



XX конкурс научных работ имени академика А.В. Николаева

17 – 18 марта 2022 года



**Конкурс
посвящен
120-летию
со дня
рождения
основателя
и первого
директора
Института
академика
Анатолия
Васильевича
Николаева**

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2022

Вниманию читателей представлены программа и тезисы докладов XX конкурса имени академика А.В. Николаева. В 2022 году конкурс посвящен 120-летию со дня рождения основателя и первого директора Института – академика Анатолия Васильевича Николаева. Конкурс проводится с целью ознакомления научной общественности с важнейшими достижениями Института и стимулирования фундаментальных и прикладных исследований. Это традиционное мероприятие ведет свою историю от первых институтских конференций. Менялись наименование конкурса-конференции, формат и периодичность, но неизменными оставались новизна и высокое качество представляемых научными сотрудниками работ.

2022 год – год 65-летия со дня основания Института, который был создан Постановлением Президиума Академии наук СССР от 09.08.1957 № 607 как Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР; имя академика А.В. Николаева было присвоено Институту 20 лет назад, в 2002 году (постановление Президиума РАН от 26.03.2002 № 86). ИНХ СО РАН прошел большой путь с момента своего рождения, сейчас это многопрофильный институт, активно участвующий в решении проблем современной неорганической химии. Сотрудники Института занимаются синтезом, исследованием строения и свойств новых неорганических веществ и материалов, включая кластерные и супрамолекулярные соединения, функциональные неорганические и металлоорганические материалы, чистые и особочистые вещества.

В сборнике представлены тезисы 17 работ, которые достаточно полно отражают основные научные направления исследований Института. Доклады в программе традиционно расположены в алфавитном порядке по фамилии докладчика.

Председатель оргкомитета

д.х.н. К.А. Брылев



ПРОГРАММА

XX конкурса научных работ имени академика А.В. Николаева, посвященного 120-летию со дня его рождения

17 МАРТА, ЧЕТВЕРГ

- 10-00 Открытие конкурса
- 10-10 Берёзин А.С.
Влияние водородных связей на люминесцентные свойства координационных соединений на основе марганца(II)
- 10-40 Гец К.В., Жданов Р.К., Божко Ю.Ю., Субботин О.С., Белослудов В.Р.
Теоретические исследования наноструктурных неоднородностей в воде, предсказание новых фаз льда и термодинамических свойств газовых гидратов
- 11-10 Жерикова К.В., Макаренко А.М., Веревкин С.П.
Ошибка или исключение из правил? Подход к диагностированию термодинамических данных по фазовым переходам летучих комплексных соединений

ПЕРЕРЫВ

- 12-00 Колодин А.Н., Поповецкий П.С., Шапаренко Н.О., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И.
Формирование оптически активных и электропроводящих 2D-материалов на основе стабильных органозолой наночастиц Au, Ag и SiO₂
- 12-30 Комаров В.Ю., Пирязев Д.А., Сухих Т.С., Сухих А.С., Сопов К.В., Громилов С.А.
Развитие методов рентгенодифракционного исследования на лабораторных дифрактометрах

ПЕРЕРЫВ

- 15-00 Конченко С.Н., Афонин М.Ю., Дёмкин А.Г., Сухих Т.С.
Восстановительный подход к синтезу полипниктидных комплексов лантаноидов: новые горизонты
- 15-30 Косинова М.Л., Суляева В.С., Кожевников А.К., Bhaskar N., Vasu V.
Покрытия SiC_xN_yO_z и BC_xN_yO_z на титане для биомедицинского применения
- 16-00 Костин Г.А., Михайлов А.А., Столярова Е.Д., Яковлев И.А.
Фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами в твердых фазах и растворах
- 16-30 Манаков А.Ю., Адамова Т.П., Виллевалд Г.В., Картопольцев С.А., Родионова Т.В., Сагидуллин А.К., Скиба С.С., Смирнов В.Г., Стопорев А.С., Струков Д.А.
Особенности образования и разложения газовых гидратов в дисперсных и многофазных средах

18 МАРТА, ПЯТНИЦА

- 10-00 Медведев Н.С., Купцов А.В., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И.
Совершенствование способов введения проб в плазменные источники при анализе веществ высокой чистоты и функциональных материалов
- 10-30 Мирзаева И.В., Рыжиков М.Р., Крючкова Н.А., Сыроквашин М.М., Козлова С.Г.
Многоцентровые взаимодействия в соединениях переходных металлов
- 11-00 Миронов И.В., Харламова В.Ю., Макотченко Е.В.
Взаимодействие комплексов золота(III) и золота(I) с тиолсодержащими кислотами

ПЕРЕРЫВ

- 12-00 Миронов Ю.В., Пронин А.С., Гайфулин Я.М.
ReI₃ как предшественник для получения новых тетраэдрических цианидных кластерных комплексов рения
- 12-30 Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Седельникова О.В., Федосеева Ю.В., Федосова А.А., Гурова О.А., Пушкаревский Н.А., Гребенкина М.А., Лавров А.Н., Чехова Г.Н., Сысоев В.И.
Низкоразмерные неорганические соединения во внутренней полости углеродных нанотрубок: особенности электронных взаимодействий и свойств

ПЕРЕРЫВ

- 15-00 Соколов М.Н.
Иодиды ранних переходных металлов
- 15-30 Сотников А.В., Баковец В.В.
Эффективные высокотемпературные термоэлектрические материалы на основе сульфидов РЗЭ как альтернативные источники энергии
- 16-00 Федин В.П., Лысова А.А., Сапьяник А.А., Коваленко К.А., Самсоненко Д.Г., Барсукова М.О., Низовцев А.С., Дыбцев Д.Н.
Новые семейства пористых металл-органических каркасов НИС для адсорбционного разделения углеводов

16-30 – 17-00

ГОЛОСОВАНИЕ

Влияние водородных связей на люминесцентные свойства координационных соединений на основе марганца(II)

Берёзин А.С.

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

berezin@niic.nsc.ru

Соединения на основе ионов марганца(II) в настоящее время активно исследуются из-за наличия люминесценции, обусловленной “запрещёнными” $d-d$ переходами в ионе марганца(II). Особое внимание уделяется исследованию галоманганатов(II) из-за проявления яркой люминесценции. На их основе разрабатываются различные оптические и оптоэлектрические компоненты устройств.

Соединения марганца(II) с P_2P' -протонированным бис[(2-дифенилфосфин)фенил]эфиром (H_2L^a) с общей формулой $[H_2L^a][MnX_4]$ ($X = Cl$ (1), Br (2), I (3)) проявляют люминесценцию в зелёной области спектра. Квантовый выход люминесценции составляет 27%, 42% и 0.1% для 3 ($\lambda_{\text{возб}} = 470$ нм), 2 ($\lambda_{\text{возб}} = 453$ нм) и 1 ($\lambda_{\text{возб}} = 447$ нм), соответственно. Увеличение энергии возбуждения до 300 нм приводит к увеличению величины квантового выхода до 35%, 60% и 2% для 3, 2 и 1, соответственно. Предполагается, что такая зависимость от энергии возбуждения связана с наличием водородных связей по типу $RH...X(Mn)$. Проведенные квантово-химические расчёты (AIM и ETS-NOCV) подтвердили наличие водородных связей по типу $RH...X(Mn)$. Было показано, что наличие взаимодействий по типу $RH...X(Mn)$ может приводить к переносу энергии между фрагментами $[H_2L^a]^{2+} \leftrightarrow [MnX_4]^{2-}$ и увеличению эффективности люминесценции при «вовлечении» органического катиона в процесс электронного возбуждения аниона $[MnX_4]^{2-}$.

Соединения марганца(II) с P -протонированным трифенилфосфиним (HL^b) с общей формулой $[HL^b]_2[MnX_4]$ ($X = Cl$ (4), Br (5), I (6)) проявляют яркую люминесценцию в зелёной области спектра. Квантовый выход люминесценции при 300 К составляет ~60% для 4-6. Квантово-химические расчёты (AIM и ETS-NOCV) показали наличие водородных связей по типу $RH...X(Mn)$, как и для предыдущей серии $[H_2L^a][MnX_4]$ соединений. Как предполагается, наличие таких взаимодействий приводит к проявлению двухфотонной люминесценции при возбуждении ИК-излучением ближнего диапазона (энергией меньшей, чем энергия края поглощения). Максимумы спектров двухфотонной люминесценции для 4-6 сдвинуты в голубую область по сравнению с «классической» люминесценцией. В совокупности с данными квантово-химических расчётов была предложена схема переходов в данной серии соединений. Показано, что наличие взаимодействий по типу $RH...X(Mn)$ приводит к появлению дополнительных, локальных,

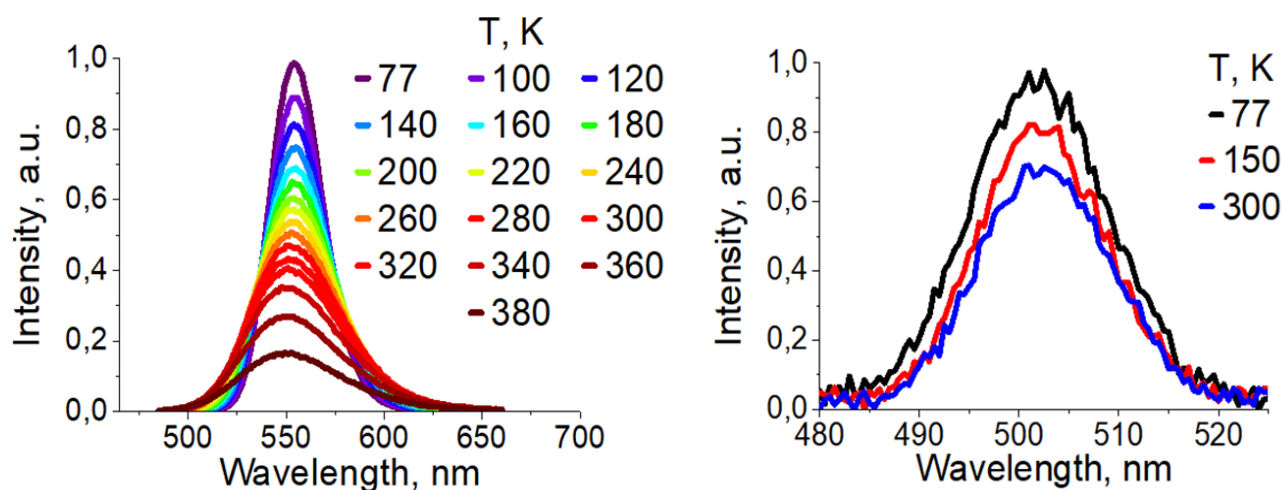


Рис. 1. Температурные зависимости спектров люминесценции поликристаллического соединения 6 – «классической» (слева) и двухфотонной (справа).

минимумов на поверхностях потенциальных энергий возбужденного состояния с относительно малой величиной барьера между глобальным и локальным минимумами. Релаксация из двух различных минимумов возбужденного состояния приводит к наблюдаемому голубому смещению максимуму эмиссии при различной энергии возбуждения. В данной работе представлен редкий пример двухфотонной люминесценции в координационных соединениях марганца(II).

Две представленные серии соединений (**1-3** и **4-6**) были изучены методом ЭПР. Спектры ЭПР соединений **1-6** описываются спин-гамильтонианом, содержащим слагаемое тонкой структуры. Суммарная величина тонкой структуры определяется спин-орбитальным взаимодействием парамагнитного центра и диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами. Согласно квантово-химическим расчётам основной вклад в тонкую структуру соединений **1-6** вносит спин-орбитальное взаимодействие. Стоит отметить, что для соединений **2-6** наибольшим является вклад в тонкую структуру «перехода» $\alpha \rightarrow \beta$, соответствующего возбуждению с переворотом спина $\Delta S = -1$, что может способствовать снятию «запрета» $d-d$ переходов и может объяснить высокую эффективность люминесценции соединений **2-6**. Для соединения **1** же основной вклад в тонкую структуру имеют переходы, связанные с «переносом» заряда, а не с переворотом спина, что приводит к проявлению малой эффективности люминесценции. Полученные данные ЭПР спектроскопии в совокупности с квантово-химическими расчётами помогают объяснить низкую эффективность люминесценции соединения **1** в сравнении с остальными соединениями данной серии.

Водородные связи в соединениях на основе ионов марганца(II) не только стабилизируют кристаллическую структуру соединения, но и могут играть значительную роль в процессах передачи возбуждения между фрагментами (например, по типу $[H_nL]^{m+} \leftrightarrow [MnX_4]^{2-}$, как увеличивая, так и уменьшая эффективность люминесценции), но и играть роль в проявлении необычных физических явлений, таких как двухфотонная люминесценция.

1. Berezin A.S. // Int. J. Mol. Sci. 2021. 22. 6873.
2. Berezin A.S. // Dyes Pigm. 2021. 196. 109782.

Теоретические исследования наноструктурных неоднородностей в воде, предсказание новых фаз льда и термодинамических свойств газовых гидратов

Гец К.В., Жданов Р.К., Божко Ю.Ю., Субботин О.С., Белослудов В.Р.

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

В воде обнаружено свыше 50 аномальных физических, термодинамических и фазовых свойств, природа которых ещё не описана. Есть предположение, что они объясняются особенностями локальной структуры молекул воды.

В работе [1] вода рассматривается как динамическая сеть связей между молекулами, расстояние между которыми не превышает 3,2 ангстрема (Å). С помощью метода молекулярной динамики и анализа ближнего порядка всех молекул воды показано, что для каждой температуры число водородных связей в системе и координационное число молекул изменяются вблизи сохраняющегося среднего значения: сетка водородных связей постоянно перестраивается, однако в любой момент времени включает в себя все молекулы воды. Показано, что для описания природы воды среди прочих характеристик, зависящих от температуры, можно выделить число водородных связей. Энергия большинства связей значительно превышает тепловую энергию, поэтому, учитывая, что большинство молекул участвуют в образовании четырёх водородных связей, можно говорить о высокой стабильности сетки водородных связей, это позволяет жидкой воде проявлять свойства твёрдого тела. Однако, при тепловом движении взаимная ориентация молекул может изменяться. Небольшая доля связей, энергия которых сравнима с тепловой, ответственна за реорганизацию структуры воды, т.е. поведение воды как жидкости. Изменение взаимной ориентации молекул друг относительно друга возможно также под действием внешних электромагнитных сил, которые, следовательно, также могут влиять на свойства воды.

Обнаружена динамическая неоднородность структуры воды, сформированная группами молекул, объединённых более короткими водородными связями. Размер, количество и общая доля вовлечённых молекул зависят от температуры, их пространственное положение со временем изменяется, а количество близко к среднему значению. Каждая неоднородность имеет конечное время жизни и изменчивую структуру, однако такие неоднородности присутствуют в воде в любой момент времени, т. е. всегда.

Представленная работа даёт новое представление о воде как о неоднородной динамической системе, состоящей из водородных связей молекул воды, число которых постоянно. Результаты работы разрешают спор о существовании или не существовании неоднородности воды: структура воды обладает динамическими неоднородностями. Учёт рассмотренных в статье новых характеристик важен при исследовании природы макроскопических свойств воды, т. к. открывает новую возможность для описания аномальных свойств, чего раньше окончательно и достоверно сделано не было. Обнаруженные нанонеоднородности объясняют наблюдаемое экспериментально неаррениусовское поведение вязкости воды при температуре ниже 0 °С.

При помощи методов градиентного спуска и решёточной динамики (ГСРД) предсказаны новые метастабильные фазы льда, являющиеся пустыми каркасами гидратов кубических структур III и IV, гексагональных структур I, II, III (sH) и IV, тетрагональных структур I и II, а также ромбической структуры. Аоказало наличие фазовых переходов при понижении давления в область отрицательных значений $I_h \leftrightarrow$ КС-II (лёд XVI) \leftrightarrow КС-IV при давлениях ~ -2.5 кбар и $[-6.5; -5]$ кбар, соответственно.

В рамках развивающейся представляющей доклад научной группой статистико-термодинамической теории соединений включения с помощью методов ГСРД проведены исследования областей стабильности гидратов водорода показали отличное совпадение с

экспериментальными данными, а также позволили найти положение фазового перехода “КС II – лёд II заполненный H_2 ” [3], а также показано отсутствие промежуточных фаз этого перехода [4]. Изучение областей стабильности гидратов смесей H_2+CH_4 , $H_2+C_2H_6$ и $H_2+C_3H_8$ показало возможность 4–5-кратного снижения давления гидратообразования за счёт снижения мольной доли H_2 с 4 масс.% до 2.5 масс.% [5]. Выяснено, что величина коэффициента теплового расширения гидрата H_2 кубической структуры II и заполненного льда I_h сравнима с аналогичными величинами гидратов CO_2 , CH_4 и т.д. [6].

Показано, что при добавлении N_2 в смесь CO_2+CH_4 повышает долю CO_2 в гидрате [7], что улучшает процесс замены этих газов, позволяя добывать метан из природных залежей гидрата CH_4 и одновременно захоронить CO_2 .

Исследование областей стабильности гидратов смеси $O_3+O_2+N_2+CO_2$ показало, что добавление N_2 в смесь $O_3+O_2+CO_2$ позволяет существенно повысить содержание O_3 в гидратной фазе [8], время жизни которого в этом случае на порядок выше, чем при обычных способах хранения. Были сделаны предложения по оптимальному составу газовой фазы, включающей N_2 и термобарическим условиям с целью образования O_3 -содержащих гидратов. В рамках теории функционала плотности показано, что N_2 существенно стабилизирует полости O_3 -содержащих гидратов [9]. В рамках комбинированного подхода впервые была рассчитана зависимость давления гидратообразования от состава газовой фазы O_3+CO_2 [10].

Изучение влияния изомерии бутана (изо-/н-/транс-н-) на давление гидратообразования из чистых газов и смесей с метаном показало важность точной оценки слабых межмолекулярных взаимодействий при предсказании состава и фазовых диаграмм этих гидратов [11].

Одним из уникальных свойств гидратов, которое важно для практического применения, является эффект самоконсервации — аномально низкая скорость разложения при атмосферном давлении и температуре ниже $0^\circ C$ вне термобарической области стабильности. Изучение коэффициентов теплового расширения гидратов C_3H_8 , CH_4 , CF_4 , CO_2 , He и N_2 [12-15] показало возможность проявления эффекта самоконсервации гидратов этих газов, что указывает на возможность использования гидратных технологий для хранения и транспортировки этих газов для дальнейшего промышленного использования. Охарактеризовано влияние заполнения различных типов полостей этими газами и обнаружено разнонаправленное поведение параметра ячейки в зависимости от типа газа, типа заполненной полости и температуры [12].

При помощи метода молекулярной динамики исследовалось плавление гидрата CO_2 [16]. Показано скачкообразное изменение числа водородных связей и координационного числа молекул воды при фазовом переходе первого рода “гидрат CO_2 – вода+ CO_2 ”.

1. Belosludov V., Gets K., Zhdanov R., et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. N. 1. P. 1.
2. Gets K.V., Zhdanov R.K., Bozhko Y.Y., et al. // J. Phys. Chem. C 2021. V. 125. N. 28. P. 15659.
3. Zhdanov R.K., Bozhko Y.Y., Belosludov V.R., et al. // Solid State Commun. 2019. V. 294, P. 6.
4. Zhdanov R.K., Belosludov V.R., Bozhko Y.Y., et al. // JETP Letters 2018. V. 108. N. 12. P. 821.
5. Belosludov V.R., Bozhko Y.Y., Gets K.V., et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1128, N. 1. P. 012031.
6. Belosludov V.R., Zhdanov R.K., Gets K.V., et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1675. N. 1. P. 012045.
7. Belosludov V.R., Bozhko Y.Y., Subbotin O.S., et al. // Molecules 2018. V. 23 N. 12. P. 3336.
8. Subbotin O.S., Bozhko Y.Y., Zhdanov R.K., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. N. 18. P. 12637.
9. Gets K.V., Zhdanov R.K., Bozhko Y.Y., et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. N. 6. P. 705.
10. Bozhko Y.Y., Gets K.V., Subbotin O.S., et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1359. N. 1. P. 012055.
11. Belosludov R.V., Zhdanov R.K., Gets K.V., et al. // J. Phys. Chem. C 2020. V. 124. N. 34. P. 18474.
12. Belosludov R.V., Zhdanov R.K., Bozhko Y.Y., et al. // Energy Fuels 2020. V. 34. N. 10. P. 12771.
13. Zhdanov R.K., Gets K.V., Bozhko Y.Y., et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1359. N. 1. P. 012049.
14. Zhdanov R.K., Gets K.V., Bozhko Y.Y., et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1675. N. 1. P. 012050.
15. Belosludov V.R., Bozhko Y.Y., Zhdanov R.K. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1128. N. 1. P. 012086.
16. Gets K., Belosludov V., Zhdanov R., et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 499. P. 143644.

Ошибка или исключение из правил? Подход к диагностированию термодинамических данных по фазовым переходам летучих комплексных соединений

Жерикова К.В.¹, Макаренко А.М.¹, Веревкин С.П.²

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

ksenia@niic.nsc.ru

²University of Rostock

sergey.verevkin@uni-rostock.de

Одно из основных приложений комплексных соединений, обладающих летучестью, - газофазные (химические или физические) процессы получения функциональных покрытий различных составов и назначений. Основным принципом химического газофазного осаждения, использующего соединения металла с органическими лигандами (МОСVD и его разновидности), является термическая сублимация (или испарение) последнего в потоке инертного газа при пониженном давлении, сопровождающаяся его переносом по магистралям реактора к нагретой подложке, на которой происходит конверсия паров соединения с образованием пленочного материала. Таким образом, в газофазных процессах за изменение толщины и микроструктуры, а, следовательно, и функциональных свойств пленочных материалов в большой степени отвечают парообразование и поведение в конденсированной и газовой фазах используемого металлсодержащего соединения (прекурсора) – именно эти процессы ответственны за концентрацию паров прекурсора в зоне реакции. Оптимальную концентрацию источника металла в зоне реакции и скорость осаждения определяют, исходя из его летучести, количественным выражением которой является давление его пара при заданной температуре и энтальпии парообразования (сублимации или испарения). В совокупности с термическим поведением в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) эти данные определяют режим испарителя в реакторе МОСVD, позволяя прецизионно контролировать количество вещества, подаваемого в зону реакции при определенной температуре парообразования.

Давление паров металлсодержащего прекурсора измеряют с использованием различных методов в максимально широких диапазонах температур. Аппроксимацию данных проводят уравнением Клаузиуса-Клапейрона, рассчитывая энтропию и энтальпию процессов парообразования при средней температуре экспериментального интервала. Однако, анализ литературы показывает, что по одному и тому же прекурору наборы экспериментальных термодинамических данных по давлениям паров, температурам плавления, а также взаимосвязанным энтальпиям сублимации, испарения и плавления, полученные разными методами и в разных лабораториях, варьируют довольно существенно, в случае давления пара - в десятки раз (рис. 1). Используемый же подход к линейной обработке данных по сублимации/испарению не позволяет провести сравнение, рационализацию или выбор в пользу тех или иных результатов для оптимизации процесса МОСVD, и эксперименты по осаждению неизбежно проводят в эмпирически определенных условиях.

В настоящей работе предложен общий алгоритм диагностики данных по термодинамике фазовых переходов твердое тело – газ, жидкость – газ и твердое тело – жидкость для бета-дикетонатов металлов. Он базируется на корреляциях «структура-свойство» и принципах аддитивности групп. Для разработки алгоритма проведены дополнительные экспериментальные исследования (измерения давления насыщенных паров, теплоемкости кристаллических фаз, энтальпии плавления). Подход разработан и апробирован для ряда *трис*-бета-дикетонатов железа, скандия и иридия.

Предложенный термодинамический подход решает комплекс проблем. С одной стороны, с применением алгоритма возможно вычлениить и отвергнуть некачественные данные для каждого соединения. При этом, инструмент позволяет выявить «исключения из правила», где отклонение от правил аддитивности обусловлено структурными особенностями комплексов. И, наконец, он дает возможность экстраполировать данные по давлению паров на необходимые температуры. Получаемый в результате в широком интервале температур верифицированный набор данных по термодинамическим параметрам парообразования (давление паров, энергетика фазовых переходов) прекурсоров позволяет, целенаправленно подбирать со-прекурсоры с подходящими термическими свойствами и существенно повышает качество проведения процессов газофазного осаждения покрытий. Также данный подход может быть применен и к другим металлсодержащим соединениям с лигандами, отличными от бета-дикетонров.

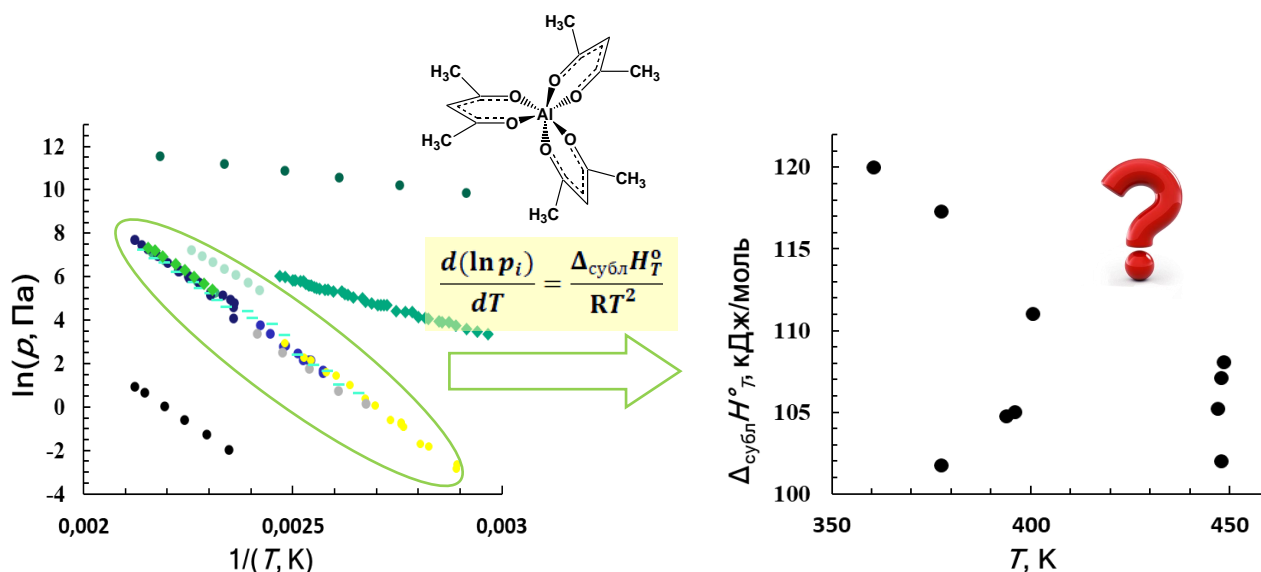


Рис. 1. Зависимость давления паров ацетилацетоната алюминия от температуры. Пример разброса значений энтальпий сублимации, получаемых аппроксимацией уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

1. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 472. P. 196.
2. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 138. № 6. P. 4045.
3. Zherikova K.V., Verevkin S.P. // RSC Adv. 2020. V. 10, № 63. P. 38158.
4. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Zherikova K.V., Zelenina L.N., Zaitsau D.H., Pimerzin A.A. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 13691.1
5. Verevkin S.P., Konnova M.E., Zherikova K.V., Pimerzin A.A. // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 510. P. 112503.
6. Zherikova K.V., Vikulova E.S., Makarenko A.M., Rikhter E.A., Zelenina L.N. // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. P. 178643.
7. Verevkin S.P., Kondratev S.O., Zaitsau D.H., Zherikova K.V., Ludwig R. // J. Molec. Liq. 2021. V. 343. P. 117547.
8. Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., Kovaleva E.A., Piryazev D.A., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B., Zherikova K.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 16. P. 9889.
9. Жерикова К.В., Макаренко А.М., Караковская К.И., Зеленина Л.Н., Сысоев С.В., Викулова Е.С., Морозова Н.Б. // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. № 10. С. 1548.
10. Verevkin S.P., Andreeva I.V., Konnova M.E., Portnova S.V., Zherikova K.V., Pimerzin A.A. // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 163. P. 106610.

Формирование оптически активных и электропроводящих 2D-материалов на основе стабильных органозолой наночастиц Au, Ag и SiO₂

Колодин А.Н., Поповецкий П.С., Шапаренко Н.О., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И.

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

Оптически активные и электропроводящие покрытия на основе наночастиц металлов и полупроводниковых материалов широко применяются сегодня в микроэлектронике, медицине и катализе. Развитие данных областей требует привлечения все больше новых материалов с определенными физико-химическими свойствами: смачивающей способностью, поверхностным сопротивлением, плазмонным поглощением, шероховатостью и т.д.

На данный момент разработано множество подходов, позволяющих получить подобные материалы. При этом наиболее предпочтительным является получение пленок методом самосборки. Такой подход позволяет создавать системы с наименьшим содержанием примесей, а также варьировать поверхностные свойства конечного материала в широком диапазоне, но существенно ограничен выбором подходящего прекурсора для будущей пленки. Прекурсоры должны удовлетворять множеству требований, основными из которых являются агрегативная устойчивость и высокая концентрация, поэтому выбор прекурсора представляет сложную задачу.

В рамках данной работы нами предложен комплексный подход получения оптически активных и электропроводящих 2D-материалов на основе золь наночастиц серебра и золота. Подход включает в себя следующие этапы: 1) эмульсионный синтез и концентрирование наночастиц, 2) характеристика концентрата наночастиц, 3) нанесение концентрата на подложку и 4) удаление стабилизирующего агента с помощью термической, химической или селективной лазерной обработки [1-8]. Выбор наночастиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами, в качестве прекурсоров позволяет контролировать стабильность частиц и регулировать их дисперсность, что дает нам дополнительные возможности в варьировании поверхностных свойств конечного 2D-материала. Полученные системы демонстрируют наличие электропроводящих и плазмонных свойств, имеют асимметрию смачивания, а также являются пористыми. В зависимости от выбора прекурсора и условий получения (материала подложки, температуры термолиза, продолжительности концентрирования и т.д.) показатели средней квадратичной шероховатости и краевого угла конечных пленок варьируются в широком диапазоне значений от 2 до 273 нм и от 28 до 116° соответственно.

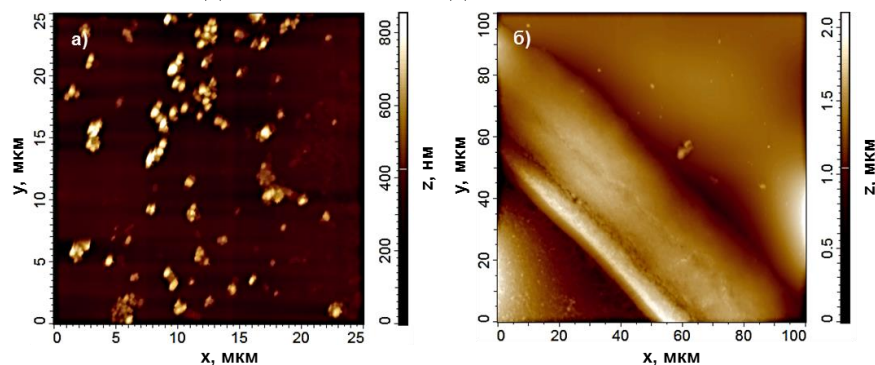


Рис. 1. 2D АСМ сканы покрытий на основе органозоля (а) и гидрозоля частиц диоксида кремния (б) на стеклянных подложках

Важным преимуществом данного подхода является то, что он может быть адаптирован к использованию грубодисперсных порошков. С помощью теории ДЛФО на примере диоксида кремния нами показано, что предварительная ультразвуковая обработка грубодисперсного порошка позволяет получить стабильные дисперсные

системы наночастиц [9,10]. В результате сочетания таких систем с концентратами частиц серебра и золота нами были получены шероховатые, композитные 2D-материалы, демонстрирующие наличие омических контактов на фоне сильных гидрофильных свойств. Регулирование

поверхностных зарядов наночастиц в золях и подложки позволяет получать, как покрытия с равномерным распределением наночастиц по всей площади (рис. 1а), так и структуры типа coffee-rings (рис. 1б).

Отметим перспективность использования полученных золь для формирования объемных 3D композитов с полимерами (рис. 2а,б). В золях наночастицы свободны, так как не связаны между собой коагуляционными контактами; это обеспечивает равномерное распределение наночастиц в фазе композита при смешении, высыхании и последующей термической обработке. Наночастицы серебра и золота в композитах с полистиролом сохраняют плазмонные свойства и обеспечивают регулируемую смачиваемость за счет варьирования дисперсности наночастиц [5].

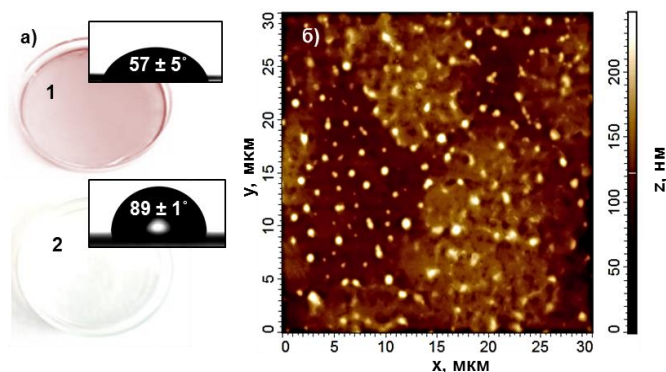


Рис. 2. Композитная пленка наночастицы золота/полистирол: фотографии и данные о смачивающей способности пленки (1) и исходной подложки (2) (а), 2D АСМ скан пленки (б)

поверхности шероховатой пленки и исходной гладкой подложки путем напыления на них тонкого слоя золота (~ 2 нм) методом ионного распыления. Последующее исследование смачиваемости гомогенизированных поверхностей позволяет оценить значения равновесного краевого угла, а также поверхностной энергии с помощью уравнений классической теории смачивания. Применение данной методики на одной из полученных пленок серебра показало, что равновесный краевой угол для нее составляет 70.3° , а энергия равна 41.2 мН/м.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2 при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-03-00017.

1. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Demidova M.G., Terzi E.A., Beketova D.I., Beisel N.F. // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. V. 38. N. 4. P. 455.
2. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 2815.
3. Popovetskiy P.S., Beketova D.I. // Coll. Surf. A. 2019. V. 568. P. 51.
4. Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Maximovskiy E.A., Plyusnin P.E., Korolkov I.V., Gerasimov E. Yu. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 625. P. 126961.
5. Kolodin A.N., Korostova I.V., Sulyaeva V.S., Syrokvashin M.M. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 629. P. 127375.
6. Bulavchenko A.I., Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B., Popovetskiy P.S., Demidova M.G., Arymbaeva A.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 14671.
7. Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B., Demidova M.G., Bulavchenko A.I. // Electrophoresis. 2020. V. 41. N18-19. P. 1592.
8. Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И. // Коллоид. ж. 2019. Т. 81. № 4. С. 501.
9. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Kompan'kov N.B., Guselnikova T.Y., Bulavchenko A.I. // J. Mol. Liquids. 2021. V. 343. P. 117591.
10. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Bulavchenko A.I. // Electrophoresis. 2021. V. 42. N. 16. P. 1648.
11. Kolodin A.N., Bulavchenko A.I. // Applied Surface Science. 2019. V. 463. P. 820.

Развитие методов рентгенодифракционного исследования на лабораторных дифрактометрах

Комаров В.Ю.^{1*}, Пирязев Д.А.¹, Сухих Т.С.¹, Сухих А.С.¹, Сопов К.В.^{1,2}, Громилов С.А.^{1#}

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

²Новосибирский государственный университет

* komarov@niic.nsc.ru, # grom@niic.nsc.ru

Методы исследования строения вещества с использованием лабораторных рентгеновских дифрактометров постоянно развиваются: совершенствуются источники и детекторы рентгеновского излучения, внедряется автоматизация процессов измерения и обработки данных, разрабатываются новые подходы к описанию электронной плотности структурных моделей [1, 2], устойчивые к искажениям модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|$. Благодаря этому методы «монокристалльной» дифрактометрии¹ (МД) развиваются вширь: снижение требований к квалификации исследователей приводит к взрывному росту генерируемых структурных моделей. Однако при этом за бортом остаются «сложные» (не имеющие пока автоматизированной обработки) случаи, а из большого объема полученных экспериментальных данных обычно используется только малая часть – интегральные интенсивности брэгговских пиков. Это контрастирует с вектором развития дифрактометрии поликристаллов (ПД), где наблюдается тенденция к более полной обработке данных [3]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм включает в себя учет структурных (на ближнем и дальнем масштабах) и микроструктурных (размер, форма блоков, микронапряжения) характеристик кристаллических фаз. Есть примеры определения локальных микроструктурных характеристик рентгеноаморфных фаз. Различие в глубине обработки в указанных методах связано с отличающимися на порядки объемами получаемых экспериментальных данных, а также более жестким требованиям к стабильности работы узлов дифрактометра и возможности их аккуратного математического описания.

Для расширения возможностей МД, как с точки зрения возможных объектов исследования, так и получаемой из экспериментальных данных информации, существует два подхода: полнопрофильное описание данных (аналогично ПД) и построение реконструкций распределения $|F_{hkl}|$ в полном (трехмерном) обратном пространстве (ОП). Первый подход более универсальный, однако требует готовых правдоподобных предположений (моделей) об экспериментальной системе. Второй подход, хотя и не позволяет учесть все детали эксперимента, удобен на первых этапах анализа, поскольку для построения реконструкций ОП принципиально необходимо только математическое описание геометрии прибора (приборная модель). Анализ $|F_{hkl}|$ в общем случае является затруднительным, поэтому прибегают к различным упрощениям (сечения, проекции). Нами разработана программа *XRDoll* [4], позволяющая строить реконструкции ОП для экспериментов, проведенных на дифрактометрах Bruker с 2D детекторами с учетом стандартных поправок [5]. Анализ плоских и сферических сечений ОП показал свою эффективность при определении фазовых и ориентационных характеристик композитных кристаллических материалов. Были исследованы многофазные композиты, образующихся в ходе твердофазного распада [6] и мульткристаллические образцы с нарушением дальнего порядка, содержащие близкородственные фазы [7]. Развитие данного направления может расширить возможности МД для многих исследуемых в ИНХ объектов, для которых выделение монокристаллов затруднительно или нецелесообразно. Также в результате работы над *XRDoll* была выявлена

¹ «Монокристалльная» и «порошковая» дифрактометрии (МД и ПД) заключены в кавычки, поскольку названия являются условными, и оба подхода являются объединением (иногда пересекающихся) методов исследования, применимость которых выходит далеко за рамки определения атомного строения монокристаллов в МД или идентификации фаз в ПД.

недостаточность стандартных приборных моделей (расхождение на реконструкциях ОП положений тождественных дифракционных эффектов), что связано с неадекватностью используемых допущений и невозпроизводимостью положений проб в ходе эксперимента.

С этим же во многом связана давно известная особенность результатов рутинных МД исследований с двухкоординатными детекторами: наличие систематических ошибок в определении ПЭЯ, значительно превышающих случайные ошибки (для линейных параметров порядка 10^{-2} и 10^{-4} Å соответственно). Снижение систематических погрешностей до характерных для ПД (10^{-3} – 10^{-4} Å для неспециализированных приборов) позволит более надежно различать фазы с близкими структурами [8], достоверно характеризовать твердые растворы [9] и надежно определять температурные зависимости изменения структур перспективных материалов [10].

Имеющаяся в ЦКП Института приборная база (МК Bruker x8, Duo, Venture; ПД Shimadzu 7000, Bruker Advance) уже в настоящее время позволяет получать большой поток рентгенодифракционных данных. Так, за время эксплуатации дифрактометра Bruker Venture с апреля 2020 г. было охарактеризовано более 6000 проб. Разрабатываемая система сопровождения заявок [11] позволила не только сделать рабочий поток более прозрачным, но и контролируемо хранить и повторно использовать весь накопленный экспериментальный материал, а также проводить анализ эффективности использования приборного времени. Кроме «штатного» использования результатов МД для РСтА и качественного описания полной дифракции (см. выше), нами освоены методики для характеристики тонких пленок в геометрии 2D GIXD [12], получения кристаллографических параметров и проведения рентгенофазового анализа «неустойчивых» [13] и уникальных [14, 15] микрообразцов. Снижение времени МД эксперимента на дифрактометрах нового поколения позволяет более эффективно проводить *in situ* исследования при внешних воздействиях, например, термически и фотохимически индуцированные структурные превращения [16]. Дальнейшее развитие программного и аппаратного обеспечения этих методов в совокупности с внедрением новых (исследование функции парных распределений для образцов с нарушением дальнего порядка; исследование зонального строения методом дифракционного картирования) позволит увеличить достоверность результатов и расширить список изучаемых объектов. Опыт разработки и использования нестандартных методов рентгенодифракционного исследования может быть использован на инструментах, основанных на установках Mega Science (например, Станции структурной диагностики 1-2 СКИФ [17]).

Авторы выражают глубокую благодарность коллегам, использующим рентгенодифракционные исследования и являющимся неиссякаемым источником вдохновения в разработке и совершенствовании методов.

1. Ruf M., Lübben J., and Hübschle C.B. // Acta Cryst. (2018). V. A74, P. a154
2. Kleemiss F., Dolomanov O.V., Bodensteiner M., et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 1675-1692
3. International Tables for Crystallography, vol. H // Eds. Gilmore C.J., Kaduk J.A., Schenk H. 2019. Wiley.
4. Сопов К.В. // Дипломная работа (03.03.02 физика, бакалавриат). 2020. ФФ НГУ.
5. Ashiotis G., Deschildre A., Nawaz Z., et al. // J. Appl. Cryst. (2015). V. 48, P. 510-519
6. Sinyakova E.F., Komarov V.Y., Sopov K.V., Kosyakov V.I., Kokh K.A. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 548. #125822.
7. Комаров В.Ю., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.В. // тез.конф. VI РДПЗ. 17-19.02. 2020. Новосибирск.
8. Rodionova T.V., Komarov V.Y., Villevald G.V., et al. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117(36). P. 10677–10688.
9. Polyukhov D.M., Poryvaev A.S., Sukhikh A.S., et al. // ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2021. V. 13. P. 40830-40836.
10. Abramov P.A., Komarov V.Yu., Pischur D.A., et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23(48). P. 8527–8537.
11. Журнал выполненных заявок МК ЦКП <https://docs.google.com/spreadsheets/d/1spLANRDFYjejlCZAcNsftUKLSdpKu853g8wfCKP79PY/edit#gid=0> (электронный ресурс)
12. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., et al. // Dyes and Pigments. 2018. V. 149. P.348-355.
13. Mironova O.A., Lashchenko D.I., Ryadun A.A., et al. // New J. Chem. 2022. (accepted manuscript)
14. Serebrennikova P.S., Komarov V.Y., Sukhikh A.S., et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11(12). #3727.
15. Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., et al. // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 1378–1384.
16. Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S., et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60(5). P. 2983–2995.
17. Zakharov B., Vinokurov Z., Rashchenko S., et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299, #060002.

Восстановительный подход к синтезу полипниктидных комплексов лантаноидов: новые горизонты

Конченко С.Н., Афонин М.Ю., Дёмкин А.Г., Сухих Т.С.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
konch@niic.nsc.ru

Ренессанс координационной химии лантаноидов, наблюдаемый в настоящее время спровоцирован, с одной стороны, необычными свойствами этих богатых неспаренными электронами элементов, а с другой стороны – необычностью их химии, которая радикально отличается от таковой *d*-металлов. Долгое время координационная химия лантаноидов развивалась как химия соединений Ln(III) с O- и N-донорными лигандами, и даже металлоорганическая химия этих элементов, т.е. соединений со связью Ln-C, считалась довольно экзотической. Вместе с тем, по ходу развития химии координационных соединений лантаноидов возникали вопросы, которые требовали ответа: возможны ли полиядерные соединения со связью металл-металл; возможно ли получение соединений с новыми типами лигандов, имеющими донорные атомы тяжелых элементов главных подгрупп; возможны ли комплексы Ln(II) не только для Sm, Yb и Eu?

Ответы на эти вопросы стали появляться только на рубеже XX/XXI веков, а основное развитие химии таких необычных соединений лантаноидов пришлось на последнее десятилетие. В частности, в 2009 году взаимодействием [Cr*₂Sm] с белым фосфором нами был получен первый полифосфидный комплекс лантаноида – [(Cr*₂Sm)₂P₈]. Эта реакция легла в основу так называемого «восстановительного подхода», который, в общем случае, заключается в окислительно-восстановительном взаимодействии между соединением Ln, выступающим в качестве восстановителя, и неорганическим, органическим или металлоорганическим акцептором электрона, выступающим в качестве окислителя (А) (Схема 1). В результате переноса электрона с комплекса лантаноида [L_xLn] на акцептор А, который может остаться неизменным по составу или превратиться в другую восстановленную форму {А'}ⁿ⁻, образуются катионные и анионные формы, «собирающиеся» в молекулярные комплексы, даже если связи, которые донорные атомы в {А'}ⁿ⁻ образуют с Ln, являются слабыми.

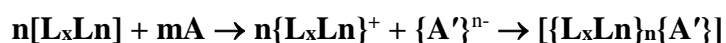


Схема 1. Принципиальная схема, иллюстрирующая идею восстановительного подхода.

Более 10 лет работы нашего коллектива в кооперации с группами проф. П.В. Роески (Карлсруэ) и М. Шеера (Регенсбург) были посвящены последовательной реализации «восстановительного подхода» для синтеза «нестандартных» соединений Ln: гетерометаллических комплексов со связями Ln-металл, полипниктидных и полихалькогенидных гомо- и гетерометаллических комплексов Ln и *d*-металлов, комплексов с лигандами в необычных зарядовых состояниях.

В основном, в качестве Ln-содержащих восстановителей использовались комплексы Sm(II), как самые сильные восстановители в группе трёх лантаноидов, имеющих устойчивую степень окисления +2. Ограничение синтетического подхода только одним элементом, или даже тремя – Sm, Yb, Eu – сильно снижают его ценность и не позволяют целенаправленно получать соединения тех лантаноидов, которые могут проявлять интересные магнитные, люминесцентные и другие свойства.

Другой проблемой химии именно полипниктидных комплексов лантаноидов является выбор окислителя – источника соответствующего пниктогена. Сложность этой проблемы возрастает от фосфора к висмуту. Это связано с меньшей реакционной способностью соответствующих простых

веществ, а также с существенно меньшей устойчивостью и доступностью подходящих металлоорганических и координационных соединений.

На решение этих двух проблем были направлены усилия нашего коллектива в последние несколько лет. В докладе будет рассказано о свежих результатах, полученных на пути развития синтетического потенциала восстановительного подхода к необычным полипниктидным комплексам практически всего ряда лантаноидов и всего ряда пниктогенов – P, As, Sb, Bi.

В качестве основных результатов, полученных с использованием разных восстановителей, можно назвать следующие:

1. *Восстановители – комплексы Ln(II)*: с их использованием получены уникальные полипниктидные комплексы, из которых наиболее интересны $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_4(\mu_4\text{-Bi}_8)]$, в котором ион Bi_8^{4+} вопреки теоретическим предсказаниям имеет структуру реалгара; $[\{(\text{Cp}^*\text{Tm})_2\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4\}]$ – соединение, полученное с использованием комплекса Tm(II); а также полипниктиды $[\{(\text{Cp}^*\text{Me}_4\text{Pr})_2\text{Sm}\}_2\text{E}_4(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2]$ (E = Sb, As), содержащие гетероциклобутандиеновый фрагмент *cyclo-E*₄.

2. *Восстановители – комплексы Ln(II), содержащие редокс-активные лиганды*: новым словом в реализации восстановительного подхода стали соединения La(II), Ce(II) и Nd(II), использованные для синтеза d/f-гетерометаллических соединений $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{E}_5)\text{FeCp}^*]$ (Ln = La, Ce, Nd; E = P, As), которые были получены, структурно охарактеризованы и изучены фемтосекундной спектроскопией.

3. *Восстановители – комплексы Ln(III) в комбинации с KC₈*: обработкой $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{cyclo-P}_5)]$ смесью $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]/\text{KC}_8$ (Ln = Nd, Dy, Tb, Ho, Tm) в присутствии краун-эфира получен ряд однотипных d/f-гетерометаллических комплексов $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{P}_{10})(\text{LnCp}^*_2)_2]$ (Ln = Nd, Dy, Tb, Ho, Tm), что позволило выявить последовательное изменение структуры, а также начать изучение магнитных свойств этих соединений.

Отдельным пунктом рассмотрены варианты решения «двухходовых» синтетических задач с использованием восстановительного подхода и последующих реакций другого типа: обнаружены первые примеры модификации полипниктидного лиганда в координационной сфере лантаноида: в реакции белого фосфора P₄ с $[\text{K}(18\text{-cr-6})][\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{P}_5)\text{FeCp}^*]$ (Ln = La, Nd) получены соединения с гептафосфидным лигандом P₇³⁻.

Таким образом, в работе показана возможность и перспективность восстановительного подхода для решения задач по синтезу уникальных по строению и составу соединений – полипниктидных гомо- и гетерометаллических комплексов лантаноидов, существование которых 13 лет назад считалось невозможным.

1. Reinfandt N., Michenfelder N., Schoo C., Yadav R., Reichl S., Konchenko S.N., Unterreiner A.N., Scheer M., Roesky P.W. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 29. P. 7862.
2. Reinfandt N., Schoo C., Dütsch L., Köppe R., Konchenko S.N., Scheer M., Roesky P.W. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 12. P. 3974.
3. Конченко С.Н. // Вестник РФФИ. 2019. № 2. С. 101.
4. Schoo C., Bestgen S., Egeberg A., Seibert J., Konchenko S.N., Feldmann C., Roesky P.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 4386.
5. Schoo C., Köppe R., Piesch M., Gamer M.T., Konchenko S.N., Scheer M., Roesky P.W. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 7890.
6. Schoo C., Bestgen S., Köppe R., Konchenko S.N., Roesky P.W. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 4770.
7. Schoo C., Bestgen S., Egeberg A., Klementyeva S., Feldmann C., Konchenko S.N., Roesky P.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 5912.

Покрyтия $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ и $\text{BC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ на титане для биомедицинского применения

Суляева В.С.¹, Кожевников А.К.¹, Bhaskar N.², Basu B.², Косинова М.Л.¹

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

²Indian Institute of Science, Bangalore, India

В современной медицинской практике основными материалами для изготовления имплантатов являются титан и его сплавы. Пребывание металлических имплантатов в среде организма приводит к коррозии и, как следствие, попаданию ионов металлов в окружающую ткань, что повышает риск побочных эффектов. Одним из путей уменьшения негативного влияния имплантата является модификация его поверхности с целью придания ему биосовместимых свойств. Целью данной работы является реализация комплексных экспериментальных исследований направленных на создание покрытий на основе карбонитридов кремния и бора, обладающих необходимыми физико-механическими и биологическими свойствами.

Разработана методика синтеза слоёв $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ и $\text{BC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ с использованием магнетронного распыления мишеней SiC и B₄C в газовой среде N₂+Ar, соответственно. Осаждение проводили в вакуумной камере с цилиндрическим магнетронным катодом (Torus 2HV) питаемым ВЧ-генератором RF-3-XIII с частотой 13,56 МГц. Мощность, подаваемая на ВЧ-магнетрон, составляла 150 Вт. Камера осаждения откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Для варьирования состава получаемых плёнок скорость потока азота изменяли от 0 до 30 см³/мин, при этом суммарный поток Ar+N₂ во всех экспериментах был постоянным (60 см³/мин). Процесс осуществлялся при пониженном давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Торр и температуре 300 °С. В качестве подложек использовали пластины Si(100), Ge(111), Ti и титановый сплав ВТ6, прошедшие предварительную стандартную химическую обработку. Получены слои толщиной 140-320 нм. Проведено исследование свойств синтезированных пленок с привлечением энергодисперсионной, ИК-, КРС-, РФЭ-спектроскопии, РФА, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, наноиндентирования, позволившее установить закономерности изменения химического состава и строения пленок от условий их синтеза, а также взаимосвязь строения и состава слоев с их функциональными характеристиками. Особое внимание было уделено исследованию стабильности пленок и зависимости свойств поверхности покрытий от условий синтеза. Процесс синтеза оптимизировали для получения гидрофильных пленок с высоким значением свободной поверхностной энергии. Для проведения биомедицинских исследований синтезированы шесть серий структур $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z/\text{Ti}$ и $\text{BC}_x\text{N}_y\text{O}_z/\text{Ti}$ (ВТ6), в качестве образцов сравнения использовали Ti и DLC/Ti.

Морфология поверхности всех плёнок была гладкой, без каких-либо особенностей. Все синтезированные пленки имели аморфную структуру. Скретч-тест подтвердил хорошую адгезию пленок к подложкам. При добавлении в реакционную смесь азота его содержание в плёнке увеличивалось, в то время как содержание кремния и углерода уменьшается с одинаковой тенденцией. Данные наноиндентирования показали, что покрытия $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ обладают высокой твердостью, которая намного выше, чем у покрытий DLC. Определены условия формирования гидрофильных пленок. Введение азота в пленки повлияло на свободную поверхностную энергию, которая возросла за счет увеличения полярной составляющей. Цитосовместимость, гемосовместимость и антибактериальные свойства изучены для образцов следующих составов: $\text{SiC}_{1.30}\text{N}_{0.05}\text{O}_{0.76}$, $\text{SiC}_{1.30}\text{N}_{0.76}\text{O}_{0.87}$ и $\text{SiC}_{1.60}\text{N}_{0.94}\text{O}_{1.05}$, полученных при $F(\text{N}_2) = 0, 15$ и 30 см³/мин, соответственно. Цито- и гемосовместимость покрытий оценивали с использованием линии лимфоидных эндотелиальных клеток *Mus musculus* (SVEC4-10) и крови кролика *in vitro*, соответственно. Анализ WST-1 показал, что эти покрытия, по сравнению с DLC, демонстрируют

лучшую пролиферацию эндотелиальных клеток, что потенциально может привести к улучшенной поверхностной эндотелизации. Кроме того, качественный и количественный анализ флуоресцентных изображений поверхности выявил плотный клеточный слой SVEC4-10 на покрытиях $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, осажденных при скоростях потока азота 15 и 30 $\text{cm}^3/\text{мин}$. Что касается совместимости с кровью кролика, степень разрушения эритроцитов крови (гемолиз) был изучен для контрольных образцов титана, DLC и наших покрытий. Скорость гемолиза не превышала 5%, который считается безопасным значением для биоматериалов и критерием оценки совместимости изучаемого материала с кровью. Анализ SEM показывал меньшую адгезию и агрегацию тромбоцитов без признаков морфологической деформации на покрытиях $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ по сравнению с подложкой Ti без покрытия и с покрытиями DLC. Анализ антимикробных свойств покрытия $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ в отношении бактерий *S. aureus* и *E. coli* выявил эффективное ингибирование размножения бактерий в течение 24 часов культивирования, в то время как меньшей активностью обладали поверхности титана и DLC.

Для биомедицинских исследований синтезированы серии образцов с составами $\text{BC}_{0.65}\text{N}_{0.04}\text{O}_{0.33}$, $\text{BC}_{0.64}\text{N}_{0.55}\text{O}_{0.43}$ и $\text{BC}_{0.64}\text{N}_{0.79}\text{O}_{0.45}$. Гемосовместимость покрытий оценивали с использованием крови кролика *in vitro*. Покрытия $\text{BC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ в ходе *in-vitro* экспериментов по изучению их взаимодействия с кровью показали, что степень гемолиза крови предельно мала (2,5 %), а взаимодействие как эритроцитов, так и тромбоцитов крови с плёнками $\text{BC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ значительно снижено по сравнению с поверхностью чистого сплава. Данные покрытия позволили замедлить время свертывания крови и увеличить время рекальцификации плазмы.

На основании физико-химических и биомедицинских исследований можно сделать вывод, что гидрофильные покрытия с составом $\text{SiC}_{1.30}\text{N}_{0.76}\text{O}_{0.87}$, имеющие значения шероховатости 17 нм и свободной поверхностной энергии 54,0 мН/м демонстрируют наилучшее сочетание твердости, модуля упругости, адгезии к подложке, цитосовместимости, гемосовместимости и бактерицидных свойств. Определены условия формирования стабильных, твердых, гидрофильных и гемосовместимых покрытий карбонитрида бора.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку данной работы (грант РФФИ-BRICS №18-53-80016). Авторы выражают благодарность Е.Я. Гатаповой (ИТ СО РАН), А.А. Сараеву (ИК СО РАН), М.Н. Хомякову (ИЛФ СО РАН) и сотрудникам ЦКП ИНХ СО РАН за помощь в характеристике образцов.

1. Bhaskar N., Sulyaeva V., Gatapova E., Kaichev V., Rogilo D., Khomyakov M., Kosinova M., Basu B. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. V.6. P.5571.
2. Суляева В.С., Гатапова Е.Я., Кожевников А.К., Рогило Д.И., Сараев А.А., Юшина И.В., Хомяков М.Н., Шаповалова А.А., Шаяпов В.Р., Bhaskar N., Tu R., Косинова М.Л. // ЖСХ. 2021. Т. 62. С. 1396.
3. Bhaskar N., Sulyaeva V., Gatapova E., Kaichev V., Khomyakov M., Kolodin A., Kosinova M., Basu B. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 576. P. 151760.

Фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами в твердых фазах и растворах.

Костин Г.А., Михайлов А.А., Столярова Е.Д., Яковлев И.А.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
kostin@niic.nsc.ru

Активный интерес исследователей к нитрозокомплексам рутения в последние десятилетия обусловлен возможностью фотохимических трансформаций фрагмента $(\text{RuNO})^{3+}$ - фотоизомеризации с образованием минимум двух метастабильных связевых изомеров в твердой фазе или фотодиссоциации в растворах с образованием свободного оксида азота (NO) и активных комплексов Ru (III).

В ходе исследования был синтезирован ряд новых нитрозокомплексов рутения с транс-координатой ON-Ru-F, обладающих рекордными температурами устойчивости метастабильных связевых изомеров MS1 (с координацией Ru-ON) и MS2 (с бидентатной координацией $\text{Ru} \leftarrow \text{N}_2\text{O}$). Определены структурные закономерности, влияющие на устойчивость связевых изомеров, и экспериментально подтвержден двухфотонный механизм образования изомера MS1 (рис. 1).

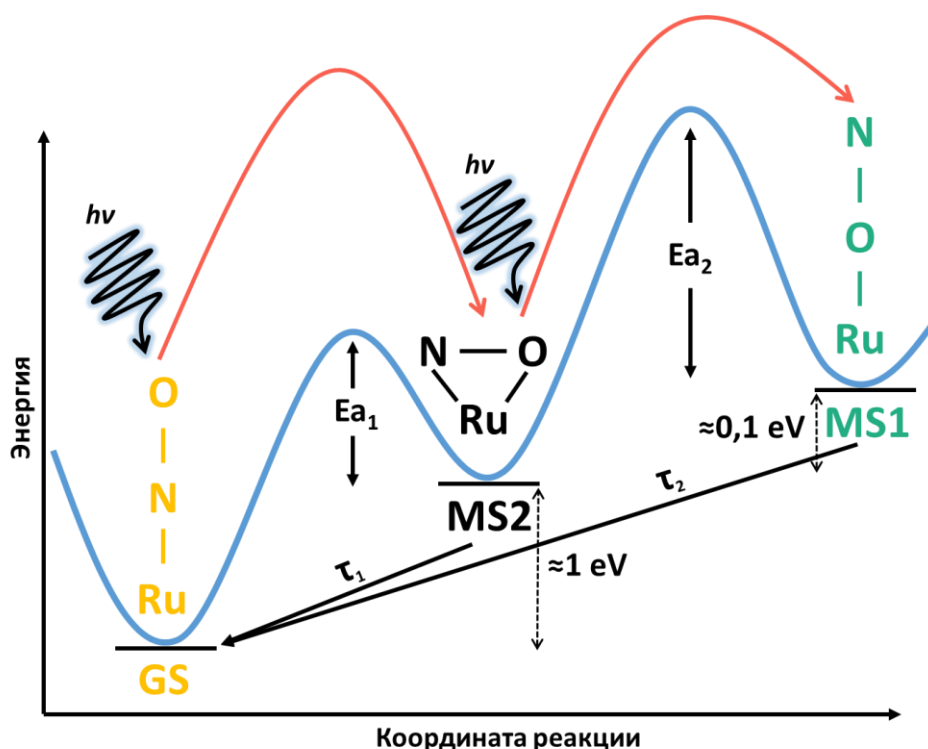


Рис. 1. Механизм изомеризации в комплексе $[\text{RuNOPy}_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$

Получены две серии комплексов $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$ и $\text{trans-}[\text{RuNOCl}_3\text{L}_2]$, где L – производные пиридина, имидазол, бензимидазол, для которых изучены процессы фотодиссоциации в различных растворителях и определена их биологическая активность, в том числе и фотоиндуцированная. Первичной фотохимической реакцией является разрыв связи Ru-NO, сопровождающийся процессом сольватации получаемого пятикоординированного интермедиата рутения(III). В зависимости от растворителя квантовый выход первичной стадии фотолиза варьируется в диапазоне 6-11%. Последующие фотолитические реакции связаны с восстановлением рутения(III) и процессами замещения и перегруппировки лигандов в получаемых комплексах рутения(II).

Исследована цитотоксичность полученных комплексов и показана возможность тонкой настройки цитотоксичности за счет подбора соответствующего органического лиганда.

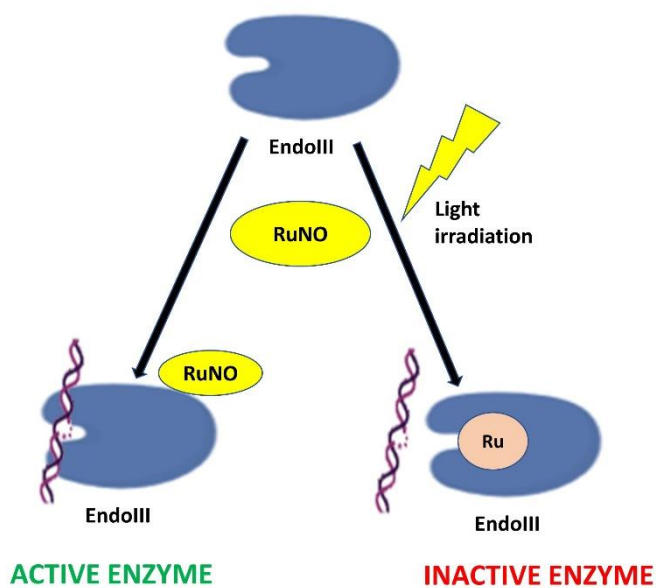


Рис. 2. Фотохимическое ингибирование EndoIII в присутствии нитрозокомплексов рутения.

In vitro показано, что комплекс $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(3\text{-MePy})_2\text{OH}]$ способен к фотоиндуцированному ингибированию ферментной активности ДНК гликозилаз из разных структурных суперсемейств после облучения синим светом (445 нм) (рис. 2). На основании данных MALDI-TOF предложен возможный механизм ингибирования, включающий взаимодействие рутений-содержащих продуктов фотолиза с активным центром белка.

1. Kostin, G.A. Mikhailov, A.A. Kuratieva, N.V. et al // *New J. Chem.* 2018. V. 42. 2018. P. 18928.
2. Mikhailov A., Wenger E., Kostin G. and Schaniel D. // *Chem. – A Eur. J.* 2019. V. 25. P. 7569.
3. Mikhailov, A.A., Vorobyev, V.A., Nadolinniy V.A. et al // *J. Photochem. Photob. A:* 2019. V. 373. P. 37.
4. Mikhailov A.A., Khantakova D.V., Nichiporenko V.A. et al // *Metallomics.* 2019. V. 11. P. 1999.
5. Mikhailov A.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V. et al // *Dalton Trans.* 2021. V.50. P. 2864.
6. Yakovlev I.A., Mikhailov A.A., Eremina J.A. et al // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 38. P. 13516.
7. Mikhailov A.A., Woike T., Gansmüller A. et al // *Spect. Acta - Part A: Mol. Biomol. Spectr.* 2021. V. 263. 120217.
8. Stolyarova E.D., Mikhailov A.A., Ulantikov A.A. et al // *J. Photochem. Photobio. A.* 2021. V. 421. P. 113520.

Особенности образования и разложения газовых гидратов в дисперсных и многофазных средах

Адамова Т.П.¹, Виллевалд Г.В.¹, Картопольцев С.А.¹, Манаков А.Ю.¹,
Родионова Т.В.¹, Сагидуллин А.К.¹, Скиба С.С.¹,
Смирнов В.Г.², Стопорев А.С.¹, Струков Д.А.¹

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

²Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН

В докладе будут представлены полученные в 2018-2022 гг экспериментальные результаты по особенностям процессов образования и разложения газовых гидратов в дисперсных и многофазных средах. Основные результаты этих исследований изложены в [1-11].

Было изучено гидратообразование в природных углях, глинах и мезопористых фазах γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 . Во всех исследуемых образцах присутствует несколько типов воды, отличающихся степенью взаимодействия воды со стенками пор (прочно связанная и свободная). Показано, что гидрат метана может образовываться из свободной воды и частично из связанной, при этом количество воды, превращенной в гидрат, пропорционально движущей силе образования гидрата. Обнаружено, что гидратообразование в мезопористых средах типа глин, силикагелей и пористых оксидах алюминия имеет качественные отличия от гидратообразования в природных углях. Так, в природных углях регистрируемые температуры разложения гидратов мало отличаются от равновесных, тогда как в мезопористых сорбентах и глинах наблюдается систематический сдвиг в область более низких температур (как и можно было предполагать для воды в ограничивающих наноразмерных порах). Были предложены концептуальные модели, объясняющие сделанные наблюдения. Предполагается, что основной причиной описанных отличий является предварительное вытеснение гидратообразователем адсорбированной в порах природных углей воды, при этом вода вытесняется в поры крупного размера. Фактически, в случае углей гидрат образуется из объемной воды.

Основным результатом исследований гидратообразования в многофазных средах является обнаружение неизвестной ранее формы роста гидратной пленки на границе между некоторыми водными растворами (дикарбоновые и поликарбоновые кислоты, ПАВ) и газообразного метана. Это газонаполненные округлые тела (похожие на пузырьки) неправильной формы, которые прорастают в объем водной фазы. Обсуждается возможный феноменологический механизм роста этих тел. Предположительно, адсорбция растворенных молекул на поверхности частиц гидрата ослабляет их взаимодействие между собой. При появлении трещин в старой, и уже достаточно толстой гидратной пленки, происходит быстрое разрастание тонкой пленки на образовавшейся водной поверхности. Эта пленка достаточно мягкая и выдавливается в объем воды в виде «пузырька». Предполагается, что подобные явления могут иметь место в реальных системах во время формирования газовых гидратов в водно-нефтяных дисперсиях.

1. Smirnov V.G., Manakov A.Y., Dyrdin V.V., Ismagilov Z.R., Mikhailova E.S., Rodionova T.V., Villevald G.V., Malysheva V.Y. // FUEL. 2018. V. 228. P. 123.
2. Adamova T.P., Stoporev A.S., Manakov A.Y. // Cryst. Growth Des.. 2018. V.18(11). P. 6713.
3. Stoporev A.S., Svarovskaya L.I., Strelets L.A., Lubov' K.A., Villevald G.V., Karpova T.D., Rodionova T.V., Manakov A.Y. // Chin. J. Chem. Eng. 2019. V. 27. № 3. P. 668.
4. Sagidullin A.K., Stoporev A.S., Manakov A.Y. // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 4. P. 3155.
5. Em Y., Stoporev A., Semenov A., Glotov A., Smirnova E., Villevald G., Vinokurov V., Manakov A., Lvov Y. // ACS Sust. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 21. P. 7860.
6. Stoporev A. S., Adamova T. P., Manakov A. Y. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 3. P. 1927.
7. Smirnov V.G., Dyrdin V.V., Manakov A.Y., Ismagilov Z.R. // Chin. J. Chem. Eng. 2020. V.28. № 2. P. 492.
8. Skiba S., Sagidullin A., Shapovalova A., Strelets L., Manakov A. // Petrol. Expl. Dev. 2021. V. 48. № 6. P. 1.
9. Smirnov V.G., Manakov A.Y., Lyrshchikov S.Y., Rodionova T.V., Dyrdin V. V., Ismagilov Z.R. // J. Mol. Liq. 2021. V. 328. art. 115486.
10. Adamova T.P., Manakov A.Yu., Elistratov D.S., Pil'nik A.A., Chernov A.A. // Int. J. Heat and Mass Trans. 2021. V.180. P.121775.
11. Sagidullin A., Skiba S., Adamova T., Stoporev A., Strukov D., Kartopol'cev S., Manakov A. // ACS Sust. Chem. Eng. 2022. V. 10(1). P. 521.

Совершенствование способов введения проб в плазменные источники при анализе веществ высокой чистоты и функциональных материалов

Медведев Н.С., Купцов А.В., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
medvedev@niic.nsc.ru

В настоящее время наиболее информативными методами количественного химического анализа (КХА) высокочистых веществ и функциональных материалов и их прекурсоров как по числу определяемых примесей, так и по пределам их обнаружения (ПО) являются масс-спектрометрия (МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с плазменными источниками возбуждения и ионизации: индуктивно связанной плазмой (ИСП) и двухструйным дуговым плазмотроном (ДДП).

Стандартный способ пробоподготовки для ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа это кислотное растворение твердых образцов с последующим введением в ИСП растворов проб, разбавленных в 10-100 раз для АЭС и 100-1000 раз для МС. При анализе твердых проб методом ДДП-АЭС пробы измельчают и разбавляют особо чистым графитовым порошком с последующим вдуванием в плазму потоком аргона. Необходимость разбавления проб при ИСП-МС, ИСП-АЭС и ДДП-АЭС анализе ограничивает возможности этих методов применительно к анализу высокочистых веществ (прекурсоров) и функциональных материалов (например, сцинтилляционных монокристаллов), особенно при использовании методик с предварительным концентрированием микропримесей. В связи с этим является актуальным поиск и разработка новых высокоэффективных способов введения проб в плазменные источники.

Электротермическое испарение (ЭТИ) основано на испарении анализируемых жидких и твердых проб с использованием т.н. графитовой кюветы (печи), нагреваемой по заданной температурной программе до 2000 - 2500°C, и последующем переносе аналитов в плазменный источник. Принципиальными особенностями ЭТИ, позволяющими существенно улучшить ПО микро- и нано-примесей, являются:

- возможность фракционного (раздельного) испарения аналитов и основы проб, что позволяет устранить матричные влияния;
- существенное снижение степени разбавления проб, позволяющее повысить коэффициент концентрирования, что особенно важно при анализе концентратов примесей (для КХА достаточно 50 мкл раствора);
- повышение отношения аналитического сигнала к сигналу фона;
- снижение вероятности внесения неконтролируемых загрязнений из реактивов, используемых для растворения и разбавления проб;
- возможность прямого анализа твердых проб.

В ходе выполнения работы было изучено испарение аналитов и элементов основы проб при различных температурных программах ЭТИ. Экспериментально обоснованы оптимальные инструментальные параметры ЭТИ для ИСП-МС, ИСП-АЭС и ДДП-АЭС анализа. Для снижения матричных и спектральных влияний реализовано раздельное (фракционное) испарение основы проб и аналитов. На примере КХА ряда веществ высокой чистоты: германия, кадмия, теллура, молибдена, вольфрама и их оксидов показаны преимущества и ограничения использования ЭТИ. Экспериментально доказано, что использование ЭТИ при ДДП-АЭС, ИСП-АЭС и ИСП-МС анализе позволяет достигать ПО аналитов в диапазоне от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Лазерная абляция (ЛА) твердых образцов это альтернативный растворению способ прямого введения твердых проб в ИСП. Нами впервые предложено и реализовано использование ЛА для

ИСП-МС анализа концентратов микропримесей т.н. «методом тонкого слоя». Суть метода тонкого слоя заключается в выпаривании растворов концентратов проб (объемом до 50 мкл) на предварительно очищенной от поверхностных загрязнений пластине из полупроводникового кремния и последующем анализе сухого остатка методом ЛА-ИСП-МС. Использование метода тонкого слоя исключает стадию разбавления концентратов примесей, что позволяет повысить коэффициент концентрирования, значительно уменьшить вероятность внесения загрязнений в процессе пробоподготовки и в результате существенно снизить ПО аналитов. Выполненная оценка аналитических возможностей метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-ИСП-МС показала, что пределы обнаружения 46 аналитов при анализе кислотных растворов концентратов примесей находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

1. Medvedev N.S., Volzhenin A.V., Saprykin A.I. // Atom. Spectrosc. 2021. Т. 42 № 2 С. 71.
2. Kuptsov A.V., Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I., Labusov V.A. // J. Anal. At. Spectrom. 2021. Т. 36. С. 2669.
3. Medvedev N.S., Volzhenin A.V., Saprykin A.I. // Microchem. J. 2020. Т. 157. С. 104970.
4. Lundovskaya O.V., Medvedev N.S., Tsygankova A.R., Volzhenin A.V., Saprykin, A.I. // Spectrochim. Acta - Part B. At. Spectrosc. 2021. Т. 177. С. 106049.
Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I. // Microchem. J. 2019. Т 145. С. 751.

Многоцентровые взаимодействия в соединениях переходных металлов

Мирзаева И.В., Рыжиков М.Р., Крючкова Н.А., Сыроквашин М.М., Козлова С.Г.
 Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
 dairdre@gmail.com

О многоцентровых взаимодействиях говорят, когда электронное строение вещества не может быть описано в рамках традиционных представлений о парных межатомных взаимодействиях, что чаще всего связано с делокализацией электронов. Однако широко распространенные в настоящее время методы квантовой химии, используемые для анализа электронного строения – NBO, AIM, ELF и др. – ориентированы на описание систем в терминах локализованных электронов и электронных пар. В этой связи, интерпретация электронного строения и свойств соединений с многоцентровыми взаимодействиями на данный момент встречает много трудностей.

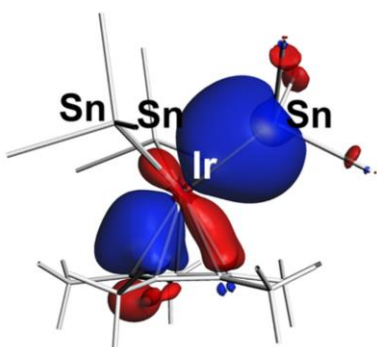


Рис. 1. NLMO, соответствующая многоцентральной связи Sn-Ir-Sp* в анионе $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SnCl}_3)_3]^-$.

Необходимо отметить, что многоцентровые взаимодействия оказывают большое влияние на свойства соединений. Например, ЯМР анионов $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{3-n}]^-$, $n = 1, 2, 3$, $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ [1], где наблюдается как избыточное экранирование за счёт токов в кольце Cp^* , так и транс-эффект, то есть усиленное влияние противоположных лигандов друг на друга. Аналогичные транс-эффекты рассматривались также в комплексных анионах $\text{cis-}[\text{X}_1\text{X}_2\text{Rh}(\text{CO})_2]^-$ ($\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [2]. Такого рода многоцентровые взаимодействия удобно описывать с помощью NBO (Natural Bond Orbitals) анализа, в котором они проявляются в виде частично заполненных нельюиссовских орбиталей и в наличии NLMO (Natural Localized Molecular Orbitals) с относительно равными вкладами нескольких атомов (Рис. 1). В

работах [1, 2] нами был проведен анализ влияния релятивистских эффектов и делокализации электронов на параметры ЯМР в рамках метода NBO.

Альтернативный способ описания локализации электронов – анализ функции ELF (Electron Localization Function). Соответствующий подход был успешно использован для выявления наличия трёхцентровых взаимодействий (бассейнов) в кластерах вольфрама $[\text{X}@\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^n$ ($n = 0, -2, -4$ для $\text{X} = \text{C}$; $n = +1, -1, -3$ для $\text{X} = \text{N}$) [3] и определения их роли в процессах восстановления (Рис. 2).

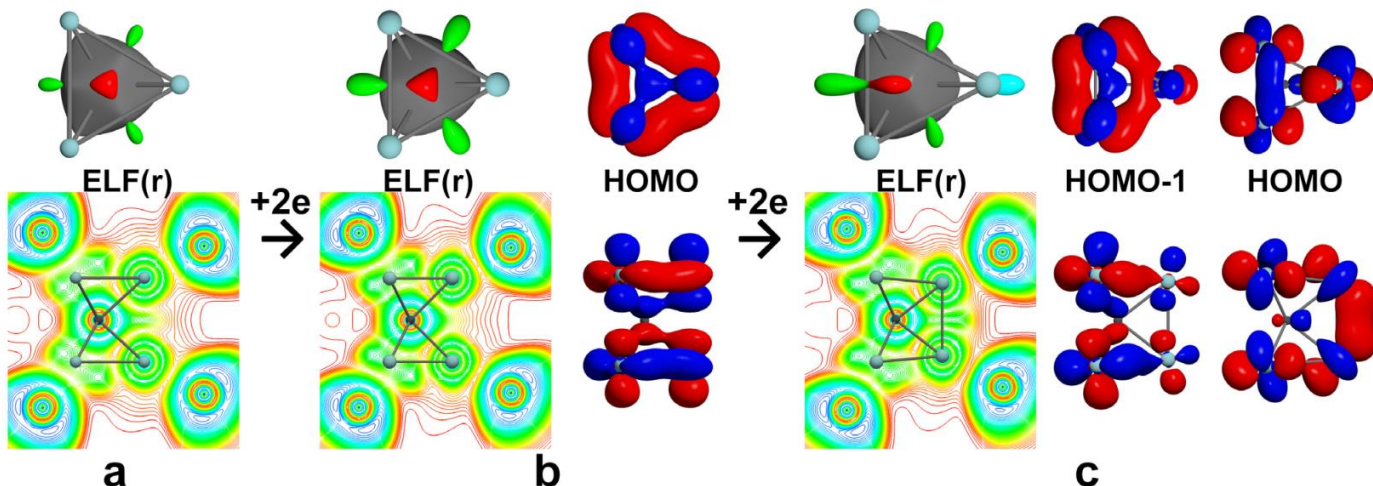


Рис. 2. Изоповрхность $\text{ELF} = 0.5$, срезы распределения ELF в плоскости W–C–W и молекулярные орбитали $[\text{C}@\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^n$ ($n = 0$ (a), -2 (b) -4 (c))

Такие трёхцентровые взаимодействия оказались характерны не только для кластеров вольфрама, но и для треугольных кластеров молибдена и для слоёв MoS₂, для которых впервые было предложено рассматривать такую характеристику как поверхность ширины запрещенной зоны [4].

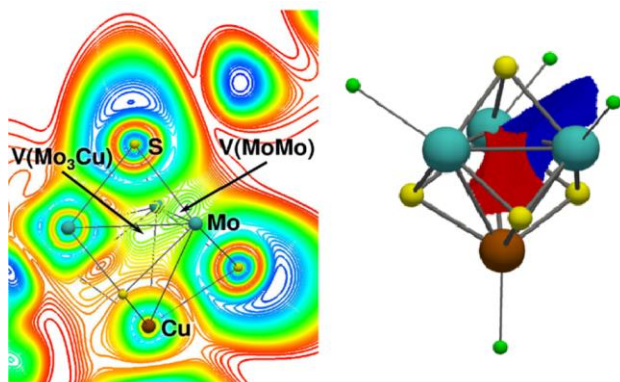


Рис. 3. Четырёхцентровый бассейн ELF в $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmbpy})_3]^+ + \text{CuCl}$.

корреляция между суммарной заселенностью связевых бассейнов ELF в таких системах и энергией связи в данных кластерах.

Трёхцентровый бассейн нового типа был обнаружен в кластерном соединении Os₃(CO)₁₂ [5], где были исследованы релятивистские эффекты и хиральность. Показано, что имеется кооперативный эффект для вклада атомов Os в сдвиг энергии за счёт слабых ядерных сил, который может быть связан с трёхцентровым взаимодействием Os-Os-Os.

В кубановых кластерах с ядром {Mo₃S₄M'} (M' = Cu, Ni, Pd) методом анализа распределения ELF были обнаружены уже четырехцентровые взаимодействия [6] (Рис. 3). Обнаружена

1. Mirzaeva I.V. // *Comp. Theor. Chem.* 2021. V. 1205. P. 113432.
2. Мирзаева И.В., Козлова С.Г. // *ЖСХ* 2019. Т.60. № 11. С. 1821.
3. Ryzhikov M.R., Kozlova S.G. // *Polyhedron*. 2019. V. 173. P. 114131.
4. Ryzhikov M.R., Kozlova S.G. // *Int. J. Quant. Chem.* 2021. V. 121, № 23. P. E26803.
5. Ryzhikov M.R., Mirzaeva I.V., Kozlova S.G., Mironov Y.V. // *Molecules*. 2021. V.26. P.3333.
6. Kryuchkova N.A., Ryzhikov M.R., Syrokvashin M.M. // *J. Clust. Sci.* 2021. V. 32. P. 415.

Взаимодействие комплексов золота(III) и золота(I) с тиолсодержащими кислотами

Миронов И.В., Харламова В.Ю., Макотченко Е.В.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
imir@niic.nsc.ru
kharlamova@niic.nsc.ru
evm@niic.nsc.ru

Комплексы золота(III) и золота(I) находят реальное широкое применение. В первую очередь это относится к медицине, где комплексы золота(I) уже около ста лет используются для лечения ревматоидного артрита. Кроме того, с конца 90-х годов прошлого века ведутся широкие исследования применения комплексов золота(III) в качестве противоопухолевых средств, и результаты показывают, что многие комплексы эффективнее аналогичных соединений платины(II). Для этих целей обычно используют комплексы золота(III) с полидентатными N-содержащими лигандами. Однако применение комплексов золота(III) в качестве противоопухолевых средств сопряжено с многочисленными процессами их взаимодействия с окружением

в физиологических условиях. Основные из них – это замещение лигандов и особенно редокс процессы с участием тиолсодержащих кислот, присутствующих в плазме крови и цитоплазме. Главным образом, речь идет о цистеине и глутатионе. В результате этих процессов до требуемого места применения доходит совсем другой комплекс, отличный от того, что был взят в начале. Таким образом, изучение процессов с участием комплексов золота в физиологических условиях, как их кинетики, так и равновесий, является важной задачей. Результаты позволили бы лучше понять механизм действия, а также более целенаправленно подходить к выбору самих исходных комплексов.

Термодинамическая устойчивость комплексов золота(III) с тиолами очень высока. Тиолы легко замещают другие лиганды, однако время жизни таких комплексов обычно очень мало вследствие внутрисферных редокс процессов, приводящих к восстановлению золота(III) в золото(I) и окислению тиола. Комплексы золота(I) с тиолами, напротив, очень устойчивы. Известны два вида комплексов золота(I): полимерные $Au_mRS_n^z$ с соотношением n/m около 1 и обычные $Au(RS)_2^z$. В нейтральной среде при избытке тиола в растворе преобладают, естественно, бис-комплексы $Au(RS)_2^z$, хотя при снижении pH их доля значительно уменьшается.

В предлагаемом докладе рассматриваются результаты исследований комплексов золота(I) с цистеином, глутатионом и тиомалатом, а также процессов с их участием в водном растворе. Вследствие их очень высокой устойчивости, такие комплексы, как полимерные $Au_mRS_n^z$, так и бис-комплексы $Au(RS)_2^z$, являются основными продуктами, в которые переходит золото(III) при восстановлении тиолсодержащими кислотами в физиологических условиях. Несмотря на высокую термодинамическую устойчивость, тиолатные комплексы золота(I) сохраняют лабильность в отношении обмена лигандами, то есть, способны вступать в реакции замещения с другими тиолами, присутствующими в растворе. Также, на примере нескольких комплексов золота(III), исследованы редокс процессы (восстановление) с участием тиолсодержащих кислот. Константы равновесий таких процессов очень высоки, и они должны идти до конца. Механизм процесса включает несколько стадий, первые две из которых – замещение лиганда в комплексе золота(III) на RS^- и внутрисферное восстановление – протекают быстро. При недостатке тиола дальнейшее восстановление золота(III) идет медленно, в основном за счет недоокисленных форм тиола RSO_nH .

При значительном ($> 1/4$) избытке тиола основной продукт его окисления – дисульфид. Продукты восстановления золота(III) – тиолатные комплексы золота(I) $Au_mRS_n^z$ и $Au(RS)_2^z$.

1. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 525. Номер статьи 120500
2. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // *Gold Bull.* 2021. V. 54. issue 1. P. 37.
3. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // *J. Solut. Chem.* 2020. V. 49. Issue 5. P. 583.
4. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. // *J. Solut. Chem.* 2018. V. 47. N 3. P. 511.
5. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // *ЖНХ*. 2018. Т. 63. № 7. С. 933.
6. Миронов И.В., Макотченко Е.В. // *ЖНХ*. 2018. Т. 63. № 12. С. 1646.

7.

ReI₃ как предшественник для получения новых тетраэдрических цианидных кластерных комплексов рения

Миронов Ю.В., Пронин А.С., Гайфулин Я.М.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
yuri@niic.nsc.ru

Несмотря на то, что становление химии кластерных комплексов произошло ещё в 60-х годах прошлого века, интерес к получению кластерных соединений неизменно растёт, и актуальной задачей остается разработка методик синтеза новых комплексов. Часть работ, посвященных решению данной задачи, направлена на поиск перспективных исходных соединений для получения кластерных комплексов. В данной работе в качестве предшественника для синтеза новых кластеров было предложено использовать иодид рения (III).

В ходе работы было установлено, что использование ReI₃ в качестве стартового соединения и относительно невысоких температур синтеза ($T = 350\text{--}550^\circ\text{C}$) открывает широкие возможности для получения различных кластерных соединений. Впервые получены цианидные кластерные комплексы рения с такими внутренними лигандами, как CCN^{3-} (Рис. 1а), PO^{3-} , PO_2^{3-} , As^{3-} , AsO^{3-} , Sb^{3-} , Bi^{3-} , некоторые из которых ранее не были описаны не только для кластерной химии, но и для координационной химии в целом [1-7]. Обнаружено, что свойства пниктоген-содержащих кластерных соединений в значительной степени отличаются от свойств ранее полученных халькогенидных кластеров. Так, на примере тетраэдрических комплексов с элементами 15 группы продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения без разрушения кластерного ядра.

Найдены экспериментальные условия получения солей гетерометаллических кластерных анионов $[\{\text{Re}_2\text{W}_2\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{Mo}_3\text{ReQ}_4\}(\text{CN})_{12}]^{7-}$, $[\{\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) в виде индивидуальных соединений [8]. Установлено, что основными факторами, влияющими на состав кластерного ядра, являются температура синтеза и соотношение исходных реагентов. На примере частичного замещения атомов рения в кластерных ядрах $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) на атомы молибдена или вольфрама показано, что такая модификация практически не изменяет геометрию кластерного ядра, но значительно меняет его физико-химические свойства, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные.

Впервые получены семиядерные $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4\}(\text{CN})_9]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; Рис. 1б) и $\text{K}_7[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_9]$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$), восьмиядерный $\text{K}_8[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]$ (Рис. 1в) и двенадцатиядерный $\text{K}_9[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]$ кластерные комплексы рения. Измерение магнитной восприимчивости семиядерных кластерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

Таким образом, в результате работы получена важная фундаментальная информация о возможности использования ReI₃ как для получения новых типов кластерных соединений рения, так и для синтеза гетерометаллических кластеров рения с молибденом или вольфрамом. Результаты данной работы вносят существенный вклад не только в развитие химии кластерных комплексов рения, но и могут быть направлены на дальнейшее исследование возможности использования иодидов применительно к другим кластерообразующим металлам.

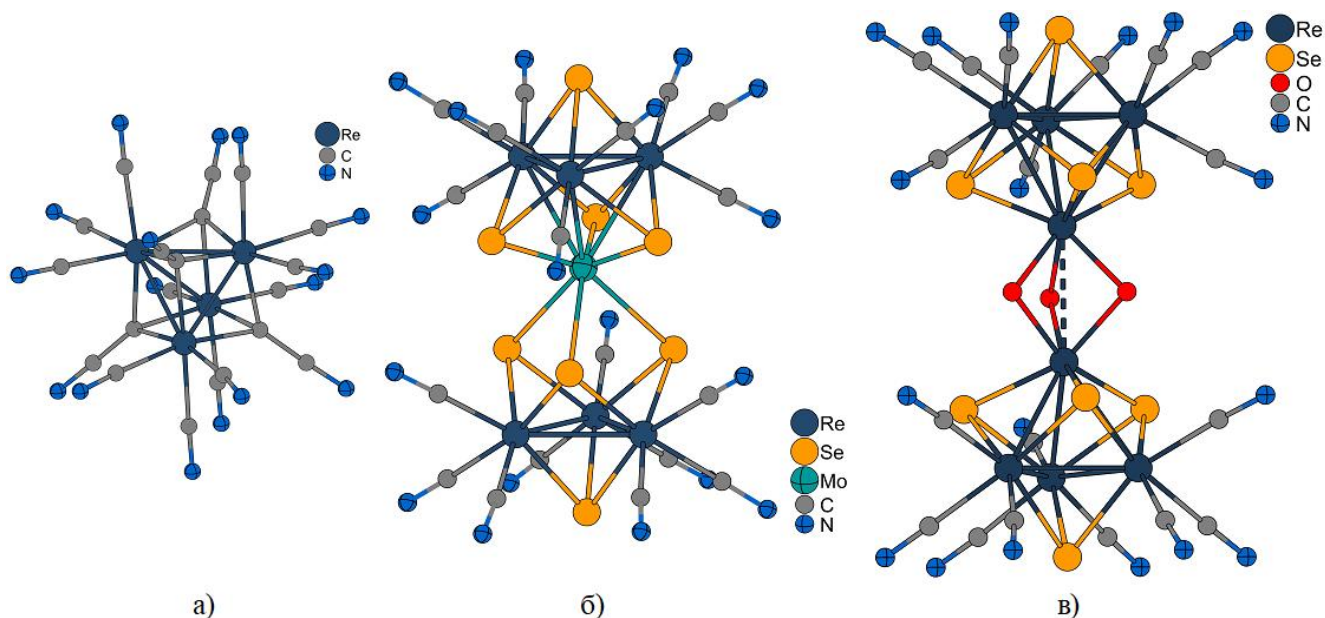


Рис. 1. Структура анионов $[\{\text{Re}_4(\text{CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (а), $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MoSe}_4\}(\text{CN})_9]^{8-}$ (б) и $[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]^{8-}$ (в).

1. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // J. Clust. Sci. 2019. V. 30. No. 5. P. 1253.
2. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Novozhilov I.N., Mironov Y.V. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. No. 11. P. 7368.
3. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Журн. структ. химии. 2020. Т. 61. № 1. С. 100.
4. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Yanshole V.V., Mironov Y.V. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. No. 14. P. 9710.
5. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 11. С. 2129.
6. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. No. 7. P. 4371.
7. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 516.
8. Пронин А.С., Брылев К.А., Ströbele M., Meyer H.-J., Миронов Ю.В. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62. № 7. С. 1157.
9. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S., Lavrov A.N., Yanshole V.V., Mironov Y.V. // Inorg. Chem. Front. 2022. V. 9. No. 1. P. 186.

Низкоразмерные неорганические соединения во внутренней полости углеродных нанотрубок: особенности электронных взаимодействий и свойств.

Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Седельникова О.В., Федосеева Ю.В., Федосова А.А., Гурова О.А.,
Пушкаревский Н.А., Гребенкина М.А., Лавров А.Н., Чехова Г.Н., Сысоев В.И.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
spectrum@niic.nsc.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают цилиндрическим внутренним пространством, защищающим инкапсулированные компоненты от внешней среды и придающие им специфические свойства. На примере заполнения ОУНТ дихлоридом ртути (HgCl_2) мы выявили, что стенки УНТ катализируют его преобразованию в дихлорид ртути (Hg_2Cl_2).

Заполнение ОУНТ и извлечение инкапсулированных соединений из их полостей являются направлением их использования для адресной доставки реакционноспособных соединений. Такое исследование было проведено на примере ОУНТ, заполненных серой. Образцы были синтезированные ампульным методом. Морфология и химическое состояние углерода и серы были проанализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), термогравиметрического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения. Была продемонстрирована успешная инкапсуляция серы внутри полостей ОУНТ. Нам удалось выявить особенности взаимодействия ОУНТ с серой во внутренней полости и на внешних стенках. Экспериментально продемонстрировано донорно-акцепторное взаимодействие между инкапсулированной серой и ОУНТ-хозяином. Наполненные серой ОУНТ облучали *in situ* полихроматическим фотонным пучком высокой интенсивности. В результате был выявлен транспорт серы из внутренней полости на поверхность пучков ОУНТ.

Соединения серы внутри ОУНТ способны изменить функциональные свойства нанотрубок. Так мы продемонстрировали разницу в сенсорных свойствах ОУНТ с покрытием и наполнением серой по отношению к газообразному диоксиду азота. Заполненные серой нанотрубки с серным покрытием показали выдающуюся чувствительность к обнаружению диоксида азота в диапазоне от 1 до 10 частей на миллион благодаря участию серы в переносе заряда между нанотрубками и адсорбированными молекулами. В наших исследованиях мы используем коммерческие ОУНТ TUBALL, произведенные компанией ОКСИАЛ. Нами разработана схема двухступенчатой очистки, включающей обработку концентрированными кислотами HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и раствором $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ с последующей магнитной сепарацией. Достигается степень чистоты ОУНТ выше 99%. Захваченные в полости наночастицы железа проявляют ферромагнитные свойства. После взаимодействия с серой ферромагнитные свойства образца исчезают и появляется антиферромагнитный переход, в формировании которого участвует, по нашему мнению, поверхность наночастиц FeS_2 .

Заполнение ОУНТ фосфором привело к формированию во внутренней полости цепочек, близких по строению к волокнистому красному фосфору. С помощью комплексного экспериментального и теоретического исследования показано, что в полостях среднего диаметра (1,6—2,9 нм) фосфор образует линейные цепи P_8P_2 и сшитые двойные цепи, характерные для кристаллических форм красного фосфора. Термогравиметрические измерения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия выявили до 8 ат.% элементарного фосфора, а энергодисперсионное рентгеновское картирование высокого разрешения продемонстрировало элементарный фосфор, заполняющий ОУНТ. Получено детальное соответствие между результатами моделирования с использованием теории функционала плотности, ПЭМ высокого

разрешения и низкочастотной КРС спектроскопией. Идентифицирован характерный спектроскопический сигнал от сшивания цепей фосфора.

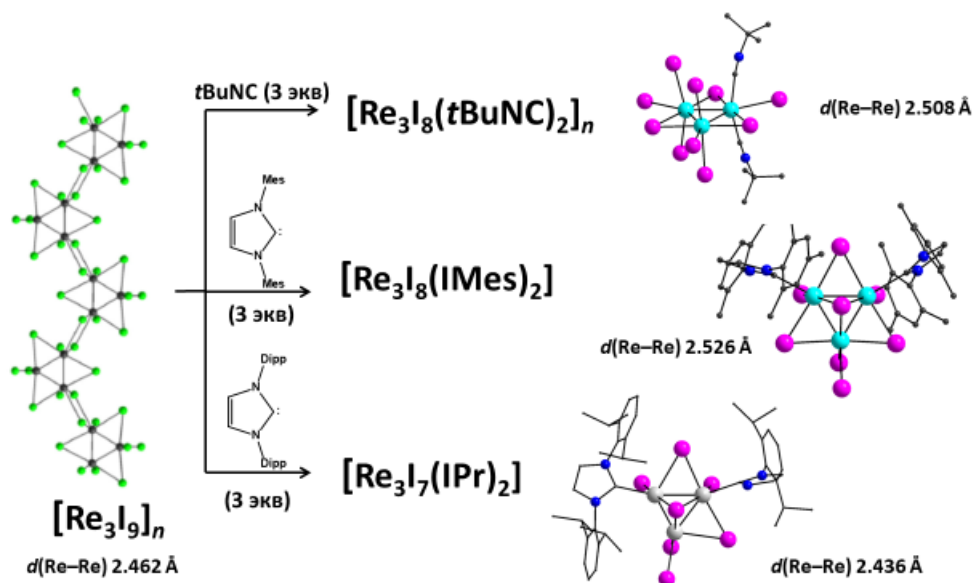
1. Fedoseeva Yu.V., Orekhov A.S., Chekhova G.N., Koroteev V.O., Kanygin M.A., Senkovskiy B.V., Chuvilin A., Pontiroli D., Ricco M., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. P. 8643.
2. Gurova O.A., Arhipov V.E., Koroteev V.O., Guselnikova T.Ya., Asanov I.P., Sedelnikova O.V., Okotrub A.V. // *Phys. Status Solidi B*. 2019. V. 256. № 9. P.1800742.
3. Sedelnikova O.V., Gurova O.A., Makarova A.A., Fedorenko A.D., Nikolenko A.D., Plyusnin P.E., Arenal R., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 5. P. 818.
4. Okotrub A.V., Chernov A.I., Lavrov A.N., Gurova O.A., Shubin Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Zvezdin A.K., Lahderanta E., Bulusheva L.G., Sedelnikova O.V. // *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*. 2020. P. 2000161.
5. Impellizzeri A., Vorfolomeeva A.A., Surovtsev N. V., Okotrub A. V., Ewels C.P., Rybkovskiy D. V. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. V. 23. № 31. P. 16611.
6. Sedelnikova O.V., Sysoev V.I., Gurova O.A., Ivanov Y.P., Koroteev V.O., Arenal R., Makarova A.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. // *Carbon*. 2022 V.186. P. 539.
7. Rybkovskiy D.V., Koroteev V.O., Impellizzeri A, Vorfolomeeva A.A., Okotrub AV, Chuvilin A.L., Bulusheva L.G., Ewels C.P. // *ACS Nano*, рецензирование.

Иодиды ранних переходных металлов

Соколов М.Н.

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

Иодиды переходных металлов до последнего времени привлекли гораздо меньше внимания, чем их хлоридные и бромистые аналоги, хотя почти полвека назад вышла книга, посвященная только этой теме [1]. Ситуация резко стала меняться после 2011 года, когда нами было показано, что кластерные йодиды общей формулы $[\{M^II(\mu_3-I)_8Y_6\}^n]$, где М представляет собой Мо или W, а Y представляет собой внешний (апикальный) органический/неорганический лиганд, обладают превосходными фотолуминесцентными свойствами, намного превосходящими аналогичные производные более легких галогенов по квантовому выходу и времени фосфоресценции [2]. Оказалось также, что молибден и вольфрам образуют устойчивые четырех и пятиядерные йодидные кластеры. Двигаясь как влево, так и вправо в периодической таблице, мы сталкиваемся с другими интересными кластерными йодидами. Так, кластеры тантала $[Ta_6I_{12}L_6]^{2+}$ неожиданно оказываются более стойкими к окислению по сравнению с хлоридными и бромидными аналогами, и обладают мощным рентгеноконтрастным эффектом [3] и фотокаталитической активностью. Re_3I_9 , содержащий треугольные кластерные фрагменты, оказался чрезвычайно лабильным и легко преобразуется в кластеры других структурных типов, как показано на нижеприведенной схеме [4]. Легко доступный RuI_3 может быть использован для получения гетерометаллических кластеров, например, Vi_4RuI_2 , в мягких условиях.



1. Holsten R.F. Iodide metals and metal iodides, J. Wiley and Sons, Inc. NY – London, 1968.
2. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresykina E.V. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 6375.
3. Shamshurin M.V., Mikhaylov M.A., Sukhikh T. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 14. P. 9028.
4. Petrov P.A., Sukhikh T.S., K.A., Nadolniny V.A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. N. 9. P. 6746.

Эффективные высокотемпературные термоэлектрические материалы на основе сульфидов РЗЭ как альтернативные источники энергии

Сотников А.В., Баковец В.В.

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

sotnikov@niic.nsc.ru

В связи с огромными запасами тепловых ресурсов в недрах Земли и увеличением спроса на потребление электрической энергии, разработка и оптимизация новых устройств, генерирующих электроэнергию из природного и техногенного тепла, является актуальным решением проблемы энергетического кризиса. Вместе с тем потери большого объема тепла (около 70% мировой энергии), выделяющегося в автомобилях, многочисленных техногенных и заводских процессах, оказывают принципиальное влияние на происходящие в природе климатические изменения, такие как парниковый эффект и глобальное потепление. Таким образом, необходимо проводить поиск новых альтернативных источников энергии, не оказывающих влияние на климатические изменения. Для решения подобных задач предпочтительнее использовать термогенераторы на основе термоэлектрических материалов (ТЭМ) – устройств, преобразующих тепловую энергию в электрическую. Внедрение таких устройств несомненно позволит существенно экономить и аккумулировать мировые запасы электроэнергии. С другой стороны, использование ТЭМ поспособствует замещению бензиновых и дизельных двигателей на гибридные моторы с термоэлектрическими преобразователями тепловых потерь, что существенно сократит выбросы угарного газа в атмосферу и повысит энергетическую эффективность.

Представленная работа посвящена созданию *эффективных высокотемпературных термоэлектрических* материалов на основе сульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их твердых растворов со структурным типом Th_3P_4 . В работе синтезированы высокооднородные по распределению элементов керамические образцы твердых растворов РЗЭ. Проведена детальная физико-химическая характеристика образцов по морфологии, наноструктуре, химическому и фазовому составам набором современных методов. В работе были использованы – РФА (фазовый анализ и определение величин ОКР), SEM (химический состав, морфология поверхности и

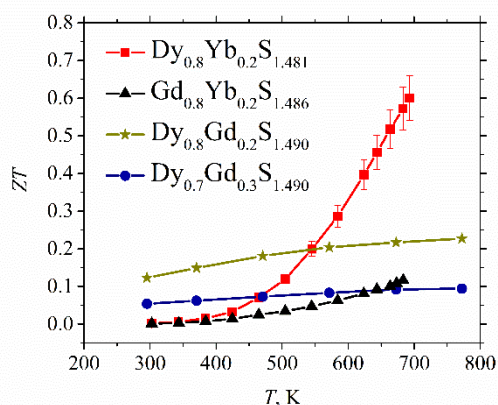


Рис 1. Температурные зависимости параметра ZT.

однородность распределения элементов), РФЭС- (определение зарядового состояния ионов в приповерхностных слоях образцов) и КРС- спектроскопии (анализ фонов спектра), а также изучены магнитные свойства. На полученных керамических поликристаллических образцах проведены исследования температурных зависимостей термоэлектрических параметров: коэффициента Зеебека (S), удельного сопротивления (ρ) при $T = 300\text{--}773$ К и коэффициента теплопроводности (κ) при $T = 300\text{--}973$ К, а также параметра термоэлектрической (ZT) добротности при $T = 300\text{--}773$ К.

Установлены закономерности изменения термоэлектрических параметров от изменений реальной структуры полученных материалов с описанием природы и механизма конверсии тепла в электрическую энергию. Получены новые знания по дизайну материалов со сложными кристаллическими структурами для дальнейшей оптимизации их термоэлектрических свойств. На основании результатов исследований отработаны рекомендации по синтезу твердых растворов $\gamma\text{-Ln}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{S}_{1.5-y}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{Ln}^* = \text{Gd}, \text{Yb}$) оптимального химического состава для достижения

максимальной термоэлектрической эффективности. Полученные фундаментальные данные существенно расширили представления о химии твердых растворов сульфидов редкоземельных элементов со структурным типом Th_3P_4 , а также обеспечили теоретическую основу для развития новых комплексных химико-технологических подходов формирования материалов с повышенными значениями термоэлектрической добротности $ZT \geq 0.6$ (Рис. 1) и высокими коэффициентами полезного действия термоэлектрических устройств $\eta \geq 15\%$, что обеспечено высокой термической устойчивостью полупроводников сульфидов РЗЭ, и, соответственно, повышением КПД устройств согласно термическому циклу Карно, при эксплуатации их при высоких температурах.

Установлено, что тенденция увеличения эффективности ZT термоэлектрических материалов на основе сульфидов РЗЭ при повышенных температурах (Рис. 1), может получить дальнейшее развитие при увеличении электропроводности материала за счет оптимального изменения заселенности и взаимодействия f – орбиталей различных РЗЭ в твердых растворах сульфидов, оксидов и оксосульфидов. При этом предусматривается уменьшение теплопроводности материалов за счет усложнения реальной структуры керамических поликристаллических образцов. Представляется, что наиболее перспективным направлением в достижении поставленной цели является синтез композитов с наноструктурой «ядро-оболочка», чему в настоящее время в основном посвящены исследования высокотемпературных термоэлектрических материалов.

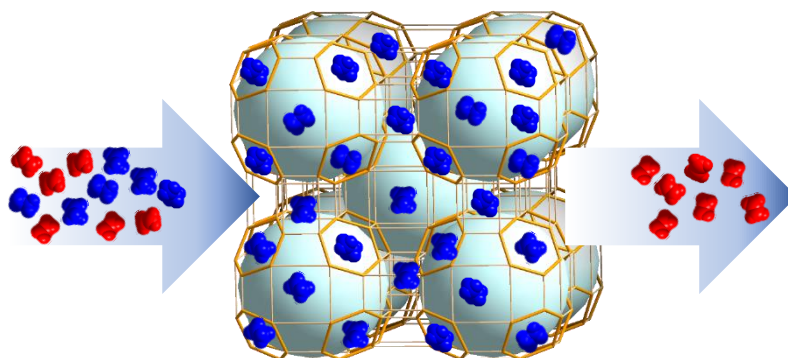
1. Sotnikov A.V., Syrovkashin M.M., Bakovets V.V., Filatova I.Yu., Korotaev E.V., Agazhanov A.Sh., Samoshkin D.A. // J. Am. Chem. Soc. 2022. (Опубликована в раннем доступе).
2. Сотников А.В., Баковец В.В., Michihiro Ohta, Агажанов А.Ш., Станкус С.В. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 4. С. 537.
3. Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V., Korotaev E.V., Pishchur D.P., Shkatulov A.I. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. N. 10. P. 4773.
4. Сотников А.В., Баковец В.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Пищур Д.П., Соколов В.В. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 3. С. 482.

Новые семейства пористых металл-органических каркасов НИИС для адсорбционного разделения углеводородов

Лысова А.А., Сапьяник А.А., Коваленко К.А., Самсоненко Д.Г., Барсукова М.О., Низовцев А.С., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.

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

В современной химической промышленности разделение смесей на компоненты происходит путем высокотемпературной (или криогенной) дистилляции, что требует значительных расходов энергии. Переход к мембранному или адсорбционному разделению позволяет значительно снизить энергозатраты, но требует создания новых эффективных пористых материалов и сорбентов. В последние годы металл-органические каркасы рассматриваются как новые перспективные материалы для адсорбционного разделения углеводородов. В настоящем докладе, основанном на наших исследованиях, выполненных в последние годы, рассмотрены результаты, относящиеся к использованию трех новых семейств пористых металл-органических каркасов **НИИС-10**, **НИИС-20** и **НИИС-30** (НИИС – Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry) для разделения промышленно важных смесей углеводородов, в том числе этана и этилена, бензола и циклогексана, а также изомеров ксилола. Каркасы семейства **НИИС** демонстрируют рекордные значения избирательной сорбции этана по сравнению с этиленом, бензола по сравнению с циклогексаном и *орто*-ксилола по отношению к другим изомерам ксилола.



1. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.F., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 17260.
2. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 20561.
3. Sapianik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Barsukova M.O., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56, 8241.
4. Barsukova M.O., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Sapianik A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 2996.
5. Sapianik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A., Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021. V. 13. P. 14768.
6. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Klyamkin S.N., Berdonosova E.A., Fedin V.P. // *Microporous Mesoporous Mat.* 2021. V. 328. P. 111478.
7. Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Патент на изобретение № 2748421, зарегистрирован 25 мая 2021 года.