерных комплексов с ядром $\{\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_8\}$ и комплексов с ядром $\{\text{Re}_4\text{Mo}_2\text{S}_8\}$. Масс-спектрометрическое исследование растворимых продуктов реакций показало, что производные кластеров с ядром $\{\text{Re}_2\text{Mo}_4\text{S}_8\}$ остаются в реакционном растворе в виде частично замещённых ионных соединений.

[1] Y. M. Gayfulin, N. G. Naumov, M. R. Rizhikov, A. I. Smolentsev, V. A. Nadolinniy, Y. V. Mironov, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10019.

[2] N. G. Naumov, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, A. V. Virovets, D. Fenske, V. E. Fedorov, *Polyhedron*, **2004**, 23, 599.

Координационные полимеры Ag(I) на основе трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина

У. А. Лаптева,^{а,б} А. Ю. Баранов,^а М. И. Рахманова,^{а,б} С. Ф. Малышева,^в А. В. Артемьев^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вИРИХ СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033

u.lapteva@g.nsu.ru

Комплексы Ag(I), наряду с их Cu(I) аналогами, являются перспективными люминофорами, обладающими фосфоресценцией, флюоресценцией и термически-активированной замедленной флюоресценцией. В этой связи создание новых фотостабильных молекулярных комплексов и координационных полимеров (КП) на основе Ag(I) представляет актуальную задачу.

В представленной работе нами исследована реакция трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина (L) с солями серебра(I) с целью синтеза новых перспективных люминофоров. Эксперименты показали, что взаимодействие указанного лиганда с AgClO₄, AgNO₃ и AgOTf легко реализуется в растворе ацетонитрила, приводя к цепочечным КП типа [Ag(L)X]_n (X = ClO₄, NO₃, OTf), повторяющийся фрагмент которых показан на Схеме 1. Вместе с тем при использовании AgCl в качестве прекурсора Ag(I) образуется цепочечный полимер [Ag₄Cl₄(L)₂]_n, содержащий “лестничные” фрагменты [Ag₄Cl₄] (Схема 1).

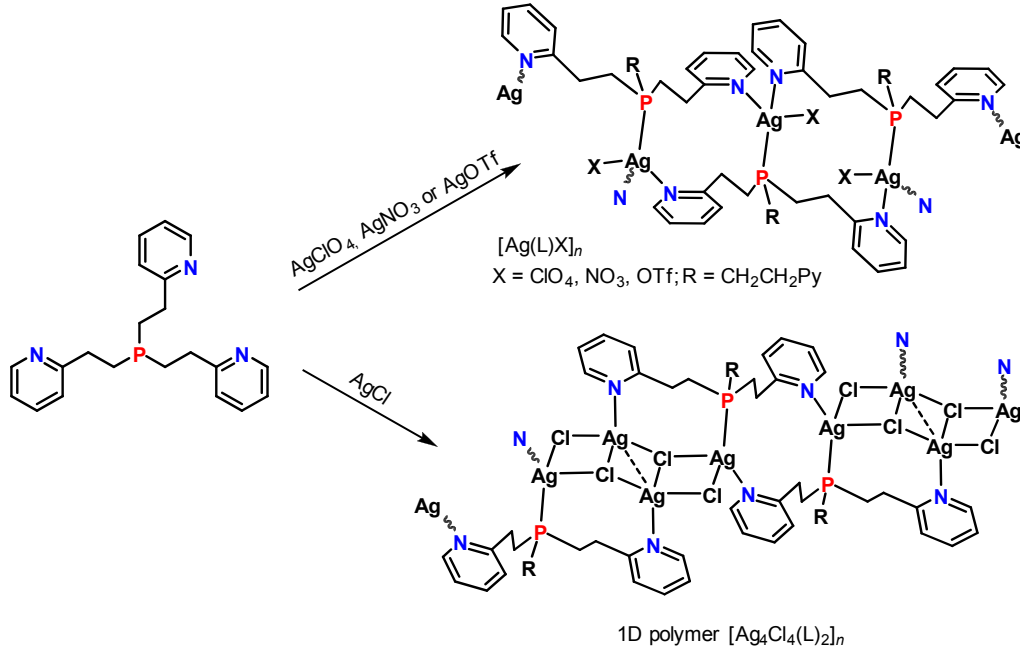


Схема 1.

Поликристаллические образцы синтезированных КП-ов проявляют при комнатной температуре многополосную фотолюминесценцию, интенсивность и энергия составляющих которой зависят от длины волны возбуждения. Поскольку времена жизни эмиссионных полос имеют наносекундный порядок (0.3–37 нс), наблюдаемая люминесценция, по-видимому, обусловлена внутрелигандами π-π* и n-π*.

Температурно-индуцированные магнито-структурные трансформации гетероспинового комплекса Cu(II) с гигантским гистерезисом

Г. А. Лебягин,^{a,б} Г. В. Романенко,^a Н. А. Артюхова,^a С. Е. Толстикова,^a А. С. Богомяков,^a В. И. Овчаренко^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

gl@tomo.nsc.ru

Для гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами, в структуре которых присутствуют обменные кластеры {Cu–O•–N<}, характерны термо- и/или компрессионно-индуцируемые магнито-структурные фазовые переходы. Причиной переходов служит перестройка окружения ян-теллеровского иона Cu(II), в результате которой координация нитроксильной N–O группы радикала изменяется с аксиальной на экваториальную (изменение расстояний Cu–O_{NO} при этом достигает 0,4 Å). Это приводит к смене характера обменных взаимодействий в обменном кластере со слабого ферромагнитного на сильный антиферромагнитный и, соответственно, уменьшению величины эффективного магнитного момента μ_{eff} [1-2].

Исследованный комплекс Cu(hfac)₂ с нитроксильным радикалом [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂ (рис. 1а) демонстрирует гистерезис температурной зависимости μ_{eff} (рис. 1б) с гигантской шириной (более 200 К после второго цикла охлаждения/нагревание), вызванной значительными трансформациями структуры, приводящими также к разрушению кристаллов. Кроме того, было проведено сравнение магнитных свойств и структурной динамики при охлаждении в ряду сольватов [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂ * Solv.

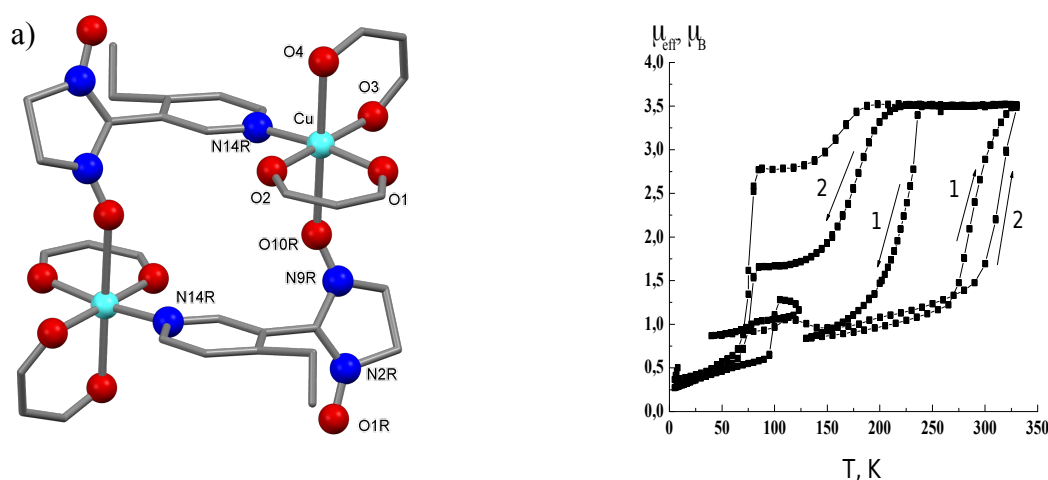


Рис. 1. (а) Структуры [Cu(hfac)₂L^{Et}]₂ (CH₃, CF₃ группы и атомы Н не показаны); (б) зависимость $\mu_{eff}(T)$, цифры указывают порядок циклов охлаждения/нагревания

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00491) и РНФ (проект 17-13-01022).

[1] V. I. Ovcharenko. *Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations* / In: "Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds", R.G. Hicks, ed., John Wiley & Sons, Ltd.: Wiltshire, **2010**, 606 p.

[2] V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya. *Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes* / In: *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, M. A. Halcrow, ed., Wiley-VCH, New York, **2013**, 546 p.

Материалы на основе диоксида титана, допированного октаэдрическими кластерными комплексами молибдена, вольфрама и рения, в качестве фотокатализаторов для разложения Родамина Б

М. В. Марчук, Ю. А. Воротников

ИНХ СО РАН, пр. Лаверентьева 3, Новосибирск 630090
vegnermargarita@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее острых проблем является загрязнение сточных вод различными органическими и неорганическими веществами. Среди опасных примесей наибольшая доля приходится на органические красители. Данные соединения устойчивы к физическим и химическим воздействиям и, кроме того, обладают канцерогенными свойствами. В связи с этим, одним из наиболее перспективных методов устранения органических примесей из сточных вод является их фотокаталитическое разложение под действием света. Именно поэтому разработка экологически безопасных и эффективных фотокатализаторов остается актуальной и важной задачей.

Не так давно в литературе было показано, что октаэдрические кластерные комплексы могут проявлять фотокаталитическую активность. Данные комплексы представляют собой октаэдр из атомов металла Mo, W или Re, вписанных в куб из атомов X (Cl, Br, I для Mo и W; S, Se для Re). Кроме того, к каждому атому металла координирован один апикальный лиганд L, который может быть как органической, так и неорганической природы. Основным недостатком кластерных комплексов молибдена и вольфрама является их слабая гидролитическая устойчивость, которую можно устранить путем включения этих комплексов в матрицу. В данной работе в качестве матрицы выбран диоксид титана. Широко известно, что TiO₂ также обладает фотокаталитическими свойствами, однако из-за его низкого поглощения в видимой области спектра, эффективность фотокатализа при его облучении солнечным светом невысока. Путем комбинации диоксида титана и кластерных комплексов, обладающих поглощением в видимой области спектра и фотокаталитическими свойствами, нами ожидалось проявление синергетического эффекта.

В качестве исходных кластерных комплексов были выбраны водорастворимые комплексы $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$, где M = Mo, W, и $K_4[\{Re_6Q_8\}(OH)_6]$, где Q = S, Se. Все материалы получали путем пропитки матрицы TiO₂ водными растворами вышеуказанных кластерных комплексов в массовых соотношениях TiO₂-комплекс 1:1 и 1:0,1. В качестве модельного красителя был выбран родамин Б, который проявляет высокую фотостабильность и хорошо растворим в воде. Наиболее фотокаталитически активными оказались материалы, пропитанные кластерными комплексами $[\{Mo_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ и $[\{W_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ в соотношении 1:0,1, в присутствии которых наблюдалось полное разложение красителя ~ через 45 минут облучения. Сравнение материалов с чистым TiO₂ показало значительное повышение эффективности после допирования диоксида титана кластерными комплексами, что подтверждает наличие предполагаемого синергетического эффекта. Соответственно, полученные данные подтверждают эффективность предложенных материалов в роли фотокатализаторов для очистки воды от органических примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00209 и 17-03-00140). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. М. А. Шестопалова.

Реакции ионного обмена в синтезе β -дикетиминат-тиолатных и β -дикетиминат-халькогенидных комплексов лантаноидов

О. А. Миронова,^{a,b} Н. А. Пушкаревский,^{a,b} Т. С. Сухих,^{a,b} С. Н. Конченко^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

o.mironova@g.nsu.ru

Комплексы лантаноидов, содержащие их связь с халькогенами, остаются малоизученными из всего множества координационных соединений лантаноидов. Это во многом обусловлено их склонностью к гидролизу и окислению на воздухе из-за высокой полярности связи Ln–Q (Q = S, Se, Te). Однако в последние две декады интерес к таким соединениям возрос благодаря их необычным физико-химическим свойствам, таким как люминесценция в дальней видимой области и магнетизм.

Для кинетической стабилизации халькогенидных и халькогенолатных комплексов используются различные органические лиганды. Наиболее известные из них – циклопентадиенильные, немало примеров амидных и амидинатных комплексов. Значительно реже встречаются координационные соединения, стабилизированные β -дикетиминатными лигандами. Тем не менее, последние могут быть интересны благодаря вариативности стерических и донорных характеристик лиганда, а также возможности сенситизации люминесценции лантаноидов.

В данной работе исследовалась возможность получения арилтиолатных и халькогенидных комплексов лантаноидов, стабилизированных β -дикетиминатным лигандом (L = [N(dipp)C(Me)]₂CH[–], dipp = 2,6-диизопропилфенил), по реакциям ионного обмена как альтернатива окислительно-восстановительным превращениям. Были выделены и охарактеризованы иодидные комплексы вида [LnLI₂(thf)_n] (thf = тетрагидрофуран), а также фенилтиолатные и 2-пиридилтиолатные комплексы [LnL(SPh)₂(thf)] и [LnL(SPy)₂], где Ln = Nd, Sm, Tb, Dy. Соединения были исследованы методом ИК-спектроскопии, были выявлены характеристичные полосы поглощения, зависящие от лигандного окружения лантаноида. Исследовались люминесцентные свойства комплексов тербия и диспрозия.

Было показано, что в реакциях [LnLI₂(thf)₂] с моно- и дихалькогенидами калия ионный обмен не происходит. Однако в реакции иодидного комплекса самария с K₂Se было обнаружено необычное восстановление до Sm²⁺, и был выделен комплекс [Sm^{II}LI(thf)₂].

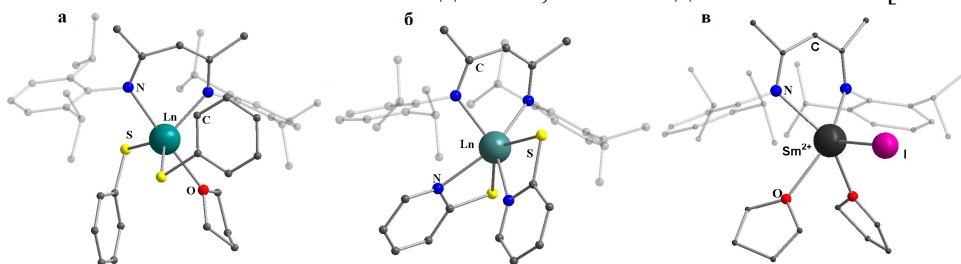


Рис. 1. Арилтиолатные комплексы (а) [LnL(SPh)₂(thf)] и (б) [LnL(SPy)₂] на примере соединений самария; (в) иодидный комплекс [Sm^{II}LI(thf)₂]. Молекулярное строение по данным РСА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 16-13-10294). Авторы благодарят коллектив лаборатории 307 ИХ СО РАН.

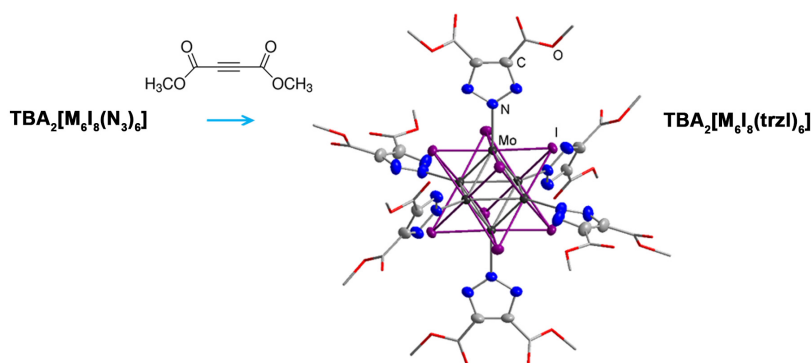
[1] О. А. Mironova, Т. С. Sukhikh, С. Н. Konchenko, Н. А. Pushkarevsky, *Polyhedron*, **2019**, 159, 337.

Модификация лигандов в октаэдрических кластерах молибдена, вольфрама и рения

А. Д. Миронова^а

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

Синтез, строение, изучение свойств кластерных соединений переходных металлов – одно из важнейших направлений в современных исследованиях. Привлекательными объектами для изучения являются шестиядерные иодидные кластеры молибдена и вольфрама, $[\{M_6I_8\}L_6]^{2-}$. Редокс- и люминесцентные свойства рассматриваемых кластерных ядер могут быть использованы для создания функциональных материалов и сенсорных устройств на их основе. Мы проводили реакции циклоприсоединения между азидными комплексами $[\{M_6I_8\}(N_3)_6]^{2-}$ и ацетиленами с электроноакцепторными группами, а также нитрилами.



Семейство цианидных кластерных комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$, широко используемых в качестве строительных блоков для создания многочисленных неорганических координационных полимеров, благодаря донорным свойствам одиночной электронной пары на атоме азота в координированном CN^- лиганде. Хорошо известно, что в моноядерных комплексах координированный цианидный лиганд может быть проалкилирован различными способами с получением координированных изонитрилов; данный путь более предпочтителен, чем использование свободных изонитрилов. Координированные нитрилы можно применять для дальнейших синтетических модификаций. Мы надеемся, что данный подход позволит расширить химию $\{Re_6Te_8\}^{2+}$ кластеров, поскольку единственный синтетический путь к $\{Re_6Te_8\}^{2+}$ кластерным комплексам включает в себя синтез $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$, CN^- лиганды которого не могут быть удалены без разрушения кластера. Недавняя публикация [1] показала возможность использования $\{Re_6Te_8\}^{2+}$ кластера в качестве рентгеноконтрастного агента, благодаря высокому содержанию тяжёлых элементов на формульную единицу, поглощающих рентгеновское излучение, что вызывает большой интерес к постсинтетическим модификациям $[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-33-20056.

[1] A. A. Krasilnikova, A. O. Solovieva, A. A. Ivanov, M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, A. M. Shestopalov, A. F. Poveshchenko, L. V. Shestopalova et al., *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **2017**, *13*, 755.

Взаимодействие $\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]$ с источниками Rh(III), Ir(IV) и Pt(IV)

А. А. Мухачева^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

anna-mukhacheva@mail.ru

В настоящее время полиоксокомплексы переходных металлов (ПОМ) представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес. ПОМ демонстрируют широкие возможности их использования в таких областях, как катализ (фото- и редокс-активность), медицина (противоопухолевая и противовирусная активность), аналитическая химия, магнетохимия, материаловедение и др. Особую категорию в данной области химии занимают комплексы полиоксометаллатов с благородными металлами, которые вызывают интерес как с точки зрения химии, так и благодаря своим каталитическим свойствам.

В работе были разработаны методы синтеза комплексов типа Андерсона-Эванса $[\text{XW}_6\text{O}_{24}]^{n-}$. При взаимодействии псевдолакунарного предшественника $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ с комплексами иридия и платины были получены полиоксометаллаты $\text{K}_{5.47}\text{Na}_{2.3}[\text{Ir}_{0.17}\text{Sb}_{0.83}\text{W}_6\text{O}_{24}](\text{NO}_3)_{0.6}$ и $\text{K}_5\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SbPtW}_5\text{O}_{24}]$ соответственно. В первом случае по данным РСА образуется твёрдый раствор двух анионов с сурьмой или иридием в качестве центрального атома (Рис. 1а). В случае платины образуется комплекс $\text{K}_5\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SbPtW}_5\text{O}_{24}]$, где платина замещает вольфрам в ободке аниона $[\text{SbW}_6\text{O}_{24}]^{7-}$ (Рис. 1б).

Наряду с этим, в реакции того же предшественника с ацетатом родия(II) образуется анион другого строения. В соответствии с данными РСА, ВЭЖХ-ИСП-АЭС и элементного анализа это $[\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\}\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}]^{11-}$, который является монозамещённым продуктом структурного типа $[\text{XW}_{18}\text{O}_{60}]^{9-}$ (Рис. 1в).

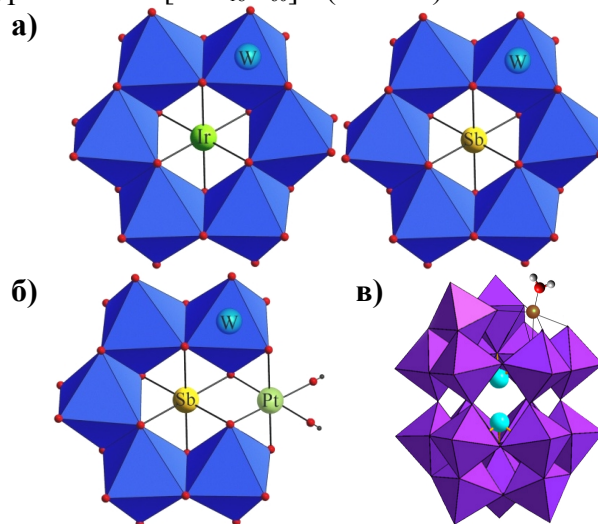


Рис. 1. а) Строение полиоксоанионов в составе твёрдого раствора $\text{K}_{5.47}\text{Na}_{2.3}[\text{Ir}_{0.17}\text{Sb}_{0.83}\text{W}_6\text{O}_{24}](\text{NO}_3)_{0.6} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; б) строение $[\text{H}_2\text{SbPtW}_5\text{O}_{24}]^{7-}$; в) строение аниона $[\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\}\text{SbW}_{17}\text{O}_{59}]^{11-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-10027). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. П.А. Абрамова.

Материалы на основе наночастиц золота и октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Е. Д. Новикова,^{a,b} Ю. А. Воротников,^{a,b} Н. А. Николаев,^c М. А. Шестопапов^{a,b}

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

^bНИИКЭЛ-филиал ИЦиГ СО РАН, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630117

^cИАиЭ СО РАН пр. Акад. Коптюга 1, Новосибирск 630090

novikova@niic.nsc.ru

Применение нанотехнологий является одной из самых современных тенденций в лечении злокачественных новообразований. Особый интерес в этой области представляют наночастицы золота, поскольку они способны поглощать и эффективно преобразовывать ближний ИК-свет в тепло, а также, после определённой модификации поверхности, доставлять к месту локализации опухоли различные противораковые препараты, например агенты для фотодинамической терапии (ФДТ) [1]. Таким образом, становится возможным осуществлять комбинированную терапию раковых опухолей за счет наночастиц золота в качестве агентов для фототермической терапии и конъюгированных к ним фотосенсибилизаторов в качестве агентов для фотодинамической терапии. Причем доказано, что такая терапия значительно увеличивает эффективность лечения, делая разработку подобных систем весьма актуальной задачей [2].

В данной работе в качестве агентов для ФДТ были использованы октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ ($\text{L} = \text{NO}_3^-$, OTs^-), которые обладают рядом преимуществ для данного исследования: как известно из литературных данных, (i) они проявляют яркую красную люминесценцию (550-900 нм) и (ii) способность к фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода. Кроме того, (iii) выбранные лиганды являются высоколабильными, что дает возможность образования ковалентных связей при конъюгации. Также, (iv) благодаря перекрыванию полос поглощения наночастиц золота и эмиссии кластерного комплекса, его люминесценция может возбуждать плазмонный резонанс наночастиц, вызывая тем самым фототермический эффект с сохранением фотодинамического эффекта.

Полученные в работе материалы представляют собой сферические наночастицы золота, покрытые слоем диоксида кремния, содержащего выбранные кластерные комплексы. Размер наночастиц золота был подобран, исходя из оптимального перекрывания их полосы поглощения и люминесценции кластерного комплекса. Также путем анализа спектров люминесценции, УФ-спектров и ПЭМ-изображений полученных материалов была определена оптимальная толщина оболочки SiO_2 и количество включаемого комплекса, при которых сохранялись плазмонные свойства, наблюдалась наибольшая интенсивность эмиссии и не происходило искажения сферической формы частиц. Для материалов, продемонстрировавших наилучшие фотофизические характеристики, была оценена эффективность генерации синглетного кислорода, а также изучена способность к фототермической конверсии как под действием УФ-облучения с длиной волны 400 нм, так и под ближним ИК-излучением с длиной волны 800 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-75-10060).

[1] R. Arvizo, P. Mukherjee, R. Bhattacharya, *Expert Opin. Drug Deliv.*, **2010**, 7(6), 753.

[2] S. H. Seo, B. M. Kim, A. Joe, H. W. Han, X. Chen, Z. Cheng, E. S. Jang, *Biomaterials*, **2014**, 35(10), 3309.

Координационные полимеры с фрагментами природных терпенов: синтез, строение, свойства

Б. М. Орлиогло,^{a,б} К. А. Коваленко,^{a,б} А. М. Агафонцев^{б,в}

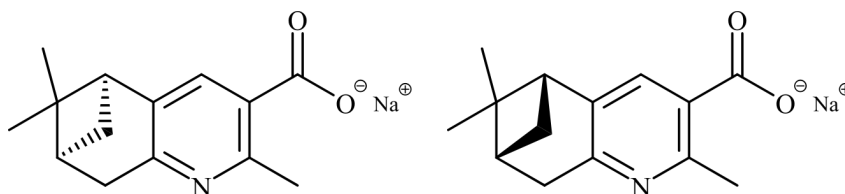
^aИИХ СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск 630090

^бНИОХ СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, д. 9, Новосибирск 630090

^вНГУ, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск 630090

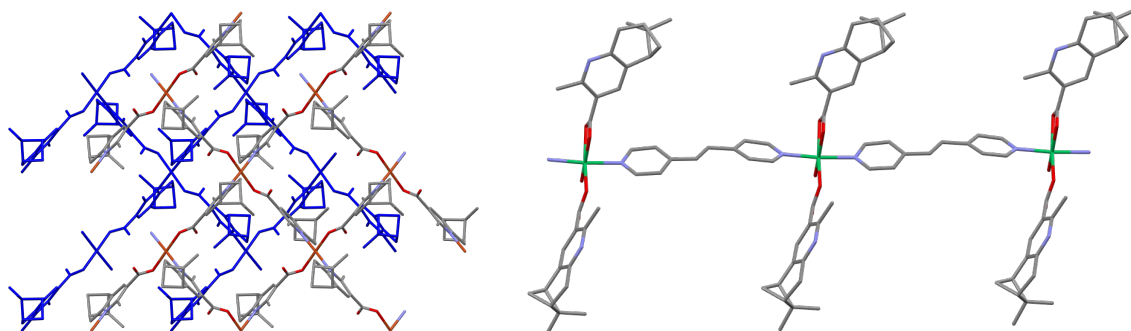
b.orlioglo@g.nsu.ru

Химия координационных полимеров (КП) активно развивается последние 2 десятилетия. Однако, класс хиральных КП до сих пор остаётся малочисленным, несмотря на высокий потенциал использования хиральных пористых металл-органических КП в области разделения оптических изомеров и гетерогенного энантиоселективного катализа, а непористых КП в качестве нелинейно-оптических материалов. Одной из проблем синтеза новых хиральных КП является малая доступность и дороговизна оптически чистых лигандов для этой химии. Продуктивным подходом может быть использование лигандов на основе природных соединений легко доступных в оптически чистом виде. В настоящей работе мы использовали амбидентатные лиганды (+)- и (-)-Нрна, содержащие фрагменты природного терпена — α -пинена:



В результате работы были получены 4 новых КП, структура которых была определена с помощью метода РСА на монокристаллах. Нагревание нитрата меди(II) с натриевой солью любого из лигандов в водно-спиртовом растворе приводит к образованию слоистых соединений $\text{Cu}(\text{рна})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Упаковка слоёв по типу АВАВ не оставляет шансов на потенциальную пористость. Оптические исследования, проведённые в ИТМО, показали, что данные соединения генерируют вторую гармонику при облучении светом с длиной волны 1050 нм в широком диапазоне мощностей от 20 до 160 мВт/см². При этом генерация стабильна при облучении с пиковой мощностью по крайней мере в течение получаса, что является одним из лучших показателей для КП на сегодняшний день.

Нагревание солей кобальта(II) и никеля(II) с (-)-Нарна в присутствии 4,4'-бис(пиридил)этилена приводит к образованию изоструктурных цепочечных КП.



Каталитические и люминесцентные свойства координационных полимеров на основе несимметрично замещенного адамантана

Д. И. Павлов,^а А. С. Потапов^{а,б}

^аТПУ, Ленина 43а, Томск 634034

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

dipavlov@tpu.ru

Координационные полимеры – активно исследуемый в последние десятилетия класс соединений. Даже простые одномерные (цепочечные) структуры часто обладают набором интересных свойств, таких как каталитическая активность, хиральность, люминесценция. Адамантовый каркас интенсивно использовался как платформа для синтеза политопных тетраэдрических лигандов для построения металл-органических каркасов. Это обусловлено его алифатическим характером и возможностью введения нескольких заместителей. Однако, вследствие особенностей химии адамантана, во всех известных работах по получению координационных полимеров с его производными используются симметрично замещенные адамантаны, например ди-, три- и тетракарбоновые кислоты.

Ранее мы впервые синтезировали лиганд представляющий собой несимметрично замещенный адамантан – диамантоид с двумя разными координирующими функциями. Так же мы получили несколько координационных полимеров взаимодействием этого лиганда с медью и показали, что один из полученных полимеров является катализатором в реакции C-N сочетания по Чану-Эвансу-Ламу. В этой работе показан синтез и структуры координационных полимеров на основе 1- и 4-азолил адамантан карбоновых кислот с пятью различными переходными металлами, а так же их люминесцентные свойства. Кроме того, предложено использование ранее полученного полимера в реакции N-ариллирования 2-имидазолинов – важного для фармацевтической химии класса соединений. С помощью широкого ряда примеров выявлены ограничения и закономерности данного процесса.

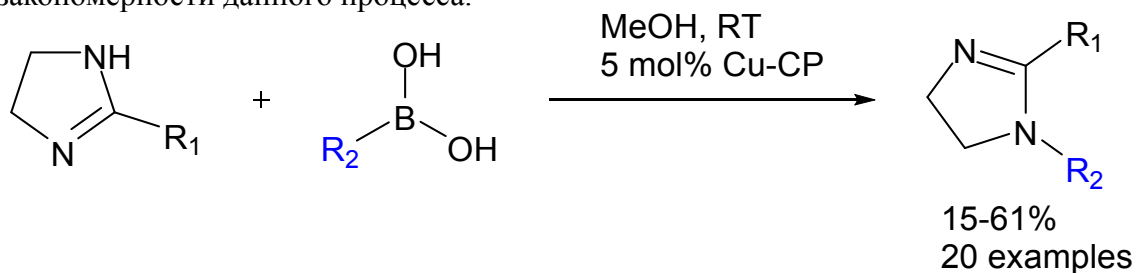


Схема 1. Схема реакции между 2-имидазолином и арилбороновой кислотой, катализируемой координационным полимером

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-60149).

Кристаллохимический дизайн и экспериментальное исследование ионных клатратных гидратов семейства ГС 1 – ТС 2

Н. А. Паулиш

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

paulish98@mail.ru

Ионные клатратные гидраты – соединения, родственные газовым гидратам. Они состоят из водно-анионного каркаса (хозяина), включающего в свои полости ионы гостя. Эти соединения имеют структуру каркаса хозяина, родственную газовым гидратам, однако, из-за более сильного взаимодействия между гостем и хозяином они имеют более высокие температуры плавления. В связи с этим они могут использоваться для хранения и транспортировки природного газа в виде смешанных гидратов, а также для контроля нуклеации газовых гидратов.

Ионные клатратные гидраты представляют собой структуры с широким разнообразием возможных нарушений дальнего порядка. Рентгеноструктурное исследование гидрата $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 1, слева) показало, что он обладает каркасом хозяина ромбической структуры 5 (РС 5, Рис. 1, справа), гибридным по отношению к «классическим» каркасам гексагональной структуры 1 (ГС 1) и тетрагональной структуры 2 (ТС 2), реализующихся в системах $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr} - \text{H}_2\text{O}$ и $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{PBr} - \text{H}_2\text{O}$. Качественный анализ диффузного рассеяния рентгеновского излучения на ионном клатратном гидрате $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$ выявил особенности локального упорядочения в структуре.

В работе проведено исследование возможности образования новых гибридных фаз в системах $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr} - (n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{XBr} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$) с использованием метода порошковой дифрактометрии (станции порошковой дифракции высокого разрешения ID 22, ESRF). Показано образование новых фаз и твердых растворов на их основе. Также проведено топологическое моделирование каркасов данного семейства (написаны программы для перечисления структурных типов и генерации структурных моделей) и рассмотрены возможные способы размещения частиц гидратообразователя в каркасах этих типов.

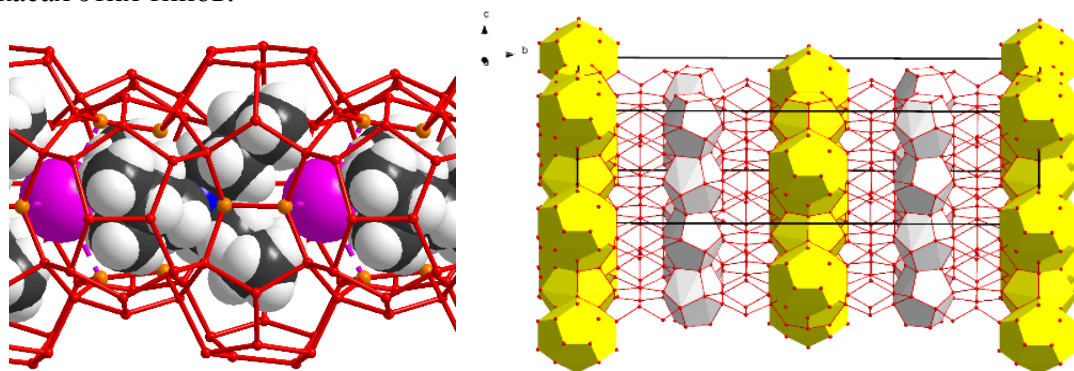


Рис. 1. Ионный клатратный гидрат $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Пример расположения молекулы гостя в водно-анионном каркасе хозяина (слева), гибридный каркас ромбической структуры 5 (справа)

Автор выражает благодарность В. Ю. Комарову и Т. В. Родионовой за постановку задачи и научное руководство. А. Н. Фитчу, Т. С. Сухих, К. В. Сопову и П. С. Бунеевой за помощь в проведении эксперимента на ID22 ESRF (Гренобль, Франция) и моральную поддержку.

Скрининг системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием давления

М. Ю. Петрушина,^{а,б} А. И. Губанов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

mapet1003@mail.ru

Система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) обладает уникальным свойством-отрицательным коэффициентом температурного расширения [1]. Данные материалы находят основное применение в технологии создания композиционных материалов с заданным коэффициентом теплового расширения для опико-механической, космической, электронной и нефтегазовой промышленности. Практическое использование совершенных конструкций, содержащих $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), подразумевает продолжительную работу в условиях различных воздействий, в том числе экстремальных температуры и давления. Фазовые переходы для крайних членов ряда- ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$ интенсивно исследовались в зависимости от прилагаемого давления. Дифракционные измерения показывают, что при давлениях 0,21 ГПа сжатие кубического α - ZrW_2O_8 приводит к кинетически затрудненному переходу в ромбическую γ - ZrW_2O_8 фазу. $ZrMo_2O_8$ имеет две фазы высокого давления: моноклинную (δ) и триклинную (ϵ) с фазовым переходом при давлении около 2 ГПа. Тем не менее, мало что известно о поведении системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием давления. Обилие фазовых переходов для крайних членов твердых растворов (ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$) также свидетельствуют о существовании кубических, ромбических, тригональных, моноклинных и триклинных превращениях в их твердых растворах $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) между 1 и 3 ГПа. Однофазные твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) были приготовлены в твердом состоянии, но никогда не исследовались под давлением.

Для получения кубических фаз системы твердых растворов был использован эффективный гидротермальный метод, осуществляемый в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами с последующим отжигом полученных прекурсоров в температурном диапазоне от 713 до 858 К. Образцы изучены методом дифракции рентгеновских лучей и установлено, что все порошки соответствуют кубическим модификациям данной системы с небольшой примесью тригональной фазы. Определение фаз высокого давления системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) осуществлялось с использованием угловой дисперсионной дифракции на ячейках с мембранно-управляемой алмазной наковальней с кюветами по 600 мкм. Эксперименты проводились при давлении до 10 ГПа с последующей декомпрессией. В результате эксперимента получено более 500 рентгенограмм, первичная обработка которых осуществлялась с помощью программного обеспечения Dioptas и Topas Academic. В результате проделанной работы для образца состава $ZrW_{0.6}Mo_{1.4}O_8$ определены приблизительные границы фазовых переходов: из кубической фазы в ромбическую фазу при 0.3 ГПа, из тригональной фазы в моноклинную фазу при 1.8 ГПа. Также установлено, что для образцов, богатых Мо аморфизация необратима, а для образцов, богатых W наблюдается обратимая аморфизация. Ожидается, что исследование внесет свой вклад в области конструирования материалов и послужит первым исследованием фаз высокого давления смешанных оксидных твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90041).

[1] C. Lind, *Materials*, **2012**, 5, 1125.

Характер теплового расширения смешанных оксидных твердых растворов

М. Ю. Петрушина,^{a,b} А. И. Губанов,^{a,b} Н. В. Рубан,^b П. А. Топчийн^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

mapet1003@mail.ru

Человечеству нужны новые материалы. На сегодняшний день одними из основных перспективных материалов являются композиты. В тоже время, важной проблемой при эксплуатации устройств, полученных из композиционных материалов, является несоответствие значений коэффициентов термического расширения исходных материалов. Точность позиционирования имеет решающее значение во многих областях, начиная от дорожного покрытия и заканчивая тонкими пленками. Для решения проблемы можно использовать композиты, содержащие $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), вещества, сжимающегося при нагревании. Основное применение $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) находит в технологии производства композиционных материалов в качестве компенсатора теплового расширения для создания прецизионных изделий с заданным коэффициентом термического расширения, характеризующее расширение материала под действием температурных воздействий. В качестве матрицы могут выступать ряд материалов, среди которых керамика, металл, полимер. Требуемое значение коэффициента термического расширения, будет задаваться путем варьирования объемной доли $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в порошковой шихте. Такие композиты могут быть использованы в оптико-механической, электронной и инженерной промышленности, литейном производстве и медицине. Твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) обладают аномально низкими значениями КТР, что отмечено в литературе для единичного случая $ZrMo_{0.4}W_{1.6}O_8$ ($-11.8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ в области температур 273-298K) [1]. На сегодняшний день система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) исследуется всесторонне, однако работ, посвященных расчету коэффициентов термического расширения недостаточно.

В рамках данной работы получен полный ряд смешанных оксидных твердых растворов гидротермальным методом. Изучен комплекс данных о механизме формирования, структуре, морфологии и свойств полученных порошков методами высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа, синхронного термического анализа. Определены температурные интервалы, оптимальные для синтеза кубических фаз $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Полученные данные легли в основу для расчета коэффициентов температурного расширения полного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Уточнение параметров элементарных ячеек методом Ритвельда было осуществлено с использованием пакета Toras Academic. В результате установлено, что наиболее аномальным значением температурного расширения обладает образец состава $ZrWMoO_8$ и КТР составляет $-10.4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Предполагается, что данный материал станет основой для композиционных материалов нового поколения с программируемыми свойствами. Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, станут эффективная работоспособность в экстремальных температурных условиях и высокая конструкционная прочность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00493).

[1] C. Closmann, A. Sleight, J. Haygarth, *Journal of Solid State Chemistry*, **1998**, 139, 424.

Новые октаэдрические кластерные комплексы вольфрама с неорганическими терминальными лигандами

А. А. Петуни^{а,б}, Д. В. Евтушок,^б Н. А. Воротникова,^{б,в} Н. В. Куратьева,^б
М. А. Шестопапов^{б,в}

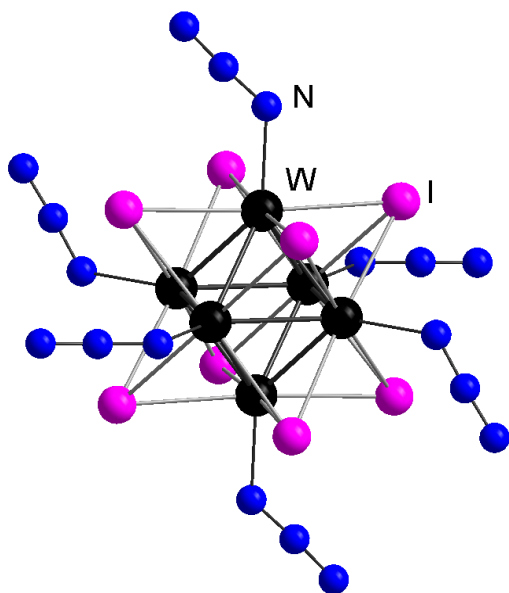
^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

^вНИИКЭЛ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630060

nachtmahr@yandex.ru

Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама имеют ряд свойств, таких как флюоресценция и рентгеноконтрастность, привлекающих к себе внимание научного сообщества. При этом химия замещения внешних лигандов в вольфрамовых комплексах, а именно $[\{W_6X_8\}X_6]$, где $X = Cl, Br$ или I , мало изучена из-за низкой лабильности галогенидных лигандов. Нашей научной группой была поставлена цель развить данное направление и получить новые октаэдрические комплексы вольфрама.



Структура кластерного аниона
 $[\{Mo_6Q_2Br_6\}(SCN)_6]^{3-}$

Для модификации внешнего лигандного окружения нами были выбраны азидные и роданидные лиганды, которые обладают рядом интересных особенностей. Во-первых, растворимость в воде натриевых солей данных соединений, что открывает перспективы для создания систем фотодинамической терапии. Во-вторых, бидентатность таких лигандов, из-за чего кластерные комплексы могут использоваться как строительные блоки координационных полимеров. В-третьих, расширение синтетических возможностей за счёт проведения реакций [3+2]-циклоприсоединения с азидными комплексами.

В данной работе была разработана и оптимизирована методика синтеза комплексов $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(L)_6]$ ($L = SCN, N_3$). Исходным соединением для синтеза был выбран комплекс состава $(Bu_4N)_2[\{W_6I_8\}(I)_6]$, который вводился в реакцию с избытком роданида калия или азидата натрия в сольвотермальных условиях. Растворителем выступал метилцеллозоль. Полученные соединения были охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа, а для азидного комплекса так же получены структурные данные.

Помимо этого нами были получены натриевые соли азидного и роданидного комплексов и показана стабильность этих соединений в воде методом UVvis.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №18-33-00235).

Магнетохимическое исследование комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пропилпиридилзамещенными нитронилнитроксилами

А. А. Пономарев, А. С. Богомяков, С. Е. Толстикова, Г. А. Летягин, Г. В. Романенко, В. И. Овчаренко

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

Andrej-pon@tomo.nsc.ru

Комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксильными радикалами привлекают особое внимание среди молекулярных магнетиков, благодаря способности проявлять спиновые переходы, заключающиеся в изменении типа координации радикала к иону $\text{Cu}(\text{II})$ с аксиального на экваториальный в результате структурной перестройки. Ранее было показано, что изменение заместителей в нитроксильном радикале позволяет управлять характеристиками спинового перехода [1,2,3,4]. Целью настоящей работы является изучение магнитных свойств комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с новыми нитроксильными радикалами, содержащими *n*-пропильный (L^1) и *i*-пропильный (L^2) заместители в пиридиновом цикле.

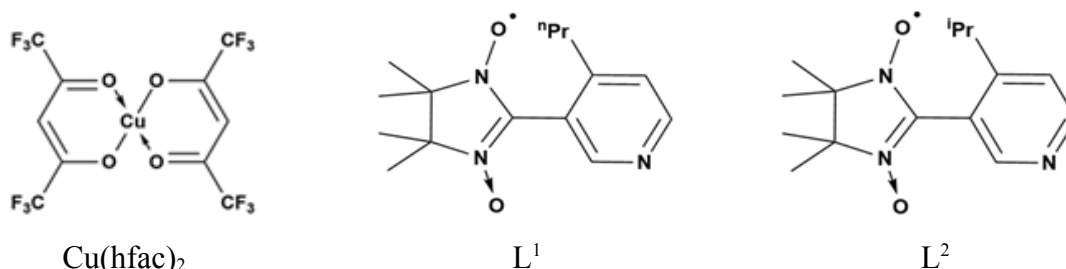


Рис. 1. Схематичное строение комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и нитроксильных радикалов с *n*-пропильным (L^1) и *i*-пропильным (L^2) заместителем

При взаимодействии $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксилами L^1 и L^2 образуются молекулярные $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^1]_2$, $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_4\text{L}^2_4]$ и полимерно-цепочечные $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^1]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$, $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^2]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$ комплексы. Магнетохимическое исследование показало, что в комплексах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^1]_2$, $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_4\text{L}^2_4]$ доминируют ферромагнитные обменные взаимодействия. При этом наибольшие обмены реализуются при прямой координации $\text{Cu}(\text{II})$ к нитроксильному радикалу. В полимерно-цепочечных комплексах $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^1]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$ и $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^2]_2[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\}_\infty$ обнаружены спиновые переходы в диапазонах температур 210–200 К и 220–100 К соответственно, при которых обменные взаимодействия меняются с ферромагнитных в области высоких температур на сильные антиферромагнитные при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (18-29-04002), РФФ (17-13-01022), Минобрнауки (0267-2019-0001).

[1] P. Rey et. al., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7545.

[2] В. И. Овчаренко и др., *Изв. Акад. наук. Серия химическая*, **2013**, 10, 2132.

[3] V. I. Ovcharenko et. al., *Polyhedron*, **2015**, 100, 132.

[4] V. I. Ovcharenko et. al., *JmatChemC*, **2016**, 4, 11157.

Получение и исследование свойств наносплавов в системах Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt

А. А. Попов

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

Получение наноразмерных сплавов платиновых металлов (наносплавов) с другими переходными элементами является одним из важных направлений исследований и разработок в области приготовления катализаторов и новых функциональных материалов. Наносплавы платиновых металлов обладают рядом интересных физических и химических свойств, обусловленных размерным эффектом. Такие материалы обладают высокой каталитической активностью, проявляют плазмонный резонанс, в ряде случаев демонстрируют высокую коэрцитивную силу и магнитную восприимчивость. Добавление второго компонента позволяет модифицировать электронную структуру активных частиц катализатора, уменьшить содержание благородного металла в сплаве и, в результате, снизить стоимость катализатора.

Одним из путей модифицирования свойств наносплавов является формирование в их кристаллической решетке упорядоченной сверхструктуры, свойственной интерметаллидам. На ряде примеров показано, что интерметаллиды обладают каталитической активностью, превосходящей активность неупорядоченных сплавов.

В представленной работе разработана методика приготовления и испытана активность катализаторов на основе интерметаллидных наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt, в том числе нанесенных на поверхность углеродного носителя. Для получения наносплавов применялся восстановительный термолиз соединений-предшественников на носителе с развитой поверхностью, пропитанном раствором соединений металлов. Данная методика позволяет получать образцы катализаторов, активными компонентами которых являются сплавные упорядоченные и неупорядоченные частицы.

Синтезированные образцы катализаторов изучали методом рентгенофазового анализа с привлечением *in situ* высокотемпературной методики на синхротронном источнике излучения и испытывали в реакциях низкотемпературного окисления CO, разложения 1,2-дихлорэтана и этилена, в электрокаталитических приложениях. Установлено, что активность сплавов превосходит активность монометаллических образцов в изучаемых процессах.

Кроме того, нами изучены твердофазные превращения и динамика сверхструктурного упорядочения в изучаемых системах Co-Pt и Cu-Pd. Разработаны методики получения высокодисперсных однофазных интерметаллидов Cu₃Pd, CuPd, NiPt, Ni₃Pt. Подтверждено существование длиннопериодических структур Cu₂₁Pd₇, и предложена исправленная фазовая диаграмма Cu-Pd.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00777-а). Автор благодарит научных руководителей Шубина Ю.В. и Плюснина П.Е.

Электрокинетический потенциал наночастиц серебра в обратных мицеллах Span 80

П. С. Поповещкий

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

Наночастицы металлов, в особенности серебра, вызывают интерес в области создания жидкофазных функциональных материалов, предшественников проводящих компонентов электронных схем. Особый интерес к серебру обусловлен его рекордной проводимостью и значительной химической стойкостью, что положительно сказывается на производительности и долговечности получаемых устройств. Одним из основных параметров, определяющих стабильность наночастиц в жидкой фазе, является величина их поверхностного заряда. Как правило, вместо поверхностного заряда используется непосредственно связанный с ним электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), методики экспериментального определения которого существуют даже для неполярных сред. Сложность определения ζ -потенциала наночастиц в неполярных средах связана с их низкой электрофоретической подвижностью, обусловленной малыми значениями диэлектрической проницаемости среды.

$$\zeta = \frac{3\eta V H}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{3\eta\mu}{2\epsilon\epsilon_0}$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, η - вязкость, μ - электрофоретическая подвижность, отношение скорости движения частиц V к напряженности внешнего электрического поля H

Таким образом, значения электрофоретической подвижности в неполярных средах обычно в десятки раз ниже, чем в случае полярных сред, например воды. Кроме того, в случае неполярных сред отсутствуют ионы в классическом понимании этого термина. Диффузная часть двойного электрического слоя (ДЭС) наночастиц формируется заряженными агрегатами. В том случае, когда в качестве стабилизатора наночастиц выступает ионный ПАВ, в литературе описаны теории формирования заряженных мицелл – «наноионов» [1]. В определении природы таких носителей заряда в случае использования неионных стабилизаторов обычно нет необходимости, так как наночастицы имеют нулевой ζ -потенциал. В данной работе представлено исследование электрокинетических явлений в органозолях серебра, стабилизированных сорбитан моноолеатом (коммерческое название Span 80). Показано, что наночастицы серебра в обратных мицеллах Span 80 обладают значительным положительным ζ -потенциалом (2-23 мВ в зависимости от концентрации Span 80), несмотря на неполярную среду и типично неионную природу стабилизатора, что подразумевает невозможность формирования диффузной части ДЭС. Полученные значения ζ -потенциала сопоставимы с ζ -потенциалом наночастиц, стабилизированных ионным ПАВ бис-2-(этилгексил)сульфосукцинатом натрия (коммерческое название АОТ), и воспроизводятся в параллельных экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00064 мол_а).

[1] F. Beunis, F. Strubbe, K. Neyts, A. R. M. Verschueren, *Appl. phys. let.*, **2007**, 90, 1.

Постсинтетическая модификация кластерных комплексов рения с терминальными фосфиновыми лигандами

А. С. Пронин

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

В настоящее время кластерные соединения переходных металлов привлекают большой интерес исследователей. Так, например, октаэдрические кластерные комплексы молибдена, вольфрама и рения обладают такими замечательными свойствами, как фосфоресценция в красной и ближней инфракрасной областях спектра, способность к фотосенсибилизации процессов генерации синглетного кислорода и высокая рентгеноконтрастность. Благодаря этим свойствам, такие соединения потенциально могут быть применимы в качестве компонентов различных люминесцентных материалов, сенсоров, фотокатализаторов, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, а также агентов для компьютерной томографии и ангиографии.

Синтез водорастворимых октаэдрических кластерных комплексов с низкой токсичностью является актуальной задачей благодаря их возможному применению в биологии и медицине в качестве рентгеноконтрастных агентов. Недавно были получены водорастворимые октаэдрические кластерные комплексы рения с терминальными фосфиновыми лигандами, а именно $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]_6$ и $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Эти соединения были всесторонне изучены с точки зрения их биологических эффектов *in vitro* и *in vivo* и было успешно продемонстрировано их низкое токсическое воздействие как на различные клеточные культуры, так и на мелких лабораторных животных [1, 2].

Комплексы $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})_3)_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) содержат 18 легкодоступных карбоксильных групп, которые могут быть модифицированы, например, путем образования сложных эфиров в кислой среде. В данной работе для модификации кластерных комплексов был использован органический олигомер – полиэтиленгликоль с молекулярной массой ≈ 400 г/моль (PEG-400). По данным масс-спектрометрии в процессе реакции действительно происходило «пегилирование» комплекса с присоединением различного количества молекул PEG-400. Кроме того, было изучено влияния модификации комплексов на их цитотоксические показатели и было обнаружено, что такое «пегилирование» привело к увеличению значений IC_{50} , т.е. снижению токсических показателей, примерно в 2 раза для обоих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-73-20109).

[1] A. A. Krasilnikova, M. A. Shestopalov, K. A. Brylev, I. A. Kirilova, O. P. Khripko, K. E. Zubareva, Y. I. Khripko, V. T. Podorognaya, L. V. Shestopalova, V. E. Fedorov, Y. V. Mironov, *J. Inorg. Biochem.*, **2015**, 144, 13.

[2] A. A. Krasilnikova, A. O. Solovieva, A. A. Ivanov, K. A. Brylev, T. N. Pozmogova, M. A. Gulyaeva, O. G. Kurskaya, A. Y. Alekseev, A. M. Shestopalov, L. V. Shestopalova, A. F. Poveshchenko, O. A. Efremova, Y. V. Mironov, M. A. Shestopalov, *Toxicol Res.*, **2017**, 6, 554.

Комплексы цинка с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом и его производными: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства

Е. К. ПЫЛОВА,^{a,b} Р. М. Хисамов,^{a,b} Д. А. Баширов,^{a,b} Т. С. Сухих,^{a,b} С. Н. Конченко^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

e.pylova@g.nsu.ru

Химия халькоген-азотных гетероциклических соединений, в частности, производных 2,1,3-бензотиадиазола (btd) является одним из актуальных направлений современной науки. Благодаря своим фотолюминесцентным и электроноакцепторным свойствам органические производные btd находят применение в оптоэлектронике (в качестве компонентов органических светоизлучающих диодов или солнечных батарей) и биологических исследованиях (флуоресцентные маркеры). Введение различных заместителей в углеродное кольцо позволяет модифицировать свойства производных btd, например, наличие заместителей с донорными группами, позволяет использовать такие соединения в качестве лигандов в координационной химии [1–3].

Ранее нами были получены комплексы *d*-элементов с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (NH₂-btd) и кетоимидами на его основе и исследованы их фотофизические свойства [3]. В данной работе продолжено изучение координационной химии NH₂-btd и его производных. Были получены комплексные соединения состава [ZnHal₂(NH₂-btd)_n], где (Hal = Br, I; n = 1, 2), имеющие мономерное или полимерное строение с различными типами координации NH₂-btd. Также получен ряд новых органических соединений, содержащих 4-амино-2,1,3-бензотиадиазольный фрагмент (рис. 1): кетоимины (HK^{R1}-btd, R₁ = CF₃-, 2-C₄H₃S-), амидины (HA^{R2}-btd, R₂ = Phe-, Mes-, Dipp-) и вторичные амины (HN^{Py}-btd). Получены комплексные соединения цинка с представленными органическими соединениями: [Zn(K^{CF3}-btd)₂(thf)₂], [Zn(K^{C4H3S}-btd)₂] и [Zn(A^{Mes}-btd)Cl]₂.

Все новые соединения охарактеризованы с помощью РСА, а также изучены их фотофизические свойства.

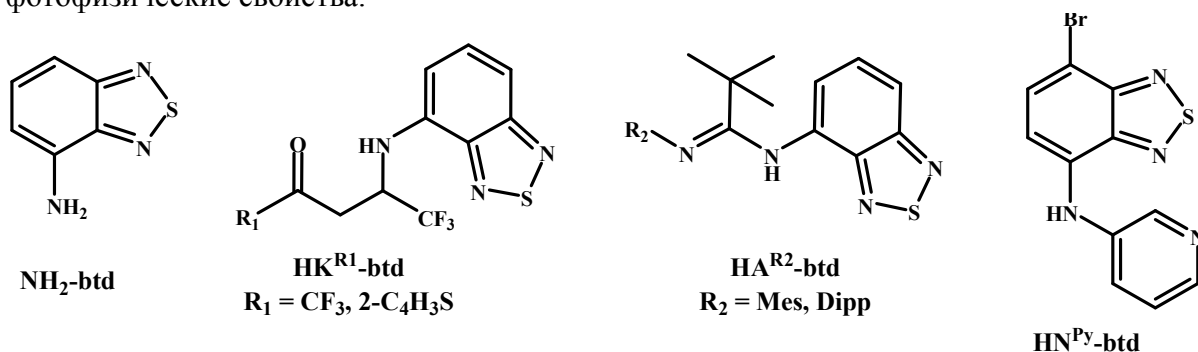


Рис. 1. NH₂-btd и его производные

[1] Е. А. Князева, О. А. Ракитин, *Успехи химии*, **2016**, 85, 1146.

[2] В. А. D. Neto, Р. Н. P. R. Carvalho, J. R. Correa, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1560.

[3] Т. С. Сухих, Д. С. Огиенко, Д. А. Баширов, С. Н. Конченко, *Изв. АН, сер. хим.*, **2019**, 4, 651.

Люминесцентные комплексы Ag(I) на основе 1,3-N^S лигандов

М. И. РОГОВОЙ

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

Металл-органические соединения серебра(I) – одна из активно развиваемых областей координационной химии, что связано с богатейшим структурным разнообразием Ag(I) комплексов и координационных полимеров (КП). Кроме того, данные соединения привлекают внимание как перспективные люминесцентные материалы [1] и антибактериальные препараты [2]. Среди множества органических лигандов, пригодных для дизайна комплексов серебра, особое внимание привлекают системы типа 1,3-N^X (X = N, S, P). Например, комплексы Ag(I) на основе N^S-лигандов – (2-пиридил)- и (2-пиримидил)тиолов – характеризуются интересными люминесцентными свойствами [3]. Вместе с тем люминесценция некоторых перспективных типов 1,3-N^S-лигандов остаётся малоизученной.

В данной работе нами систематически исследованы координационные свойства ряда (2-гетарил)метилсульфидов по отношению к солям Ag(I) (AgOTf, AgClO₄, AgNO₃), и на их основе синтезировано новое семейство КП, обладающих люминесцентными свойствами [4,5]. Продемонстрировано, что строение образующего продукта сильно зависит от структуры лиганда, природы противоиона, а также условий кристаллизации. Большинство соединений в данной работе характеризуются наличием коротких контактов Ag...Ag (2.9-3.4 Å), оказывающих влияние на эмиссионные свойства соединения (Рис. 1).

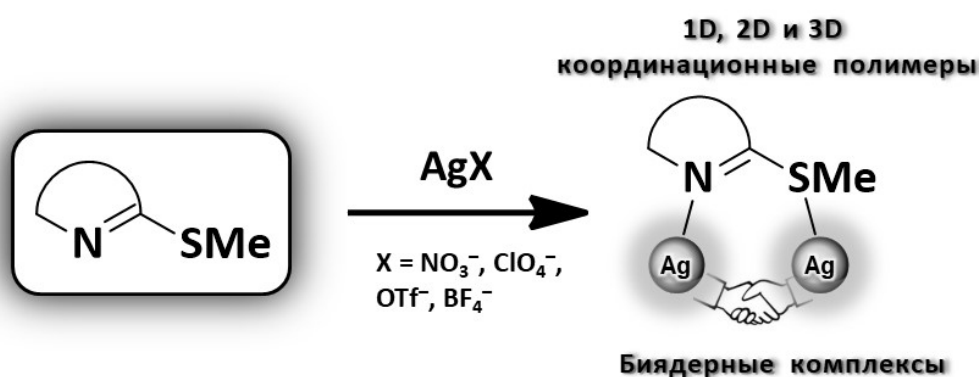


Рис. 1. Дизайн люминесцентных комплексов серебра(I) на основе 1,3-N^S лигандов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-73-10086). Автор благодарит научного руководителя д.х.н. А. В. Артемьева.

- [1] R. W. Huang, Y. S. Wei, X. Y. Dong, X. H. Wu, C. X. Du, S. Q. Zang, T. C. Mak, *Nat. Chem.*, **2017**, 9, 689.
- [2] S. Medici, M. Peana, G. Crisponi, V. M. Nurchi, J. I. Lachowicz, M. Remelli, M. A. Zoroddu, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 327, 349.
- [3] A. Rodríguez, A. Sousa-Pedrares, J. A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3403.
- [4] M. I. Rogovoy, D. G. Samsonenko, M. I. Rakhmanova, A. V. Artem'ev, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 489, 19. DOI: 10.1016/j.ica.2019.01.036
- [5] M. I. Rogovoy, A. S. Berezin, Y. N. Kozlova, D. G. Samsonenko, A. V. Artem'ev, *Inorg. Chem. Commun.*, **2019**, 108, 107513. DOI: 10.1016/j.inoche.2019.107513

Новые пятиядерные кластерные комплексы молибдена

Ю. В. Савина^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

i.savina@g.nsu.ru

Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена – это соединения с общей формулой $[\{Mo_6Q_8\}L_6]^n$ (где Q = S, Se, Te, L = органический или неорганический лиганд). Благодаря высокой концентрации тяжёлых элементов в кластерном ядре, такие соединения обладают высоким поглощением рентгеновского излучения, что делает их перспективными рентгеноконтрастными агентами. Одним из описанных в литературе методов получения кластерных комплексов с органическими лигандами является проведение реакций в расплаве про-лиганда. Использование такого подхода, а именно взаимодействие $K_{6,7}[\{Mo_6Se_8\}Br_6]$ с пиразолом (pzH), привело к образованию нового соединения состава $[\{Mo_5Se_5pz_4\}(pzH)_5]Br$, содержащего кластерное ядро $\{Mo_5Se_5pz_4\}^{1+}$. Строение комплекса было установлено методом рентгеноструктурного анализа, а также методом масс-спектрометрии было показано наличие форм, соответствующих данному соединению, в органических растворителях и воде.

Методом циклической вольтамперометрии были исследованы окислительно-восстановительные свойства соединения, и было показано, что катион $[\{Mo_5Se_5pz_4\}(pzH)_5]^{1+}$ может претерпевать обратимое одноэлектронное окисление и восстановление, переходя в формы $[\{Mo_5Se_5pz_4\}(pzH)_5]^{2+}$ и $[\{Mo_5Se_5pz_4\}(pzH)_5]^0$ соответственно. Более того, окисленная форма $[\{Mo_5Se_5pz_4\}(pzH)_5]Br_2 \cdot H_2O$ также была получена и охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.

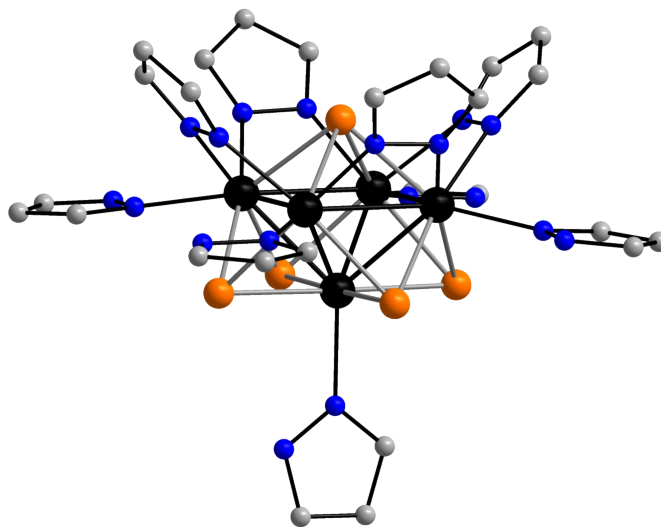


Рис. 1. Строение кластерного катиона $[\{Mo_5Se_5pz_4\}(pzH)_5]^{1+}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20109). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Шестопалова М. А.

Оксисленный декстран в качестве многофункционального стабилизирующего агента

Е. В. Пронина,^а Ю. А. Воротников,^б Т. Н. Позмогова,^а М. А. Шестопапов^{а,б}

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

^бНИИКЭЛ – филиал ИЦиГ СО РАН, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630117

svezhentseva@niic.nsc.ru

Стабилизирующие агенты, такие как, например, ПАВы или диспергирующие агенты, широко используются по всему миру. Однако, в настоящее время большинство из них основано на токсичных полимерах, которые не разлагаются в окружающей среде и/или при их производстве используются токсичные реагенты. Таким образом разработка биобезопасных методов получения таких соединений на основе биоразлагаемых реагентов является весьма актуальной задачей.

Благодаря высокой биосовместимости, низкой токсичности и относительно низкой стоимости, природный полимер декстран является отличным предшественником для получения экологически чистых стабилизирующих агентов. В составе декстрана содержится большое количество гидроксильных групп, которые могут быть успешно окислены до карбонильных и карбоксильных групп, что в свою очередь расширит спектр применения полисахарида.

В данной работе мы исследовали окисление декстрана пероксидом водорода в водной среде при повышенной температуре без использования катализаторов. Пероксид водорода является безопасным для окружающей среды окислителем, так как он нестабилен при нагревании и разлагается на воду и кислород. В ходе работы было оценено влияние исходной молекулярной массы декстрана и концентрации пероксида водорода на структуру окисленного полимера, а именно молекулярную массу и содержание функциональных групп (рис.1).

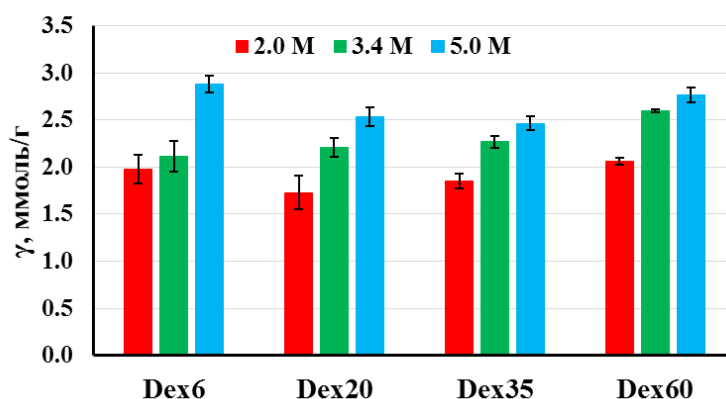


Рис. 1. Суммарное содержание окисленных (карбонильных и карбоксильных) групп в декстранах

Для того, чтобы продемонстрировать возможность применения окисленных декстранов с точки зрения биомедицины была изучена цитотоксичность на клетках линии Нер2, а также клеточное проникновение полимеров.

Для оценки эффективности окисленного декстрана как стабилизирующей матрицы был проведен модельный эксперимент по стабилизации кластерного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$, который легко гидролизует в водной среде. Было показано, что включение комплекса в полимер значительно повышает его стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00209 и 18-33-20061).

Методика определения фазового состава и особенностей текстурирования композитных кристаллических образцов на монокристалльном дифрактометре

К. В. Сопов, В. Ю. Комаров

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090

kossopov@yandex.ru

Функциональные материалы зачастую имеют сложное строение, определяющее их целевые свойства. Сложность может быть обусловлена многофазностью с определенными параметрами морфологии и взаимной ориентации отдельных кристаллитов, наличием определенных межфазных границ и структурных дефектов и т.д. Исследование реальной структуры образцов таких функциональных материалов связано со значительными экспериментальными сложностями и зачастую требует привлечения большого арсенала современных методов исследования. Современные рентгенодифрактометрические методы исследования позволяют получать богатую экспериментальную информацию о композитных образцах, состоящих из кристаллических фрагментов. Однако на данный момент не существует удобного инструментария для достаточно полной интерпретации этих данных.

В настоящей работе рассказывается о возможностях оригинального пакета программ для анализа и визуализации рентгенодифракционных данных в трехмерном обратном пространстве. В настоящее время на основании получаемых сферических реконструкций обратного пространства высокого разрешения возможно осуществлять поиск кристаллических доменов заданных фаз, определять взаимные ориентации различных доменов и оценивать параметры их мозаичности и характер текстурирования (рис. 1). Демонстрируется применение пакета программ для анализа дифракции от синтетических (образцы Fe-Cu-Ni-S) и природных (импактные алмазы) образцов, основываясь на данных, полученных на лабораторном монокристалльном дифрактометре Bruker APEX Duo (MoK α ; графитовый монохроматор; CCD-детектор; 0,5° ϕ сканирование).

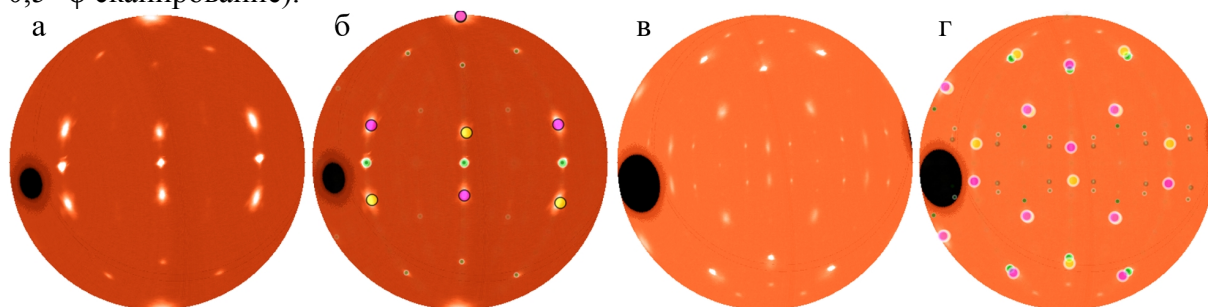


Рис. 1. Сферические реконструкции, построенные по дифракционным данным от синтетического образца Fe-Cu-Ni-S в области $d = 3,02 \text{ \AA}$ (а, б) и $d = 1,61 \text{ \AA}$ (в, г). На рисунках (б) и (г) цветными кружками отмечены положения дифракционных пиков двух доменов кубанита (желтый и малиновый цвета) и домена пирротина (зеленый цвет) со сверхструктурными пиками (малые кружки)

Авторы выражают благодарность Е. Ф. Синяковой и В. П. Афанасьеву за предоставление образцов, С. А. Громилову за обсуждение результатов, С. Е. Кирееву за ценные замечания по разработке программ.

Гидрофильные покрытия SiC_xN_y , полученные реактивным магнетронным распылением

В. С. Суляева, А. Н. Колодин

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

Создание новых материалов для биомедицинских применений является важной задачей. Такие материалы должны обладать хорошей смачиваемостью, т.е. быть гидрофильными, для лучшей адсорбции белков, адгезии клеток и биосовместимости клеток крови с поверхностью используемого вещества.

Целью настоящей работы является разработка низкотемпературного синтеза слоёв SiC_xN_y с высокой смачиваемостью на подложках $\text{Si}(100)$. Для синтеза слоёв SiC_xN_y было применено реактивное магнетронное распыление мишени SiC в высокочастотном режиме. Получения азотсодержащих плёнок SiC_xN_y проводили с использованием азота в качестве реакционного газа, содержание которого изменяли от 0 до 50 % в исходной реакционной смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$. Осаждение осуществляли при комнатной температуре. Структуру, морфологию и состав полученных плёнок SiC_xN_y изучали методами РФА, СЭМ, АСМ, ЭДС, ИК-, КРС- и РФЭ- спектроскопии. Обнаружено, что все синтезированные слои являются аморфными с гладкой, однородной поверхностью, шероховатость которой не превышает 0,2 нм. При добавлении в реакционную смесь азота его содержание в плёнках увеличивается, в то время как кремния и углерода уменьшается с одинаковой тенденцией, и их соотношение приблизительно равно единице, как в исходной мишени карбида кремния. Исследование типов химических связей показало образование преимущественно связей Si-C в плёнках, полученных без добавления азота. Увеличение потока азота приводит к формированию связей атомов кремния и углерода с атомами азота и образованию фазы SiC_xN_y . Особое внимание было уделено исследованию стабильности элементного состава полученных образцов во времени, которая показала неизменность состава плёнок SiC_xN_y в течение 5 месяцев. Проведено изучение свойств смачиваемости поверхностей плёнок измерением краевых углов. Все исследованные образцы являются гидрофильными. Значения краевых углов варьируются от $37,0$ до $50,7^\circ$ в зависимости от условий синтеза.



Рис. 1. Типичное изображение лежащей капли на поверхности плёнки SiC_xN_y

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-80016). Авторы благодарят к.х.н. М. Л. Косинову за постановку задачи и обсуждение результатов.

Синтез, строение и электрохимические свойства октаэдрических кластеров рения с терминальными бипиридиновыми лигандами

А. А. Улантиков,^а Я. М. Гайфулин,^а А. И. Смоленцев,^а Ю. В. Миронов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ulantikov@niic.nsc.ru

Химия октаэдрических кластерных комплексов рения с редокс-активными терминальными лигандами активно исследуется в последние годы [1,2]. Координация редокс-активных молекул и ионов к кластерному ядру позволяет получать молекулярные комплексы, проявляющие многоступенчатые обратимые редокс-процессы. Такие комплексы представляют интерес с точки зрения электрокатализа, а также получения парамагнитных частиц в растворе.

В данной работе методом ампульного синтеза в расплаве 4,4'-бипиридина (bpy) были с хорошими выходами получены кластеры с общей формулой $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{bpy})_4\text{Hal}_2]$ (Q = S, Se; Hal = Cl, Br, I), строение которых было изучено методом рентгеноструктурного анализа. Экваториальная координация молекул 4,4'-бипиридина делает полученные соединения удобными строительными блоками для дальнейшего синтеза координационных полимеров и супрамолекулярных соединений.

Координация четырёх молекул 4,4'-бипиридина оказывает существенное влияние на физико-химические свойства полученных кластеров. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было показано, что данные кластерные комплексы являются первыми октаэдрическими кластерами рения, у которых не наблюдается обратимого окисления ядра. В то же время, соединения проявляют четыре последовательных обратимых лиганд-центрированных процесса восстановления. Координация лигандов к кластерному ядру привела к значительному сдвигу потенциалов восстановления лигандов в положительную область в сравнении со свободными молекулами 4,4'-бипиридина. Методом кулонометрии было показано, что в процессах восстановления участвуют до восьми электронов на формульную единицу кластера. Также было обнаружено, что в каждом этапе восстановления участвуют по два электрона. Сравнение ЦВА кластерных комплексов и свободного 4,4'-бипиридина говорит, что первая волна восстановления, принадлежащая процессу $\text{bpy} \leftrightarrow \text{bpy}^{\cdot-}$, приводит к образованию аниона $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Hal}_2(4,4'\text{-bpy})_4]^{\cdot-}$. Это открывает перспективы получения радикальных частиц на основе кластерных комплексов электрохимическими методами.

[1] T. Yoshimura, C. Suo, K. Tsuge, S. Ishizaka, K. Nozaki, Y. Sasaki, A. Shinohara, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1765.

[2] T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, S. Ishizaka, H. B. Kim, N. Kitamura, *Inorg. chem.* **2009**, *49*, 531.

Сравнение газоадсорбционных свойств циркониевых МОКП UiO-67, построенных анионами нефторированной и перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты

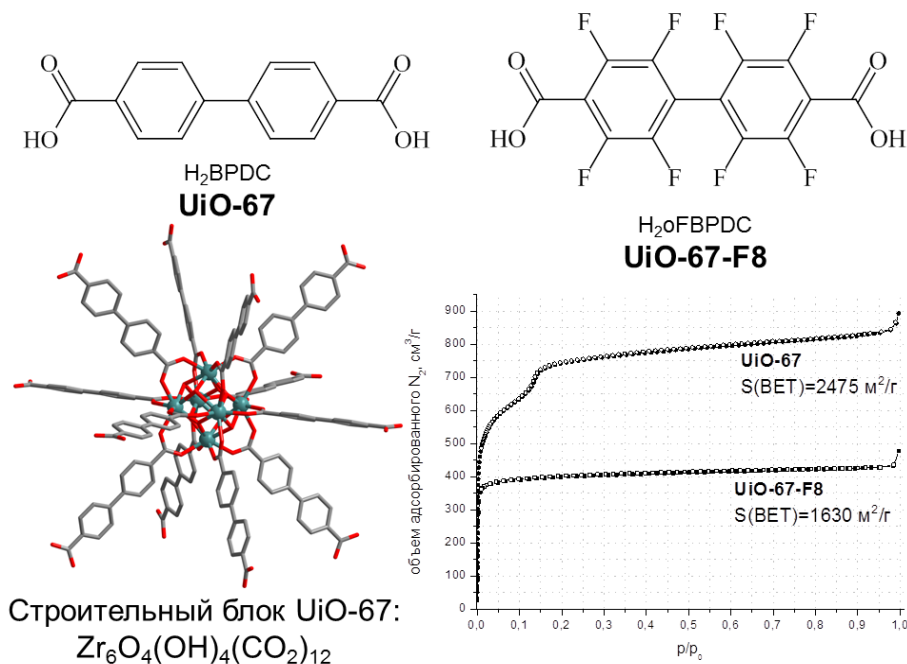
А. М. Чеплакова,^{a,b} К. А. Коваленко,^{a,b} В. П. Федин^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

cheplakova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе анионов ароматических карбоновых кислот привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для сорбции и разделения газов. Введение в состав органического лиганда атомов фтора может привести к существенному изменению поверхностных свойств. Чтобы выявить это влияние, мы синтезировали циркониевые МОКП, образованные анионами нефторированной и перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты UiO-67 и UiO-67-F8. UiO-67-F8 демонстрирует приблизительно такую же гидрофобность и гидролитическую устойчивость, что и немодифицированный UiO-67. UiO-67-F8 сохраняет свою кристаллическую структуру и высокую пористость при обработке водными растворами кислот и щелочей в диапазоне pH 1-12, горячей и кипящей водой. Удельная площадь поверхности UiO-67-F8 составляет 1630 м²/г. Измерения адсорбции газов (N₂, CO₂, CH₄, CF₄, C₂ углеводороды) до 1 атм. при температурах, близких к комнатным выявило, что фторированный UiO-67 демонстрирует более низкие гравиметрические ёмкости. С другой стороны, наблюдаются некоторые изменения в теплотах адсорбции и факторах селективности разделения бинарных смесей C₂H₂/CH₄, C₂H₄/CH₄, C₂H₂/CO₂ и CO₂/CH₄. Мы ожидаем, что более сильные различия в адсорбционных свойствах UiO-67 и UiO-67-F8 будут наблюдаться в случае более высокого давления и/или более низкой температуры или других адсорбтивов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 18-43-543028.

Кинетика деструкции ПОМ и фотоперенос заряда в Red/Ox системе на основе Кеплерата Mo₁₃₂

Н. С. Шевцев,^a К. В. Гржегоржевский,^a В. В. Фазылова,^a А. А. Остроушко^a

^aУрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002
kirillvalentinovich@urfu.ru

Стабильность структуры полиоксометаллатов (ПОМ) зависит от целого ряда факторов, среди которых можно выделить температуру, кислотность среды и присутствие восстановителей. При этом, ПОМ могут выступать в качестве доноров и акцепторов в многоэлектронных ОВР. В этом контексте, особенный интерес вызывают так называемые гигантские ПОМ, в состав которых входит более 100 атомов металла, в частности, молибдена в переменной степени окисления Mo^V/Mo^{VI}. Одним из таких ПОМ является Кеплерат Mo₁₃₂ ≡ [Mo^{VI}₇₂Mo^V₆₀O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂]. Благодаря лабильной электронной структуре такие ПОМ способны проявлять каталитические свойства, под действием облучения или в присутствии пероксосоединений, по отношению ко многим органическим субстратам. В этой связи установление механизмов переноса заряда (МПЗ) и деструкции ПОМ играют ключевую роль. Нами была изучена кинетика окислительной деструкции Mo₁₃₂ в водных растворах (C=5.4×10⁻⁶ М). В результате, было показано, что при хранении в темноте в атмосфере аргона (Ar) ПОМ практически не деструктирует в течении 300 мин, относительно эксперимента в атмосфере воздуха (Air). Кроме того, при воздействии белого света (светодиоды: 630, 570 и 466 нм) кинетическая кривая деструкции имеет характер затухающих колебаний (Рис.1). Введение в систему фотосенсибилизатора, родамина-Б (RhB), приводит к повышению стабильности ПОМ как в темноте, так и при облучении, за счет МПЗ в основном и в возбужденном состоянии, соответственно (Рис. 1). Добавление изопропилового спирта (IPA), играющего роль донора электронов, к обоим растворам (Mo₁₃₂ и Mo₁₃₂-RhB), также повышает стабильность ПОМ и приводит к образованию молибденовых синей из продуктов деструкции Mo₁₃₂. Полученные результаты могут быть использованы при создании каталитических систем, в частности, систем фоторасщепления воды.

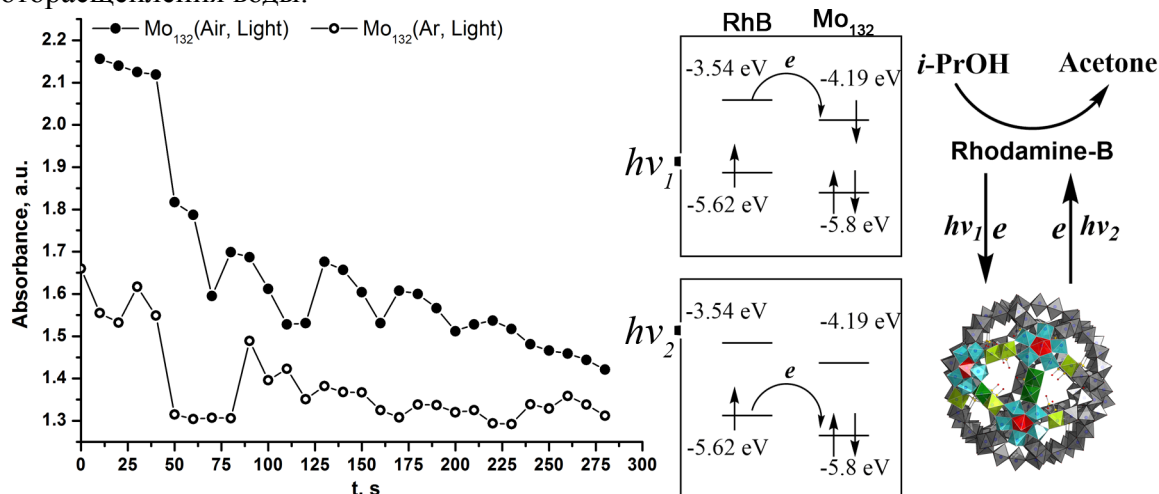


Рис. 1. (Слева направо) Зависимость оптической плотности ($\lambda=455$ нм) от времени для водного раствора Mo₁₃₂ в атмосфере воздуха и аргона (Air, Ar) при облучении белым светом; диаграммы расположения ВЗМО и НСМО состояний в молекуле RhB и Mo₁₃₂; окислительно-восстановительный цикл в системе «Mo₁₃₂-RhB-изопропиловый спирт»

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-00177).

Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов серебра(I) с тридентатными производными пириимидина

Н. А. Шеховцов,^{a,б} К. А. Виноградова,^{a,б} А. С. Берёзин,^б Т. С. Сухих,^{a,б}
В. П. Кривопапов,^в Е. Б. Николаенкова,^в М. Б. Бушуев^{a,б}

^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

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

shna1998@mail.ru

Серебро является одним из металлов, на основе которого могут быть получены люминесцирующие соединения. Интерес к комплексам серебра(I) связан с тем, что для этих соединений возможны различные механизмы перехода в возбуждённые состояния и различные механизмы их релаксации, что в свою очередь приводит к широкому спектру фотофизических свойств данных соединений. Известно, что соединения серебра(I) могут демонстрировать флюоресценцию, фосфоресценцию, термически активированную замедленную флюоресценция. Показано, что комплексы серебра(I) могут использоваться как эмиттеры в OLED. Некоторые комплексы серебра(I) демонстрируют хорошую противомикробную и противоопухолевую активность.

Цель данной работы – синтез и исследование люминесцентных свойств комплексов серебра(I) с производными пириимидина (лиганды L^n ($n = 1-3$), рис. 1). Варьирование заместителя в положении 2 пириимидинового цикла приводит к существенному изменению электронных и координационных свойств лигандов.

Синтезированы и охарактеризованы координационные соединения $[AgL^1NO_3]$, $[AgL^1X]_n$ ($X = I^-, Br^-$), $[AgL^1(PPh_3)Y]$ ($Y = CF_3SO_3^-, BF_4^-, NO_3^-$), $Ag_2L^2X_2$, AgL^2X ($X = I^-, Br^-, Cl^-$), $[AgL^3NO_3 \cdot CH_3CN]_n$. Комплексы $[AgL^1NO_3]$ и $[AgL^1(PPh_3)Y]$ имеют одноядерное молекулярное строение (рис. 2a), комплексы $[AgL^1X]_n$ и $[AgL^3NO_3 \cdot CH_3CN]_n$ имеют полимерное строение (рис. 2b). Лиганд L^1 может координироваться как бис-бидентатным способом ($[AgL^1X]_n$, $[AgL^1(PPh_3)Y]$), так и тридентатным ($[AgL^1NO_3]$). Полученные комплексы обладают фотолюминесценцией в синей, зелёной и красной областях спектра. Спектр эмиссии ряда комплексов серебра(I) зависит от длины волны возбуждающего света (рис. 2c).

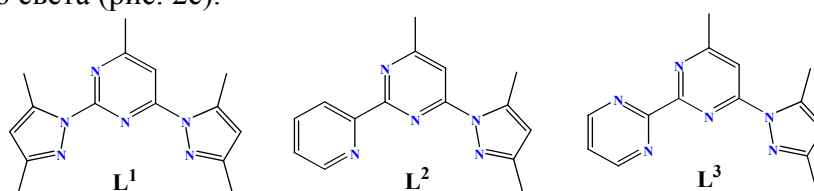


Рис. 1. Полидентатные лиганды L^n

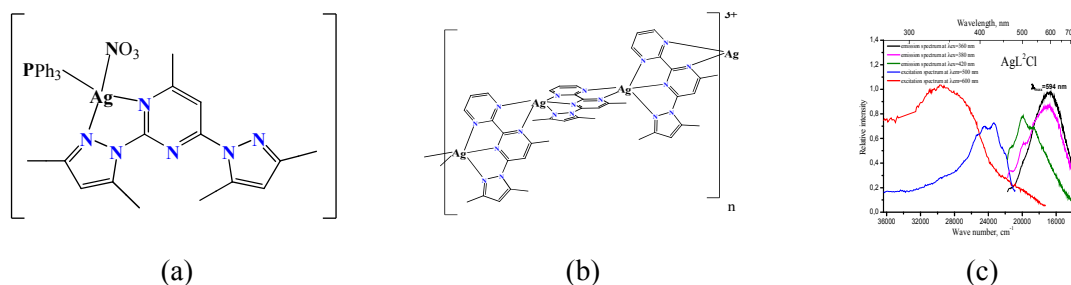


Рис. 2. Структуры комплексов серебра(I). Люминесценция $[AgL^2Cl]$ в твёрдой фазе

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-53-45036 ИНД_a).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Сепарационные методы анализа в сочетании с элемент-селективными детекторами для изучения полиядерных гидроксокомплексов родия(III)

В. В. Волчек,^а С. Н. Бердюгин,^а О. В. Шуваева^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

volchek@niic.nsc.ru

Известно, что неорганические комплексы металлов платиновой группы демонстрируют большую эффективность в современном гетерогенном катализе. Гидроксокомплексы родия(III), полученные щелочной обработкой его хлорокомплексов, используются в качестве катализатора для получения первичных амидов из альдегидов и оксимов [1]. В щелочных условиях гидроксокомплексы родия (III) способны поликонденсироваться, образуя смесь комплексов различной степени полимеризации. Поскольку каталитическая активность зависит от состава катализатора, вопросы по выявлению его активных центров остаются открытыми. Для решения данной проблемы представляется перспективным применение гибридных методов анализа на основе сочетания сепарационных методов с элемент-селективными детекторами, которые позволяют разделять и идентифицировать компоненты, образующиеся в процессе синтеза гидроксокомплексов родия(III).

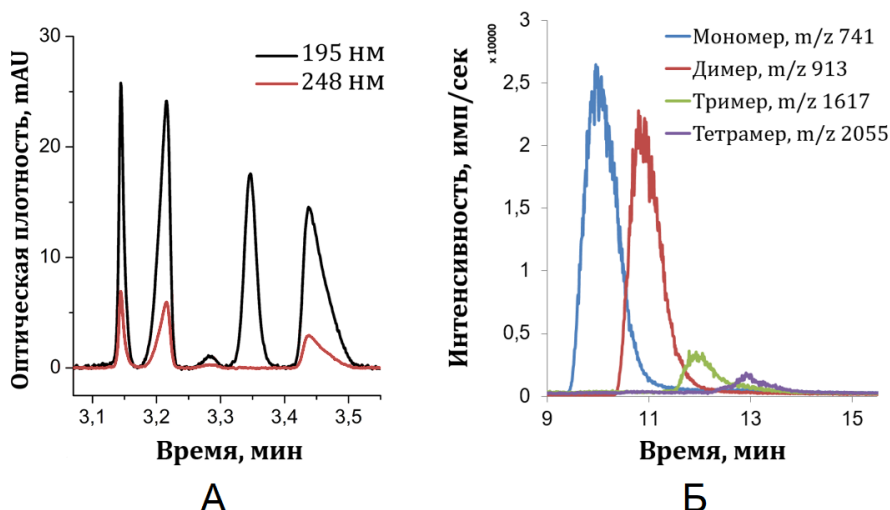


Рис. 1. А – КЭ электрофореграмма, Б – ВЭЖХ-ЭСИ-МС хроматограмма смеси полиядерных комплексов родия $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_z]^{3y-m}$

В рамках настоящей работы с применением методов капиллярного электрофореза (КЭ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с атомно-эмиссионным спектрометром и масс-спектрометром установлено, что получение исследуемых соединений приводит к образованию смеси продуктов разного состава. На рис. 1 представлены: электрофореграмма и хроматограмма смеси полиядерных комплексов родия. Показано, что применяемые подходы являются информативным инструментом при изучении состава сложных смесей.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. Шевеня Д. Г. (ЭСИ-МС).

[1] H. Fujiwara, Y. Ogasawara, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chemistry–An Asian Journal*, **2008**, 3, 1715.

Особенности фазообразования в системах двойных нитратов при катионном замещении

А. А. Голошумова,^{а,б} К. Е. Коржнева,^{а,б} А. Ю. Тарасова,^{а,б} Л. И. Исаенко^{а,б}

^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

goloshumova@igm.nsc.ru

Нитраты характеризуются устойчивостью NO_3 группы в отличие от карбонатов и боратов, которые формируют разнообразные кольца и цепи. Поэтому в образовании кристаллов двойных нитратов наиболее важную роль играют радиусы и валентности катионов, которые определяют образование структурных мотивов и влияют на функциональные свойства. С целью выявления закономерностей образования сложных соединений при введении в кристаллическую решетку различных катионов были исследованы процессы образования кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}^{2+}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}^{2+}_{1-x}\text{Ba}^{2+}_x(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Rb}^+_{2-x}\text{Na}^+_x(\text{NO}_3)_3$. Поскольку асимметрия координационных полиэдров катионов, подвижность NO_3 групп могут оказывать влияние на функциональные свойства кристаллов, было оценено их положение в смешанных соединениях по сравнению со структурами простых нитратов.

Кристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ выращивали из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера, $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{NO}_3)_2$ получали из водных растворов. Выращенные кристаллы исследовали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Структура кристаллов $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ строится на основании решетки $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (I-42m). Введение K^+ приводит к искажению структуры и исчезновению центра симметрии. При этом координационное число (КЧ) K^+ меняется от 9 в $\text{K}(\text{NO}_3)$ до 12 в решетке двойного нитрата. NO_3 группы в структуре $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ искажаются по сравнению с исходными нитратами. В $\text{K}(\text{NO}_3)$ наблюдается один тип искаженного NO_3 треугольника, в $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ нитрат-ион представлен равносторонним треугольником, тогда как в структуре $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$ наблюдается один равнобедренный NO_3 треугольник. При взаимодействии нитратов свинца и бария образуется ряд твердых растворов с постепенным увеличением объема элементарной ячейки от чистого $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ к чистому $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В данном ряду кристаллическая структура строится на основании решетки нитрата бария (Pa-3), в которой катионы занимают одну позицию с КЧ=12. NO_3 группа представлена одним типом равностороннего треугольника. То есть при изовалентном замещении Ba^{2+} на Pb^{2+} существенного искажения кристаллической структуры не наблюдается. При исследовании $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ было показано, что его структура нецентросимметричная ($\text{Pmc}2_1$) и по объему ячейки занимает промежуточное положение между NaNO_3 и RbNO_3 . КЧ (Rb^+) в структуре RbNO_3 и двойного нитрата равно 11, КЧ (Na^+) изменяется от 6 в NaNO_3 до 8 в $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$. В решетке RbNO_3 присутствует три типа искаженных NO_3 треугольников, у NaNO_3 нитрат-ион представлен равносторонним треугольником, в структуре $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ наблюдается три типа равнобедренных NO_3 треугольников. Таким образом, при наличии искаженных NO_3 треугольников в кристаллической структуре одного простого нитрата и равносторонних в решетке другого образуется нецентросимметричное соединение с нитрат-ионами, представленными равнобедренными треугольниками. Кристаллы $\text{K}_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ имеют ненулевую восприимчивость второго порядка и могут рассматриваться как потенциальные преобразователи лазерного излучения в коротковолновом диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-32-00359).

Выращивание кристаллов смешанного состава $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ в условиях низких градиентов температуры

В. Д. Григорьева,^a В. Н. Шлегель^a

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

Полиморфный фазовый переход шпинель \rightarrow фенакит в кристаллах вольфрамата лития Li_2WO_4 , происходящий при температуре ниже температуры плавления, приводит к растрескиванию выращенных кристаллов при охлаждении после процесса роста [1].

Известно, что кристаллы молибдата лития Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 типа фенакита являются изоструктурными [2]. Однако у Li_2MoO_4 нет полиморфных модификаций, и благодаря этому полиморфный переход в структуре кристалла Li_2WO_4 может быть подавлен частичным замещением вольфрама на молибден.

Для выращивания кристаллов использовался низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz), разработанный в ИHX СО РАН. Уникальной особенностью метода LTG Cz являются температурные градиенты меньше 1 град/см, что предотвращает локальные перегревы расплава и улетучивание компонентов расплава, а также снижает термоупругие напряжения в кристаллах, что крайне важно при выращивании кристаллов, склонных к растрескиванию [3]. Исходные материалы были получены твердофазным синтезом из порошков Li_2CO_3 (Новосибирский завод редких металлов, ОСЧ, ТУ 6-09-4757-79) и глубоко очищенных MoO_3 и WO_3 [4].

В ходе данной работы впервые были получены кристаллы $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, $x \geq 0.025$. Однофазность полученных кристаллов была подтверждена данными РФА. Кристаллы с 15 мол.% молибдена имели большое количество дефектов, кристаллы с концентрацией менее 10 мол.% молибдена визуально прозрачные и бесцветные, что указывает на более высокое оптическое качество. На полученных кристаллах фазовый переход не наблюдался, что подтверждает гипотезу о стабилизации структуры типа фенакита замещением 2.5 мол.% вольфрама на молибден.



Рис. 1. Кристалл $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, $x = 0.1$

- [1] C. W. F. T. Pistorius, *Journal of Solid State Chemistry*, **1975**, 13, 325.
- [2] O. P. Barinova, A. Sadovskiy, I. Ermochonkov, *J. Cryst. Gr.*, **2017**, 468, 365.
- [3] V. N. Shlegel, Yu. A. Borovlev et al., *JINST*, **2017**, 12, C08011.
- [4] V. D. Grigorieva, N. V. Ivannikova et al., *AIP Conference Proceedings*, **2018**, 1921.

Использование методов силовой спектроскопии для определения температуры плавления двойной спирали ДНК

Н. Н. Курусь,^а Е. С. Дюдеева,^б Ф. Н. Дульцев,^{а,в} А. А. Ломзов,^{б,в} Г. Ю. Шевелёв,^{б,в}
Д. В. Пышный^б

^аФГБУН ИФП СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

^бФГБУН ИХБФМ СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8

^вНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2

jenyadudeeva@gmail.com

Методы силовой спектроскопии находят широкое применение при решении таких задач биофизики, как исследование аффинности, кинетики и механизмов лиганд-рецепторного взаимодействия. Одним из актуальных научных направлений является исследование прочности и энергетического профиля механической денатурации двухцепочечной молекулы ДНК [1].

В данной работе методы силовой спектроскопии, такие как сканирование явлений отрыва (REVS) на основе кварцевого резонатора и атомно-силовая спектроскопия (АСС), были использованы для определения температуры плавления двойной спирали ДНК. В основе методики лежит измерение механической прочности ДНК/ДНК-комплексов при различных температурах с последующей экстраполяцией к нулевой величине силы разрыва. Величины температуры плавления T_m для содержащих и не содержащих мисматчи комплексов длиной 20 пар оснований, ранее измеренные методом сканирования явлений отрыва, с высокой точностью согласуются с данными, полученными методом термической денатурации с оптической регистрацией сигнала [2].

В данном исследовании методы REVS и АСС применены для определения величин T_m для ДНК/ДНК-комплексов длиной 20 пар оснований, содержащих АТ- и GC-богатые концы длиной 5 оснований. Сравнение полученных данных с температурами плавления, измеренными методом термической денатурации с оптической регистрацией сигнала, позволяет оценить точность методов АСС и REVS в исследовании параметров энергетического барьера на пути денатурации двойной спирали ДНК. Таким образом, показано, что механические методы могут являться альтернативой калориметрическим и термическим методам измерения температуры плавления нуклеиновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-34-00320.

[1] N. N. Kurus, F. N. Dultsev, G. Y. Shevelev, A. A. Lomzov, D. V. Pyshnyi, *Analytical methods*, **2018**, 10(28), 3498.

[2] XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Novosibirsk, Russia, 26-30 June **2017**.

Синтез и характеристика комплексов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) с производными β-енаминдиона

Е. А. Ермакова,^{a,б} Ю. А. Еремина,^{a,б,в} Е. В. Лидер,^{a,б} Т. С. Сухих^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИИМББ ФИЦ ФТМ, ул. Тимакова, 2/12, Новосибирск, 630117
ermakova2299@gmail.com

β-Енаминдионы – производные β-енамина, содержащие в своем составе аминогруппу, соединенную через двойную –C=C– связь с двумя карбонильными группами. β-Енаминдионы являются хелатообразующими полидентатными лигандами. В последние годы проводятся интенсивные исследования координационных соединений Cu(II) и Ni(II) с данным классом лигандов с целью дальнейшего применения комплексов в качестве катализаторов, биологически активных агентов, а также для потенциального использования в качестве противоопухолевых препаратов, так как для некоторых производных выявлена цитотоксическая активность в отношении раковых клеток человека [1].

В рамках работы синтезирован ряд комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) с производными β-енаминдиона: 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (HL¹), 2-[(4-метоксифениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (HL²) и 2-[(2-метоксифениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион (HL³). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Кристаллические структуры комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для скрининга цитотоксической активности полученных соединений, а также исходных лигандов и ацетатов металлов, которые были выбраны для синтеза комплексных соединений, использован метод флуоресцентной микроскопии на приборе IN Cell Analyzer 2200. Клеточная линия человека Hep2 (клетки карциномы гортани) культивировалась в 96 луночных планшетах при 48 часах воздействия препаратов. Цитотоксичность комплексов была сопоставлена с токсичностью цисплатина для тех же концентраций. Среди полученных соединений самой высокой активностью обладает комплекс палладия(II) с HL¹. Тем не менее цитотоксические свойства комплекса [Pd(L¹)₂] менее выражены по сравнению с цисплатином. Все лиганды и соли металлов токсичностью не обладают.

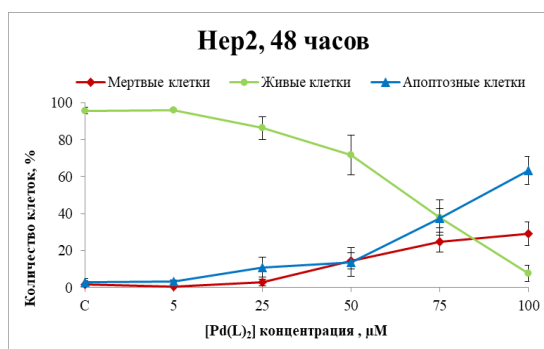
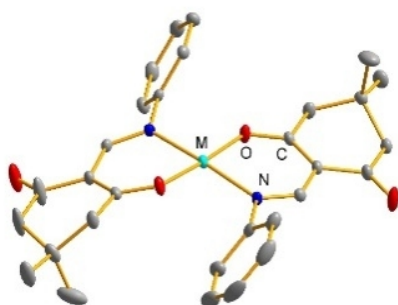


Рис. 1. Структура и цитотоксическая активность комплекса палладия(II) с HL¹

[1] S. Mokesch, M. S. Novak, A. Roller, M. A. Jakupec, W. Kandioller and B. K. Keppler, *Organometallics*, **2015**, 34, 848.

Комплексные соединения Ag(I) с (2-пиримидил)дифенилфосфином

Н. К. Зайцев,^{a,b} М. И. Роговой,^a А. В. Артемьев^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

nzk1999@mail.ru

За последние десять лет интерес к люминесцентным металлорганическим комплексным соединениям значительно возрос. Их используют в качестве материалов для органических светодиодов (OLED), часто встречающихся в современных дисплеях. Также многообещающими применениями могут стать светоизлучающие электрохимические элементы (OLEC) и химические сенсоры. Среди множества органических лигандов P,N-доноры представляют особый интерес, так как донорные атомы обладают различной жёсткостью, тем самым позволяя получать ряд уникальных архитектур [1]. Кроме того, комплексы Cu(I) на основе 1,3-P^N лиганда–(2-пиримидил)дифенилфосфина–проявляют широкий диапазон эмиссионных свойств, а также могут быть использованы для получения резонаторов для органических лазеров. Тем не менее, в контексте координационной химии Ag(I) большинство подобных лигандов остаются малоизученными.

В рамках данной работы был синтезирован ряд комплексных соединений серебра(I) с использованием (2-пиримидил)дифенилфосфина в качестве лиганда (Рис. 1), показано различие свойств координационных соединений в зависимости от природы растворителя и противоиона, а также в зависимости от условий кристаллизации. Продемонстрировано, что характерной особенностью данных соединений является наличие короткой связи Ag...Ag (2.9-3.5 Å), которая может оказывать влияние на эмиссионные свойства соединений. В ходе данной работы для характеристики полученных веществ были использованы методы РСА, а также РФА, ТГ, ИК.

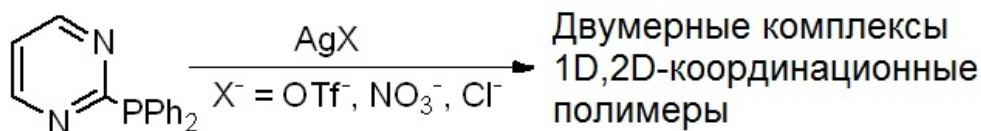


Рис. 1. Комплексные соединения серебра (I) с (2-пиримидил)дифенилфосфином

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-73-10086). Автор благодарит научного руководителя д.х.н. А. В. Артемьева.

[1] A. V. Artem'ev, I. Y. Bagryanskaya, E. P. Doronina, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, M. I. Rakhmanova, A. O. Suturina, *Dalton Transactions*, **2017**, 46(37), 12425.

[2] M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, *Chemistry - A European Journal*, **2014**, 20(22), 6578.

Осаждение частиц благородных металлов на поверхность диспергированных халькогенидов переходных металлов

М. Н. Иванова,^a Е. Д. Грайфер^a

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

В системах «переходный металл IV-VI групп периодической системы - халькоген» М-Q (М=Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re; Q=S, Se) могут реализовываться фазы различной стехиометрии, что в большинстве случаев достигается за счет изменения степени окисления атомов халькогена. Так, например, *простые сульфиды*, структуры которых обычно слоистые (MQ₂, Mo₂S₃), содержат серу только в минимальной степени окисления (S⁻²), в то время как в *полисульфидах*, часто имеющих квазиодномерное строение, присутствуют дисульфидные S-S мостики (S⁻¹). Полисульфиды характеризуются повышенной реакционной способностью в сравнении с простыми сульфидами, поскольку дисульфидные группы, входящие в их состав, могут выступать как в роли доноров, так и акцепторов электронной плотности. Такая особенность делает полисульфиды перспективными электродными материалами с увеличенной емкостью [1], катализаторами различных процессов, в том числе разложения воды. Кроме того, гибкое строение дисульфидной группы определяет высокую степень аморфизации некоторых полисульфидов. Так, например, MoS₃, CrS₃, Mo(W)S₅ и др. могут быть получены только в аморфном состоянии, в то время как многие другие полисульфиды (квазиодномерные NbS₃, NbSe₃, TiS₃, VS₄ и др.) существуют в кристаллическом состоянии.

В данной работе мы провели сравнительное исследование процессов осаждения наночастиц благородных металлов на поверхности как нормальных (MoS₂, Mo₂S₃), так и полисульфидов (VS₄, NbS₃, Mo(W)S₅, CrS₃). Показано, что на поверхности сульфидов обоих типов стабилизируются наночастицы благородных металлов – Au, Pt, Pd [2]. Однако, при осаждении наночастиц серебра проявились специфические свойства полисульфидов [3]: на их поверхности происходит окислительно-восстановительная реакция с наночастицами Ag и стабилизируется фаза сульфида серебра Ag₂S, в то время как нормальные сульфиды подобного поведения не проявляют. Наблюдаемое в данной работе явление открывает новый и очень простой путь к получению наночастиц Ag₂S на халькогенидном носителе и демонстрирует специфические окислительные свойства полисульфидных поверхностей. Полученные в данной работе наноконпозиты могут представлять интерес в качестве катализаторов и компонентов сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20006). Е. Д. выражает благодарность Президенту РФ за стипендию (СП-140.2018.1). М. Н. выражает благодарность Президенту РФ за стипендию (СП-3729.2019.1). Авторы благодарят научного руководителя д.х.н., проф. В. Е. Фёдорова.

[1] E. D. Grayfer, E. M. Pazhetnov, M. N. Kozlova, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 4805.

[2] M. N. Kozlova, P. A. Poltarak, S. B. Artemkina, M. R. Das, P. Sengupta, V. E. Fedorov, *Mater. Today: Proceedings*, **2017**, *4*, 11411.

[3] M. N. Kozlova, E. D. Grayfer, P. A. Poltarak, S. B. Artemkina, A. G. Cherkov, L. S. Kibis, A. I. Boronin, V. E. Fedorov, *Adv. Mater. Interfaces*, **2017**, *4(23)*, 1700999.

Исследование органозолой наночастиц серебра с неионными поверхностно-активными веществами

А. Н. Колодин,^a П. С. Поповецкий^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
kolodin.a.n@mail.ru

Наночастицы серебра представляют интерес в различных высокотехнологичных приложениях катализа, микроэлектроники и медицины. Особое внимание уделяется стабильным высококонцентрированным дисперсным системам свободных наночастиц Ag, поскольку такие системы, обладая большой площадью рабочей поверхности, демонстрируют наилучшие противобактерицидные и каталитические свойства по сравнению с Ag пленками и грубодисперсными порошками.

Перспективным направлением использования золой наночастиц Ag является их применение в качестве чернил для 2-3D печати микросхем, а также функциональных покрытий. Тем не менее, возможности использования таких систем в качестве наночернил существенно ограничены, поскольку многие ныне существующие подходы по созданию чернил из частиц Ag основаны на применении жестких стабилизаторов, в которых практически невозможно получить образцы с регулируемой дисперсностью.

Решением данной проблемы является использование в качестве нанореакторов обратных мицелл, размер которых меняется в процессе роста частиц. Применение ПАВ различной природы и их смесей дает дополнительные возможности в регулировании процессов роста наночастиц, а также позволяет влиять на стабильность конечных органозолой и значения поверхностного заряда и электрофоретической подвижности частиц.

В рамках данной работы с помощью микроэмульсионного способа получены органозоли наночастиц Ag с использованием ионного ПАВ – АОТ – и различных неионных ПАВ: Span 80, Tergitol NP-4 и Brij 30. В растворы ПАВ различной концентрации (0.1-1 М) вводили 1 об. % водных растворов AgNO₃ (1 М) и соответствующего восстановителя (1.5 М раствор аскорбиновой кислоты, 20 М раствор гидразина моногидрата).

Исследовано влияние природы ПАВ и концентрации стабилизатора на значения гидродинамического диаметра наночастиц Ag, интенсивности светорассеяния, коэффициента и длины волны поглощения частиц в полученных органозолях. На основе органозолой частиц Ag по технологии Doctor Blade получены шероховатые проводящие пленки с регулируемой смачивающей способностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-33-00064 мол_a).

Перспективные монокристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$: получение, фазовая диаграмма, характеристика функциональных свойств

К. Е. Коржнева,^{a,б} А. А. Голошумова,^{a,б} А. Ю. Тарасова,^{a,б} Л. И. Исаенко^{a,б}

^a НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^б ИГМ СО РАН, пр. Ак. Коптюга 3, Новосибирск 630090

lisa@igm.nsc.ru

Кристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ проявляют нелинейно-оптические свойства и могут рассматриваться как преобразователи лазерного излучения в коротковолновой области. В литературе описана методика получения $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ с помощью твердофазного синтеза, приведено несколько возможных вариантов фазовой диаграммы [1-3], однако исследования порошков методом дифференциального термического анализа (синхронный термоанализатор Netzsch STA 449C Jupiter) не подтверждают литературные данные. Поэтому существует необходимость в получении кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ оптического качества и определении области их устойчивой кристаллизации. Для этого было поставлено три серии экспериментов по росту кристаллов $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$. В качестве исходных компонентов использовали RbNO_3 (99.8%) и NaNO_3 (99.99%). Кристаллы выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера. Соотношение исходных нитратов в шихте составляло для I серии 68% – RbNO_3 и 32% NaNO_3 (в соответствии с данными [2]), для II и III серии содержание RbNO_3 составляло 66% и 75%, соответственно. Температура плавления равна 210°C, скорость охлаждения составляла 1°/сутки. Для полученных кристаллических слитков проводили рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker), используя линейный детектор VANTEC и Cu-K α излучение. Результаты показали, что кристаллические слитки, полученные в I серии, содержат примеси NaNO_3 в верхней части кристалла – до 36% масс., в нижней – до 68% масс. В результате II серии были получены кристаллы $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$, содержащие до 15% масс. примесей. При содержании RbNO_3 75% масс. получили прозрачные кристаллы, содержащие до 4% масс. примеси NaNO_3 по результатам РФА. В результате III серии экспериментов был получен прозрачный монокристалл высотой 6 см, содержащий до 4% масс. примеси NaNO_3 по результатам РФА.

Таким образом было показано, что соединение $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ плавится конгруэнтно при температуре 210°C и соотношении 75% RbNO_3 и 25% NaNO_3 . Это не совпадает с данными других исследователей [2], указывающих, что точка образования соединения отвечает составу 68% RbNO_3 и температуре плавления 180°C. Таким образом, были определены условия получения чистых крупных прозрачных монокристаллов состава $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-32-00359).

[1] G. Zou, C. Lin, H. G. Kim, H. Jo, K. M. Ok, *Crystals*, **2016**, 6, 42.

[2] N. K. Karoui, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2016**, 124, 1145.

[3] J. Sangster, *J. Phase Equilib.*, **2000**, 21, 241.

Выращивание сложных редкоземельных боратов с общей формулой $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

А. Б. Кузнецов,^а К. А. Кох,^{а,б} Н. Г. Кононова,^а В. С. Шевченко,^а А. Е. Кох,^а Е. В. Канева,^в
Б. Уралбеков,^г В. А. Светличный^д

^аИнститут Геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

^бНовосибирский государственный университет

^вИнститута геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

^гКазахский национальный университет им. аль-Фараби

^дТомский государственный университет

ku.artemy@gmail.com

В настоящее время большое количество исследований направленно на поиск перспективных лазерных матриц и люминесцентных материалов, где, несомненно, многообещающим классом соединений являются редкоземельные бораты с щелочными и/или с щелочноземельными металлами. Это связано с наличием у них особенных физических и химических свойств, таких как широкий диапазон прозрачности от ближнего ИК до УФ диапазона, устойчивость к физическому воздействию и химическая стабильность, а также способность формировать большое количество различных структур. Одним из ярких примеров могут служить соединения семейств $\text{RNa}_3(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) [1], $\text{R}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) [2], кристаллизующиеся в центросимметричной группе R-3, которые перспективны в качестве люминофоров, благодаря низкому концентрационному тушению атомов РЗЭ. Существование этих семейств боратов позволило надеяться на возможность получения новых более сложных боратов путем замены части катионов $\text{Na}^+ / \text{Ba}^{2+}$, а также за счет вариаций РЗЭ. При изучении систем $\text{R}_2\text{O}_3\text{--BaO--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}$) были впервые обнаружены новые сложные соединения РЗЭ $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ [3], имеющие щелочной и щелочноземельный катионы в своем составе. С дальнейшей заменой Na^+ / K^+ , $\text{Ba}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$ были открыты $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Yb}, \text{Y}$) [4], которые также перспективны для применения в качестве лазерных матриц и люминофоров.

В настоящей работе при исследовании систем $\text{R}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--K}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) были успешно синтезированы и выращены соединения $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Для соединения $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ была расшифрована структура по монокристалльным данным, что позволило уточнить структуры для $\text{KCaLa}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$ методом Ритвельда. Все полученные соединения изоструктурны $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ и кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой Pbc_a . Для $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ соединений установлены температуры инконгруэнтного плавления, изучены спектры ИК и КР, а также спектры поглощения и люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-32-20001, базового проекта ИГМ СО РАН и ГФ МОН РК IRN AP05130794.

[1] Y. Zhang, X. L. Chen, J. K. Liang, T. Xu, *J. Alloys Compounds.*, **2002**, 333, 72.

[2] K. K. Palkina, V. G. Kuznetsov, B. F. Dzhurinskii, L. G. Moruga, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1972**, 17, 341.

[3] Y. Seryotkin, V. Bakakin, A. Zokh, N. Kononova, T. Svetlyakova(Nabeeva), K. Kokh, T. Drebushchak, *Solid State Chem.*, **2010**, 183, 1200.

[4] A. E. Kokh, N. G. Kononova, V. S. Shevchenko, Yu. V. Seryotkin, A. K. Bolatov, Kh. A. Abdullin, B. M. Uralbekov, M. Burkitbayev, *J. Alloys and Compounds*, **2017**.

Исследование энергетического профиля механической денатурации двойной спирали ДНК методом атомно-силовой спектроскопии

Н. Н. Курусь,^а Ф. Н. Дульцев,^{а,б} А. А. Ломзов,^{б,в} Г. Ю. Шевелёв,^{б,в} Д. В. Пышный^в

^аФГБУН ИФП СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

^бНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2

^вФГБУН ИХБФМ СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8
kurus@isp.nsc.ru

ДНК является ключевой биологической молекулой, выполняющей роль хранения и передачи генетической информации. Ряд процессов, происходящих в организме с её участием, сопровождаются образованием и распадом двойной спирали. Изучение внутренних механизмов протекания этих реакций до сих пор остается актуальной фундаментальной задачей, решение которой может привести к усовершенствованию методов молекулярной биологии, в том числе секвенирования нуклеотидных последовательностей. Важным этапом в изучении механизмов денатурации ДНК является исследование кинетических и термодинамических параметров данного процесса.

Метод атомно-силовой спектроскопии обладает высокой чувствительностью в широком динамическом диапазоне. Изучение зависимости силы разрыва дуплекса ДНК от скорости нагружения позволяет экспериментально определить количество и положения потенциальных барьеров вдоль координаты реакции, а также кинетические и термодинамические параметры энергетического профиля диссоциации ДНК/ДНК-комплекса.

Данная работа посвящена исследованию параметров энергетических профилей механической денатурации в сдвиговом режиме модельных ДНК/ДНК-комплексов длиной 20 пар оснований, содержащих АТ- и GC-богатые концы длиной 5 пар оснований. Комплекс ON1/ON2 сформирован олигонуклеотидами ДНК с полностью комплементарными последовательностями, а комплексы ON1/ON3 и ON1/ON4 содержат однонуклеотидное несоответствие в GC- и АТ-богатом концах, соответственно. Полученные зависимости силы разрыва от скорости нагружения указывают на присутствие двух барьеров на пути денатурации комплексов в сдвиговом режиме. Мы полагаем, что первый из них связан с растяжением двойной спирали ДНК, а второй - с разрывом водородных связей между цепями.

Установлено, что присутствие мисматча в одном из концов нуклеотидной последовательности не отражается на положениях барьеров вдоль координаты реакции и на кинетике преодоления первого барьера, связанного с растяжением двойной спирали. Внедрение мисматча в термодинамически более стабильный GC-богатый конец последовательности (комплекс ON1/ON3) на порядок увеличивает константу скорости диссоциации молекулы ДНК, связанную с преодолением второго барьера, а также уменьшает время жизни комплекса, что не наблюдается при наличии несоответствия в АТ-богатом конце последовательности.

Исследование температурной зависимости равновесного времени жизни позволит определить высоты потенциальных барьеров на пути механической денатурации модельных ДНК/ДНК-комплексов в сдвиговом режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-34-00320.

Координационные соединения рутения как потенциальные противораковые агенты: синтез, характеристика и цитотоксическая активность

Е. В. Лидер,^{a,б} Ю. А. Еремина,^{a,б,в} Т. С. Сухих^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИИМББ ФИЦ ФТМ, ул. Тимакова 2/12, Новосибирск, 630060

lidalider@ngs.ru

Синтез новых комплексов нитрозорутения необходим для расширения списка соединений-кандидатов для создания противоопухолевых препаратов. В настоящее время исследователями ведется активное изучение соединений рутения, комплексы с координированным ДМСО и гетероциклическими азотсодержащими лигандами (имидазолом и индазолом) уже прошли первую фазу клинических испытаний. Фундаментальной научной задачей является создание новых типов комплексов металлов, в частности, рутения, которые могли бы представлять интерес для разработки новых противоопухолевых средств.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию цитотоксической активности комплексов нитрозорутения с различными азотсодержащими лигандами. Осуществлен синтез серии комплексов нитрозорутения с производными пиридина, исследованы их структуры, термическая устойчивость, а также другие химические и физико-химические свойства, проведены исследования цитотоксической активности полученных комплексов рутения с пиридином и пиколинами на клеточных линиях человека: Нер2 (клетки рака гортани), Нек-293 (эмбриональные клетки почек человека) и MCF-7 (клетки аденокарциномы молочной железы).

В результате исследований *in vitro* показано, что *cis*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)], *trans*-[Ru(NO)Py₄(OH)]Cl₂·H₂O и *trans*-[Ru(NO)Py₄Cl]Cl₂·H₂O проявляют токсичность только при высоких концентрациях (IC₅₀ > 75 мкМ) на клетках рака гортани человека (Нер2) [1]. В тоже время *oc*-[Ru(NO)Py₂Cl₃], *гран*-[Ru(NO)Py₂Cl₃] и *trans*-[Ru(NO)Py₂Cl₂(OH)] обладают умеренной токсичностью, а максимальную активность против клеток Нер2 показал комплекс *oc*-[Ru(NO)(γ-Pic)₂Cl₃]. Значение IC₅₀ для него составляет 3,0 ± 0,1 мкМ, что превышает параметр IC₅₀ для цисплатина в 3 раза (9,2 ± 0,5 мкМ). Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимное расположение пиридинов/пиколинов и хлорид-ионов в первой координационной сфере имеет важное значение для проявления цитотоксических свойств. Наибольшая цитотоксичность в отношении клеток Нер-2 наблюдается для комплексов, имеющих как минимум два хлоридных лиганда, которые расположены в транс-положении к пиридиновым лигандам. Важное значение имеет гидрофильность соединений, которая снижается при переходе от анионных к нейтральным комплексам, а также от пиридиновых к метилпиридиновым производным; по мере увеличения гидрофильности ослабевает цитотоксическое действие комплексов рутения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 18-43-543034 р_мол_а.

[1] A. N. Makhinya, J. A. Eremina, T. S. Sukhikh, I. A. Baidina, M. A. Il'in, L. S. Klyushova, E. V. Lider, *ChemistrySelect*, **2019**, 4, 5866.

Композиты фторированных однослойных углеродных нанотрубок и сопряженных полимеров – перспективные материалы для органической фотовольтаики

Д. А. Невоструев,^{а,б} Е. В. Лобяк^в, О. А. Гурова^в, Л. В. Кулик^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

godan1993@inbox.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) – перспективные материалы для органической фотовольтаики. Они могут быть использованы как заменитель фуллерена в качестве акцептора электронов в композите с сопряженными полимерами. Такие композиты могут выполнять роль активной среды в органических фотовольтаических ячейках [1]. Однако, для достижения приемлемой эффективности таких ячеек необходимо использовать исключительно полупроводниковые ОУНТ и избавиться от металлических УНТ в композите. Разделение полупроводниковых и металлических ОУНТ является сложным и затратным процессом. В данной работе используется другой подход — перевод металлических нанотрубок в исходной смеси в полупроводниковые путем фторирования [2].

Исследована зависимость свойств фторированных нанотрубок от содержания фтора в структуре ОУНТ. Степень фторирования варьировалась путём изменения концентрации фторирующего агента BrF_3 . В спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) фторированных нанотрубок обнаружены пики, соответствующие ковалентной связи углерода и фтора. Кроме того, замечено ослабление характерных линий металлических нанотрубок в оптическом спектре (сингулярностей Ван Хова) при их фторировании. Обнаружено также, что электрическое сопротивление пленок нанотрубок увеличивается при увеличении степени фторирования.

В спектрах светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) композитов фторированных нанотрубок и сопряженного полимера поли-3-(гексилтиофена) (РЗНТ) проявляются линии, соответствующие катион-радикалу РЗНТ и электрону, локализованному на нанотрубке. Это указывает на эффективный светоиндуцированный перенос электрона в таких композитах, что является одним из необходимых условий их успешного использования в качестве активной среды фотовольтаической ячейки. Примечательно, что для аналогичных композитов с исходными (нефторированными) нанотрубками сигнал светоиндуцированного ЭПР намного слабее. Таким образом, фторирование нанотрубок способствует разделению зарядов под действием света в композитах РЗНТ и нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-29-19089 мк).

[1] T. Salim, H.-W. Lee, L. H. Wong, J. H. Oh, Z. Bao, Y. M. Lam, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 25, 51.

[2] Yu. V. Fedoseeva, A. V. Okotrub, I. P. Asanov, D. V. Pinakov, G. N. Chekhova, V. A. Tur, P. E. Plyusnin, D. V. Vyalikh, L. G. Bulusheva, *Phys. Status Solidi B*, **2014**, 251, 2530.

Использование химически функционализированного кварцевого резонатора в исследовании термодинамических параметров денатурации молекулы ДНК

Н. Н. Курусъ,^а Д. В. Некрасов,^б Ф. Н. Дульцев,^{а,б} А. А. Ломзов,^{б,в} Г. Ю. Шевелёв,^{б,в}
Д. В. Пышный^в

^аФГБУН ИФП СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

^бНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2

^вФГБУН ИХБФМ СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8
denekra@yandex.ru

Метод сканирования явлений отрыва (REVS) на основе кварцевого резонатора является одной из наиболее перспективных методик силовой спектроскопии. Основным преимуществом по сравнению с альтернативными подходами является получение за одно измерение результата, усредненного по ансамблю частиц. Кроме того, отсутствует ограничение степени свободы, как в случае АСС, где молекула зафиксирована на кантилере.

В данной работе метод REVS применен в исследовании параметров энергетического профиля механической денатурации дуплексов ДНК длиной 20 пар оснований, содержащих АТ- и GC- богатые концы длиной 5 пар оснований, в режиме с последовательным разделением нуклеотидов.

В основе метода лежит явление возникновения сдвиговых колебаний поверхности кварцевого кристалла при приложении к нему гармонического напряжения. Поверхность одного из золотых электродов предварительно химически модифицировали, формируя высокоупорядоченный монослой 11-мерктоптоундекановой кислоты, а затем ковалентно иммобилизовали массив олигонуклеотидов ДНК, несущих аминокислотную группу. При внесении на поверхность раствора, содержащего комплементарные олигонуклеотиды, происходит гибридизация и формируется массив ДНК/ДНК-комплексов. Воздействие на резонатор напряжения с увеличивающейся амплитудой приводит к росту амплитуды колебаний кварцевого кристалла. При определенной величине управляющего напряжения происходит разрыв водородных связей между цепями ДНК, что регистрируется в виде характерного сигнала, снимаемого на третьей гармонике колебаний резонатора. Амплитуда данного сигнала позволяет оценить количество денатурировавших дуплексов, а амплитуда управляющего напряжения— силу их разрыва.

Варьируя скорость нарастания амплитуды колебаний кварцевого кристалла, мы получили зависимость силы разрыва модельных ДНК/ДНК-комплексов, сформированных полностью комплементарными (ON1/ON2) и частично некомплементарными (ON1/ON3 и ON1/ON4) модельными олигонуклеотидами, от времени сканирования t . Аппроксимация полученных зависимостей моделью Белла-Эванса позволила оценить такие параметры энергетических профилей механической денатурации дуплексов, как положения барьеров вдоль координаты реакции, константы скорости диссоциации и равновесные времена жизни.

Результаты указывают на более существенное изменение расстояния между связанным и несвязанным состояниями комплекса при внедрении мисматча в GC- богатый конец нуклеотидной последовательности, нежели в АТ- богатый конец. При этом наличие мисматча в термодинамически более стабильном GC- богатом конце приводит к увеличению константы скорости диссоциации комплекса на порядок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-34-00320.

Тонкие пленки $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$: атомно-слоевое осаждение и характеристика

Д. Е. Петухова,^{a,б} М. С. Лебедев^б

^aНГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090

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

depetukhova@gmail.com

Атомно-слоевое осаждение (АСО) – метод получения тонкопленочных покрытий, в основе которого лежит последовательное проведение поверхностных самоограничивающихся реакций, приводящих к образованию субмонослоев твердой фазы. Осаждение пленок многокомпонентных оксидов имеет свои особенности по сравнению с простыми оксидами, и развитие соответствующих методик является одним из важных современных научных трендов в АСО [1]. Целью данной работы является разработка методики АСО плёнок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ и исследование закономерностей их роста, состава, структуры и оптических свойств от условий получения.

Синтезированы серии плёнок на кремниевых подложках с использованием паров трис(метилциклопентадиенила) скандия (III) $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$, тетрахлорида титана (IV) TiCl_4 и воды H_2O в качестве реагентов на установке PICOSUN R-200 Advanced. Состав плёнок задавался варьированием соотношения циклов $\text{Sc}(\text{MeCp})_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$. Выбраны соотношения 1:0, 7:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:7, 0:1. Суммарное количество циклов было задано равным 1000. Полученные образцы исследовались комплексом методов.

Согласно данным РФЭС, с увеличением доли циклов $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ концентрация титана в плёнках возрастает. Обнаружено значительное снижение прироста за цикл для двухкомпонентных плёнок, что обусловлено сильным влиянием типа поверхности на хемосорбцию реагентов.

Образец 1:3 имеет аморфную структуру. В остальных образцах присутствует кристаллическая фаза. Положение дифракционных пиков зависит от состава (Рис.1-а). Сдвиг РФЭ-спектров $\text{Sc}2p_{3/2}$ в сторону большей энергии связи с увеличением концентрации титана в плёнках свидетельствует о том, что структура пленок соответствует твердому раствору во всем исследуемом диапазоне концентрации Ti.

Оптические свойства пленок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ также зависят от состава. Показатель преломления $n(E)$ (Рис.1-б) и коэффициент поглощения $k(E)$ повышаются с увеличением концентрации Ti.

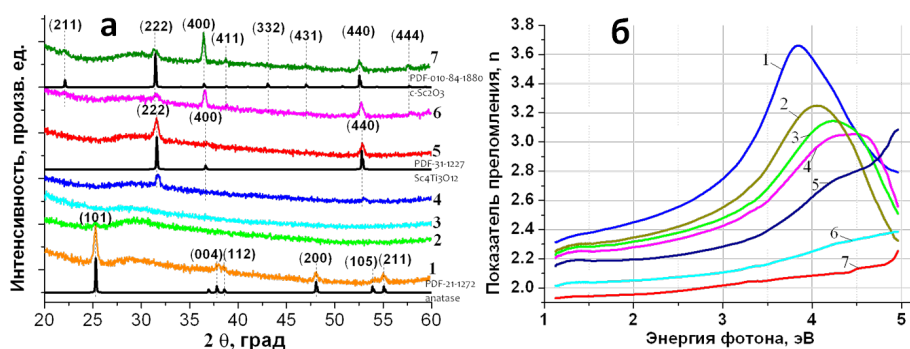


Рис 1. Некоторые результаты характеристики пленок $\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$, полученных с различным соотношением циклов $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$: 1 – 0:1, 2 – 1:7, 3 – 1:3, 4 – 1:1, 5 – 3:1, 6 – 7:1, 7 – 1:0. Дифрактограммы образцов (а), дисперсии показателя преломления (б)

Работа выполняется в рамках государственного задания.

[1] A. J. M. Mackus, J. R. Schneider, C. MacIsaac, J. G. Baker, S. F. Bent, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 1142.

Измерение и контроль аперттуры окон ZIF-8 для эффективного разделения ксилолов

Д. М. Полухов,^{a,b} А. С. Порываев,^{a,b} С. А. Громилов,^a М. В. Федин^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

daniil@tomo.nsc.ru

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) являются перспективными наноматериалами для разделения веществ с близкими свойствами за счет существования большого структурного и функционального разнообразия этого класса соединений. Такое разнообразие обусловлено возможностью вариации металлов и линкеров. Одним из наиболее стабильных и коммерчески доступных МОКП является ZIF-8. Его свободный объем представляет собой большие полости, соединенные маленькими окнами.

Нашей группой ранее была разработана методика включения нитроксильного радикала (TEMPO) в полость каркаса ZIF-8 с образованием TEMPO@ZIF-8. Структура полученного объекта была подтверждена методами Электронного Парамагнитного резонанса и порошковой рентгеновской дифракцией.

Было показано, что TEMPO@ZIF-8 можно использовать как универсальный объект для *in situ* исследования кинетики диффузии гостевых молекул в полости каркаса. Следует отметить, что данный подход позволил исследовать эффект температурного открытия окон ZIF-8 в интервале температур от 25°C до 90°C, при исследовании диффузии различных веществ. Такой эффект позволяет управлять аперттурой окон меняя их проницаемость. Была обнаружена существенная разница в скоростях диффузии изомеров ксилола, несмотря на схожесть физико-химических параметров. А также мы продемонстрировали возможность применения эффекта температурного раскрытия окон для высокоселективного разделения изомеров ксилолов за счет различия их критического диаметра.

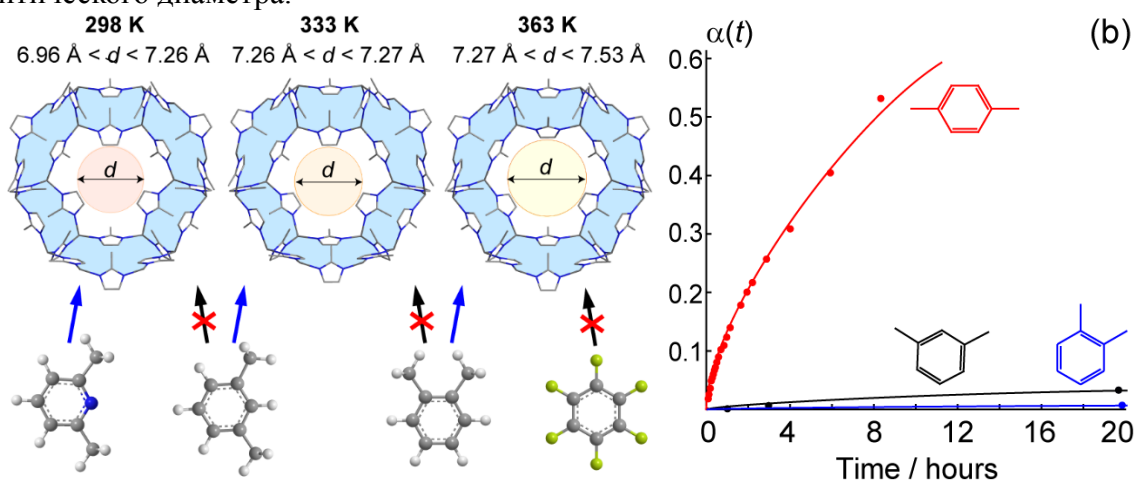


Рис. 1. Слева – схематичное изображение, показывающее подход, применяемый для определения размеров окон каркаса ZIF-8. Справа – кинетика диффузии орто-, мета-, пара-ксилолов в ZIF-8, определенная методом ЭПР спектроскопии спиновых зондов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543030.

Изучение самоорганизации молекул растворителя в полостях ZIF-8 методами ЭПР спектроскопии

А. С. Порываев,^{a,b} Д. М. Полухов,^{a,b} S. Jacoutot,^c S. Marque,^c М. В. Федин^{a,b}

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^cAix Marseille University, Escadrille Normandie-Niemen av. 20, 13397

poruyvaev@tomo.nsc.ru

Металлоорганические каркасы (МОК) представляют собой пористые кристаллические материалы, состоящие из ионов металлов или кластеров соединенных органическими линкерами. МОК привлекает значительный интерес научного сообщества, что подтверждается большим числом публикаций. Популярность данного класса соединений обусловлена возможностью тонкой настройки структуры и функций МОК, что делает их идеальной платформой для решения задач в области хранения и разделения газов и газовых смесей, катализа и доставки лекарственных препаратов.

Ранее в нашей лаборатории был разработан подход для включения нитроксильного радикала в полость ZIF-8. Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) была подтверждена внутривещная локализация радикалов в структуре МОК. Было показано, что данный подход является универсальным для включения радикалов различной природы в полости каркаса. Поэтому данный подход был применен для включения в полость ZIF-8 – β -фосфорилированных нитроксильных радикалов (Рис.1), которые являются крайне чувствительными к полярности среды. Исследование методами ЭПР спектроскопии системы: β -фосфорилированный нитроксильный радикал @ ZIF-8, позволило получить экспериментальные данные о полярности полостей каркаса. Более того, был обнаружен эффект самоорганизации молекул растворителя в полостях каркаса в образцах, пропитанных различными спиртами. Данное наблюдение играет важную роль для понимания механизмов химических реакций реализующихся в порах МОК.

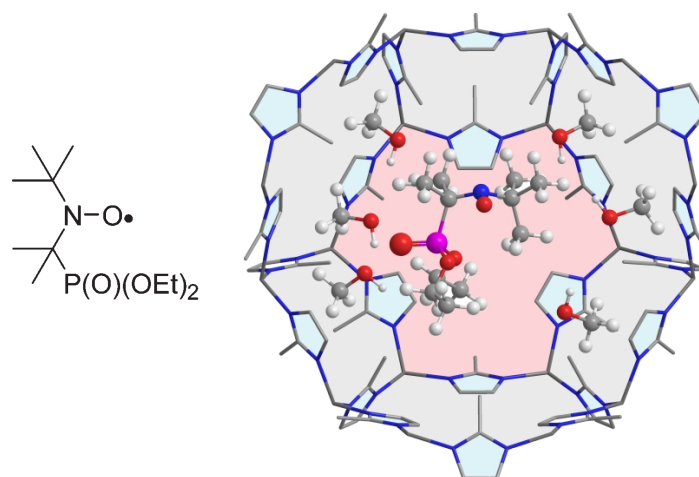


Рис. 1. Слева – β -фосфорилированный нитроксильный радикал, использованный в качестве спинового зонда. Справа – β -фосфорилированный нитроксильный радикал@ZIF-8 в присутствии молекул метанола

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543030.

Летучие комплексы магния с объёмными бета-дикетонами: синтез, строение, термические свойства

Э. А. Рихтер,^{a,b} Е. С. Викулова,^a Д. А. Пирязев,^a И. В. Мирзаева,^a А. С. Макаренко^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

domini.canibus@gmail.com

β -Дикетонаты металлов $[M(R'C(O)CHC(O)R'')]_n$ представляют один из основных классов прекурсоров для получения тонких плёнок методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD), ввиду их высокой летучести и стабильности, обусловленной хелатным эффектом. В случае магния, использование β -дикетонов для построения летучих комплексов молекулярного строения осложнено по причине несоответствия координационных возможностей металла (предпочтительное КЧ = 6) и зарядовой стехиометрии комплекса (лиганды предоставляют 4 донорных атома), что проявляется в их олигомеризации. Олигомерные соединения обладают меньшей летучестью, осложняется контроль состава газовой фазы в реакторе при МОСVD экспериментах. Настоящая работа реализует две стратегии борьбы с олигомеризацией – введение объёмного заместителя в β -дикетон ($R' = R'' = 'Bu(thd)$; $R' = C(Me)_2OMe$, $R'' = 'Bu(zis)$) и разнолигандное комплексообразование с различными диаминами.

При реализации первой стратегии, методом РСА установлено, что оба комплекса имеют димерное несимметричное строение: атомы магния имеют КЧ 5 и 6. Хотя геометрия координационного узла в димерах подобна, их строение различается: для комплекса с *zis* обнаружена координация одного атома кислорода из метокси-группы. На примере *zis* показана возможность сохранения димерного строения при дополнении до КЧ 6 путём координации одной молекулы воды. При структурном исследовании $[Mg_2(thd)_4]$ обнаружена новая полиморфная модификация.

В рамках реализации стратегии разнолигандного комплексообразования получен ряд комплексов вида $[MgQ(thd)_2]$, где в качестве нейтрального лиганда Q использовали производные этилендиамина, пропилендиамина, ароматические амины. Синтезировано 8 комплексов, из них 4 - впервые, для 6 соединений строение впервые установлено методом РСА. Термические свойства всех соединений исследованы с помощью МС, ТГА, ДСК; для ряда комплексов методами тензиметрии измерены $p(T)$ зависимости давления насыщенного пара, определены энтальпия и энтропия процессов парообразования. Показано, что комплексы с производными пропилендиамина менее устойчивы, чем остальные, в связи с увеличением хелатного угла $NMgN$ и длины связи MgN . Комплексы с ароматическими аминами имеют более высокие температуры плавления вследствие стеккинг-взаимодействий в кристаллической решетке; при этом тензиметрия показала стабильное парообразование из твердой фазы. Способность к замещению воды в $[Mg(H_2O)_2(thd)_2]$ на производные этилендиамина увеличивается от менее замещенных к более. Кривые потери массы для данного ряда близки, однако введение амина с несимметрично замещенными атомами азота заметно уменьшает температуру плавления, а полностью замещенного диамина – увеличивает.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01105_a.

Стеклогерметики на основе алюмосиликатных систем для протонно-керамических топливных элементов

Н. С. Саётова,^а А. А. Расковалов,^а Д. А. Крайнова,^а А. В. Кузьмин^{а,б}

^аИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая 20, Екатеринбург 620137

^бУрФУ, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002

n.saetova@yandex.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются как перспективные источники электроэнергии, способные заменить малоэффективные тепловые электростанции, благодаря высокому КПД топливных элементов, их экологической безопасности и низкому уровню шума. Несмотря на перечисленные преимущества, ТОТЭ, в которых в качестве электролита выступает керамика YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия), обладают существенным недостатком – рабочие температуры таких систем достаточно высоки (900–1000°C), что связано с низкой проводимостью используемого кислород-проводящего электролита. Поэтому в настоящее время ведётся разработка протон-проводящих электролитных материалов, что позволит значительно снизить рабочую температуру ТОТЭ до 500–700°C.

Большинство представленных в открытых источниках работ направлено на получение электролитных и электродных материалов для протон-проводящих ТОТЭ. В то же время, довольно мало внимания уделяется проблеме коммутации таких топливных элементов: разработке стеклокерамических герметиков, обладающих соответствующими коэффициентами термического расширения и высокой химической стабильностью в контакте с материалами ПКТЭ. Данная работа направлена на создание алюмосиликатных стеклогерметиков для ПКТЭ и оценку их термической и химической совместимости с электролитными материалами.

В ходе работы стёкла в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--ZrO}_2\text{--SrO--R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Y, La, Nd, Sm}$) были получены методом высокотемпературной варки; аттестация стёкол проводилась методами рентгенофазового анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Термическое поведение стёкол было исследовано с помощью дилатометрии. Установлено, что значения термических коэффициентов линейного расширения равны $\sim 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и практически не зависят от типа вводимого редкоземельного оксида. Для прогнозирования взаимодействия разработанных стеклогерметиков с протон-проводящим электролитным материалом было применено термодинамическое моделирование.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации в 2019-2021 годах для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-1942.2019.1).

Влияние катионного замещения на функциональные характеристики кристаллических материалов для фотоники

Л. И. Исаенко,^{a,b} А. Ю. Тарасова,^{a,b} А. А. Голошумова,^{a,b} К. Е. Коржнева,^{a,b}
А. Ф. Курусъ^{a,b}

^a НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^b ИГМ СО РАН, пр. Ак. Коптюга 3, Новосибирск 630090
aleksandra_tarasova@mail.ru

Необходимость в эффективных лазерных кристаллах обусловлена постоянно возрастающими потребностями науки и промышленности, о чем свидетельствует стабильный рост количества научных публикаций в высоко индексируемых журналах.

Задача данного исследования заключалась в кристаллохимическом прогнозе, моделировании, получении и исследовании новых соединений с целью разработки лазерных кристаллов двух групп: 1) галогенидов для среднего ИК-диапазона (до 10 мкм); 2) двойных нитратов $Rb_2Na(NO_3)_3$, которые проявляют нелинейно-оптические свойства и могут рассматриваться как преобразователи лазерного излучения в коротковолновой области.

Для получения кристаллов галогенидов исследовали систему $BaCl_2 - PbCl_2$, которая содержит тяжелые атомы бария и свинца, что в итоге позволит обеспечить низкую энергию фононов. Соединения двойных галогенидов получали твердофазным синтезом и расплавными методами (выращивание кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера из бинарных хлоридов). С помощью рентгенофазового анализа образцов, полученных разными методиками, были определены условия получения в системе бинарного соединения состава $BaPbCl_4$. Кристаллы имеют ромбическую симметрию, пространственная группа $R\bar{3}m$, со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=7.765(5) \text{ \AA}$, $b=9.246(4) \text{ \AA}$, $c=4.658(6) \text{ \AA}$.

Для кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$ были исследованы изменения структурных мотивов $NaNO_3$ и $RbNO_3$ при образовании смешанного нецентросимметричного соединения. Монокристалл $Rb_2Na(NO_3)_3$, выращенный методом Бриджмена-Стокбаргера, относится к ромбической сингонии $R\bar{3}m$, $a=5.327(5) \text{ \AA}$, $b=9.079(4) \text{ \AA}$, $c=9.718(6) \text{ \AA}$, $V=470.00(57) \text{ \AA}^3$. Структура представляет собой каркас из координационных полиэдров Na^+ и Rb^+ , где присутствуют три вида равнобедренных NO_3 треугольников. В структуре $RbNO_3$ наблюдается три вида искаженных NO_3 групп, в $NaNO_3$ - один равносторонний треугольник. Объем элементарной ячейки $Rb_2Na(NO_3)_3$ занимает промежуточное положение между объемами ячеек простых нитратов рубидия и натрия. КЧ (Rb)=11 и одинаково для $Rb_2Na(NO_3)_3$ и $RbNO_3$, КЧ(Na) изменяется от 6 в $NaNO_3$ натрия до 8 в сложном соединении. Большое искажение структурных мотивов обуславливает наличие нелинейно-оптических свойств кристаллов $Rb_2Na(NO_3)_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-32-00359 и 19-42-540012).

Этилендиамин-бис-(ацетилацетонато)палладий(II) и биметаллические комплексы на его основе

А. А. Тетерина,^{a,b} А. В. Сартакова,^{a,b} Е. С. Викулова,^a А. С. Сухих,^{a,b} Н. С. Николаева^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

yagory@list.ru

Комплексы Pd(II) с алифатическими тетрадентатными основаниями Шиффа перспективны в качестве прекурсоров для получения Pd-содержащих систем методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), а также как строительные блоки для создания потенциально летучих биметаллических соединений. Подробные исследования координационных соединений палладия этого класса начаты недавно: изучены комплексы с тетрадентатными кетоиминами, содержащими пропилен-дииминный мостик [1]. В продолжение работы, настоящий доклад посвящен комплексу палладия с первым членом данного гомологического ряда: этилендиамин-бис-(ацетилацетонато)палладию (II), [Pd(acacen)]. Хотя это соединение описано в 1925 году [2], сведения о его строении и термических свойствах не представлены.

Разработана эффективная методика синтеза [Pd(acacen)], основанная на реакции [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] с Na₂(acacen). Соединение охарактеризовано с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Методом РСА установлено строение двух полиморфов (рисунок 1, пр. гр. *Pna2₁* (1) и *P2₁/c* (2)), а также сольвата [Pd(acacen)]·0,5C₆H₆. При сублимации при температурах > 200°C количественно формируется полиморф 1. Показано, что [Pd(acacen)] характеризуется более высокой температурой плавления, меньшей летучестью и термической стабильностью при испарении по сравнению с аналогами с пропилен-дииминным мостиком [1].

На примере взаимодействия с гексафторацетилацетонатами Cu(II), Co(II), Ni(II) в толуоле/метаноле продемонстрирована возможность использования изучаемого комплекса для синтеза биметаллических соединений. При этом [Pd(acacen)] способен к реакции не только с безводными M(hfac)₂, но и к замещению аква-лигандов в их координационной сфере. Строение [Pd(acacen)M(hfac)₂] установлено методом РСА (рисунок 1, наиболее пространственно искаженным является комплекс Cu(II)), их термические свойства изучены с помощью термогравиметрического анализа.

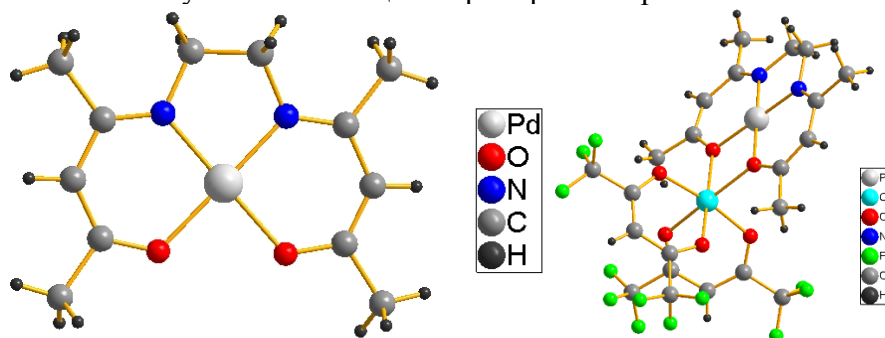


Рис. 1. Строение молекул [Pd(acacen)] и [Pd(acacen)Co(hfac)₂]

Исследование комплекса [Pd(acacen)] выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20128_мол_а_вед).

[1] E. S. Vikulova, S. A. Cherkasov, N. S. Nikolaeva, A. I. Smolentsev, S. V. Sysoev, N. B. Morozova. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, 135, 2573.

[2] G. T. Morgan, J. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 127, 2030.

Исследование наночастиц воздуха рабочей зоны методами СЭМ и ПЭМ

М. О. Фирсов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

firsovmaxim96@gmail.com

На промышленных предприятиях при выполнении сварочных работ в зону дыхания работников могут попадать токсичные газы, органические летучие вещества, а также аэрозоли, содержащие в составе твердой фазы соединения различных металлов и неметаллов. Воздействие на организм выделяющихся вредных веществ, в том числе нано- и микро-частиц, может явиться причиной острых и хронических заболеваний и отравлений. Целью настоящей работы является изучение и характеристика частиц воздуха рабочей зоны в цехах новосибирских предприятий с использованием комплекса физико-химических методов, включающих АЭС ИСП, ПЭМ и др.

Для физико-химического исследования были отобраны порции воздуха в кузнечном цеху № 20 Новосибирского авиационного завода им. В. П. Чкалова в зоне проведения различных работ (домна, шлифовка, песко-струйный участок). Улавливание твердых аэрозолей проводили водными растворами.

Элементный состав определяли методом АЭС ИСП с использованием спектрометра высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific). Предварительно подготовленные взвеси твердых частиц вводили в плазму в виде аэрозолей с помощью пневматического распылителя SeaSpray. Анализ проводили при аксиальном обзоре плазмы в оптимально-компромиссных условиях, рекомендованных производителем.

Электронно-микроскопические исследования образцов были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS и сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA 15. Каплю суспензии испаряли на углеродных подложках, закрепленных на медных сетках-объектодержателях. Для СЭМ растворы проб упаривали, затем с помощью пипетки переносили на кремниевую пластину и упаривали досуха.

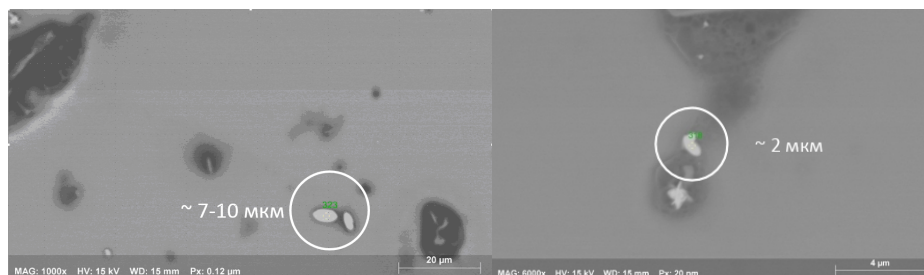


Рис. 1,2. Изображения твердых частиц, точка отбора – домна

В результате исследований было установлено, что в зависимости от точки отбора и в соответствии с выполняемыми работами изменяется состав твердых аэрозолей воздуха рабочей зоны. Размер частиц изменяется от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^1$ мкм. На рисунке представлены характерные частицы для точки отбора домна. Основные компоненты зарегистрированных частиц Ba, S, Pb Fe, Cr, при этом Ca, Na, K, Mg находятся на примесном уровне концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-04-00836А). Автор благодарит научного руководителя с.н.с., к.х.н. А. Р. Цыганкову.

Взаимодействие Ag^+ с полиядерными оксокомплексами и кластерами молибдена

А. В. Чупина

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.chupina@g.nsu.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) могут быть описаны как полиядерные металл-оксидные анионы, построенные на основе металлов V и VI групп в их высших степенях окисления. Полиоксометаллаты являются предметом большого числа исследований в силу своих интересных свойств (стабильность, легкость модификации, редокс активность и т.д.), которые приводят к их применению во многих областях, включая катализ, магнетизм, электрохимию, фотохимию и др. Более того, они могут быть рассмотрены как неорганические полидентатные кислород-донорные лиганды, которые способны координировать атомы различных гетерометаллов. Особого внимания среди комплексов такого типа заслуживают комплексы ПОМ, содержащие серебро. Ионы серебра способны формировать различные полиядерные соединения на основе неорганических темплатов, которыми могут выступать и кластеры переходных металлов.

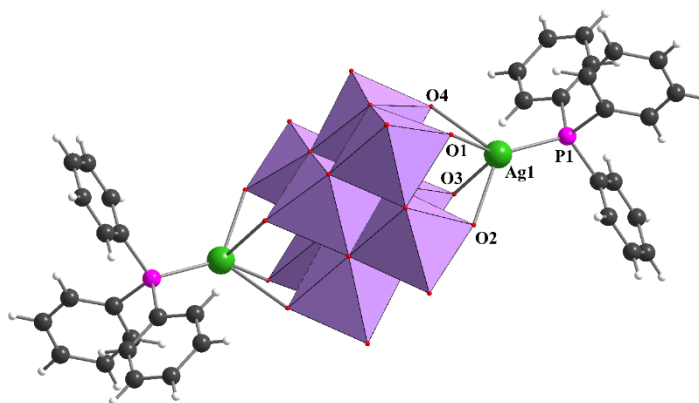


Рис. 1. Структура аниона $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}(\text{Ag}(\text{PPh}_3))_2]^{2-}$

В настоящей работе были получены новые материалы на основе сочетаний «серебро-ПОМ», «серебро-кластер». В случае взаимодействия $(\text{NBu}_4)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ с двумя эквивалентами AgNO_3 и двумя эквивалентами различных органических лигандов ($\text{P}(\text{Ph})_2\text{Py}$, XPh_3 , и др.) были получены комплексы, содержащие анион $[(\text{LAg})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{2-}$ (рис. 1), которые были охарактеризованы РСА, ЭА, ИК, изучены их люминесцентные свойства. В результате реакции $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ с двумя эквивалентами AgNO_3 и двумя эквивалентами $\text{P}(\text{Ph})_2\text{Py}$ в ДМФА получена комплексная соль $[(\text{P}(\text{Ph})_2\text{PyAg}(\text{DMF}))_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$. Аналогично была синтезирована серия комплексов с различными производными пиридина.

В результате взаимодействия иодид-нитратного кластера молибдена $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{NO}_3)_6]$ с шестью эквивалентами ${}^t\text{BuSAg}$ и двумя эквивалентами AgNO_3 получен комплекс на основе полиядерного серебросодержащего аниона и кластерного катиона. В настоящее время изучаются его химические и фотофизические свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20067.

Люминофоры на основе $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, допированного Nd^{3+} и Pr^{3+}

Е. А. Симонова, В. А. Светличный, А. Б. Кузнецов, Н. Г. Кононова, В. С. Шевченко,
А. Е. Кох

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

simonovakatherine1986@gmail.com

В настоящее время большое количество работ посвящено материалам, используемым в качестве экологически чистых источников света и люминофоров, а также нелинейно-оптическим материалам. Одним из перспективных классов таких материалов являются бораты и фторидобораты, которые имеют высокую химическую стабильность, термическую и радиационную стойкость, широкую область прозрачности, высокий порог лазерного разрушения. Согласно данным [1] кристаллы $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, в зависимости от состава расплава, могут иметь дихроизм или быть абсолютно прозрачными в видимом диапазоне света.

Кристаллы $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ допированные Nd^{3+} и Pr^{3+} были выращены из высокотемпературных раствор-расплавов методом TSSG. С помощью метода монокристаллической рентгеновской дифракции было уточнено расположение атомов для дозированных кристаллов в centrosymmetric tetragonal elementary cell $I4/mcm$. Образцы $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ допированные Nd^{3+} и Pr^{3+} имеют сильные полосы излучения, связанные с известными переходами электронов Pr^{3+} ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ на 630 нм, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^2\text{F}_2$ на 670 нм) и Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ на 875 нм, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ на 1054 нм) (рис. 1).

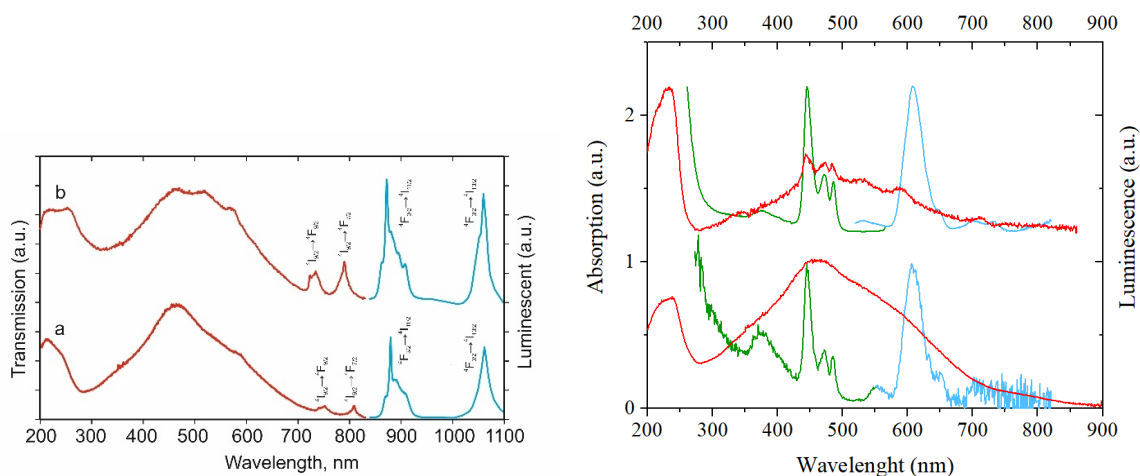


Рис. 1. Спектры поглощения (красная линия) и люминесценции (синяя линия) и возбуждения люминесценции (зеленая линия) для образцов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, допированных Nd^{3+} (слева) и Pr^{3+} (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-32-20001 и 18-48-543012).

[1] A. Kokh, E. Simonova, A. Maillard, R. Maillard, V. Svetlichnyi, Y. Andreev, A. Kragzhda, A. Kuznetsov, K. Kokh, *Crystal Research and Technology*, **2017**, 51, 530.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Becker C. 7
Fitch A. 31
Jacoutot S. 94
Kazantsev M. 7
Koskin I. 7
Kuimov A. 7
Marque S. 94
Mostovich E. 7
Shundrina I. 7
Sonina A. 7
- Абушаева А. Р. 18
Агафонцев А. М. 57
Андреева А. Ю. 27
Апарнев А. И. 28
Артемьев А. В. 16, 19, 30, 38, 50, 83
Артюхова Н. А. 51
Атигаев А. С. 28
Афонин М. Ю. 47
- Багрянская И. Ю. 16
Бакланова Н. Н. 4
Баранов А. Ю. 29, 50
Басова Т. В. 5, 36, 43
Бауэр И. А. 30
Баширов Д. А. 67
Бедило А. Ф. 20
Бердюгин С. Н. 78
Берёзин А. С. 6, 16, 19, 38, 76
Богомяков А. С. 51, 63
Бойцова О. В. 17
Бражник Д. В. 24
Брель В. К. 16
Брыляков К. П. 13
Бунеева П. С. 31
Бушуев М. Б. 6, 32, 76
- Ведягин А. А. 20
Викулова Е. С. 45, 48, 95, 98
Виноградова К. А. 6, 32, 76
Волчек В. В. 78
Воротников Ю. А. 33, 52, 56, 70
Воротникова Н. А. 39, 62
- Гаврилов А. И. 17
Гагарин И. Д. 34
Гайфулин Я. М. 49, 73
Глебов Е. М. 11
Голошумова А. А. 79, 86, 97
Голубицкая Е. А. 35
- Грайфер Е. Д. 84
Гржегоржевский К. В. 18, 75
Гривин В. П. 11
Григорьева В. Д. 80
Громилов С. А. 31, 36, 93
Губанов А. И. 60, 61
Гурова О. А. 90
- Давыдова М. П. 16, 19, 30
Дульцев Ф. Н. 81, 88, 91
Дюдеева Е. С. 81
Дюсенова С. Е. 36
- Евтушок В. Ю. 37
Евтушок Д. В. 39, 40, 62
Еремина Ю. А. 82, 89
Ермакова Е. А. 82
Ермолаев А. В. 41
- Зайцев Н. К. 83
Заломаева О. В. 37
Зима А. М. 13
- Иванов А. А. 39, 40, 42
Иванова А. Д. 44
Иванова В. Н. 43
Иванова М. Н. 84
Иванчикова И. Д. 37
Ильина Е. В. 20
Исаенко Л. И. 79, 86, 97
- Кальный Д. Б. 45
Канева Е. В. 87
Караковская К. И. 45
Клямер Д. Д. 36, 46
Коваленко К. А. 24, 57, 74
Колодин А. Н. 72, 85
Комаров В. Ю. 31, 44, 71
Коновалов Д. И. 42
Кононова Н. Г. 87, 101
Конохова А. Ю. 47
Конченко С. Н. 47, 53, 67
Коренев В. С. 21
Коржнева К. Е. 79, 86, 97
Кортаев Е. В. 32, 44
Коскин А. П. 22
Кох А. Е. 87, 100
Кох К. А. 87
Кочелаков Д. В. 48
Крайнова Д. А. 96
Кривошолов В. П. 6, 76
Кузнецов А. Б. 87, 101
- Кузнецов В. А. 23
Кузьмин А. В. 96
Кулик Л. В. 90
Куратьева Н. В. 48, 62
Курусъ Н. Н. 81, 88, 91, 97
- Лавренова Л. Г. 44
Лаппи Т. И. 49
Лаптева У. А. 50
Ларионов С. В. 11
Лебедев М. С. 92
Летягин Г. А. 51, 63
Лидер Е. В. 82, 89
Лобяк Е. В. 90
Лозанов В. В. 4
Ломзов А. А. 81, 88, 91
Лякин О. Ю. 13
- Макаренко А. С. 95
Мальшева С. Ф. 50
Марчук М. В. 52
Мирзаева И. В. 25, 95
Миронов Ю. В. 41, 49, 73
Миронова А. Д. 54
Миронова О. А. 53
Михейлис А. В. 11
Мишаков И. В. 20
Моргалюк В. П. 16
Мухачева А. А. 55
- Назаров А. А. 8
Наумов Н. Г. 49
Невоструев Д. А. 90
Некрасов Д. В. 91
Немудрый А. П. 9
Ненайденко В. Г. 10
Николаев Н. А. 56
Николаева Н. С. 98
Николаенкова Е. Б. 6, 76
Новикова Е. Д. 40, 56
- Овчаренко В. И. 51, 63
Орлиогло Б. М. 57
Остроушко А. А. 18, 34, 75
- Павлов Д. И. 58
Паулиш Н. А. 59
Петрушина М. Ю. 60, 61
Петунин А. А. 62
Петухова Д. Е. 92
Пирязев Д. А. 95
Плюснин В. Ф. 11

Подъячева О. Ю. 37
Поздняков И. П. 11
Позмогова Т. Н. 70
Полюхов Д. М. 93, 94
Поляков М. С. 43
Пономарев А. А. 63
Попов А. А. 64
Поповецкий П. С. 65, 85
Порываев А. С. 93, 94
Потапов А. С. 12, 58
Пронин А. С. 66
Пронина Е. В. 70
Пушкаревский Н. А. 53
Пылова Е. К. 67
Пышный Д. В. 81, 88, 91

Расковалов А. А. 96
Рахманова М. И. 30, 50
Рихтер Э. А. 95
Роговой М. И. 68, 83
Романенко Г. В. 51, 63
Рубан Н. В. 61
Рыжиков М. Р. 25

Савина Ю. В. 69
Садовников А. А. 17
Саетова Н. С. 96
Самсоненко Д. Г. 16, 19, 38
Сартакова А. В. 98
Свеженцева Е. В. 33
Светличный В. А. 87, 101
Симонова Е. А. 101
Скобелев И. Ю. 24
Смоленцев А. И. 41, 73
Соловьев А. С. 11
Сопов К. В. 71
Стонкус О. А. 37
Субоч А. Н. 37
Суляева В. С. 72
Сухих А. С. 31, 46, 98
Сухих Т. С. 47, 53, 67, 76, 82, 89
Сыроквашин М. М. 25

Талзи Е. П. 13
Тарасова А. Ю. 79, 86, 97
Тетерина А. А. 98
Тихонов А. Я. 6
Толстиков С. Е. 51, 63
Топчиян П. А. 61

Улантиков А. А. 73
Уралбеков Б. 87

Фазылова В. В. 75
Федин В. П. 24, 74
Федин М. В. 93, 94
Фирсов М. О. 99
Фролова Т. С. 42

Хисамов Р. М. 67
Холдеева О. А. 24, 37
Храненко С. П. 31

Чезганов Д. С. 18
Чеплакова А. М. 74
Чесалов Ю. А. 37
Чупина А. В. 100

Шевелёв Г. Ю. 81, 88, 91
Шевцев Н. С. 75
Шевченко В. С. 87, 101
Шелудякова Л. А. 44
Шестопалов М. А. 56, 62, 70
Шеховцов Н. А. 76
Шлегель В. Н. 80
Шубин А. А. 11
Шуваева О. В. 78

Яровая О. И. 14