

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

Конкурс - Конференция 2018
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

посвященная 110-летию со дня рождения
д.х.н., профессора
Валентина Михайловича Шульмана

24-25 декабря 2018



Новосибирск 2018

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

**Конкурс-конференция молодых учёных,
посвящённая 110-летию со дня рождения
д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана**

24-25 декабря 2018 года

Новосибирск, 2018

Программа и тезисы докладов конкурса-конференции молодых учёных, посвящённой 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана / Ответственный за выпуск Е. В. Лидер. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2018, 44 с.

В сборнике представлены тезисы докладов молодых учёных, включённых в программу конкурса-конференции молодых учёных Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. Ежегодная конкурс-конференция в 2018 году посвящена 110-летию со дня рождения человека-легенды ИНХ СО РАН д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана. Представленные доклады охватывают основные направления научно-исследовательских работ проводимых в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Сайт конференции:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/snm/792-konkurs-konferentsiya-molodykh-uchjonykh/konkurs-konferentsiya-2018>

Организационный комитет:

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

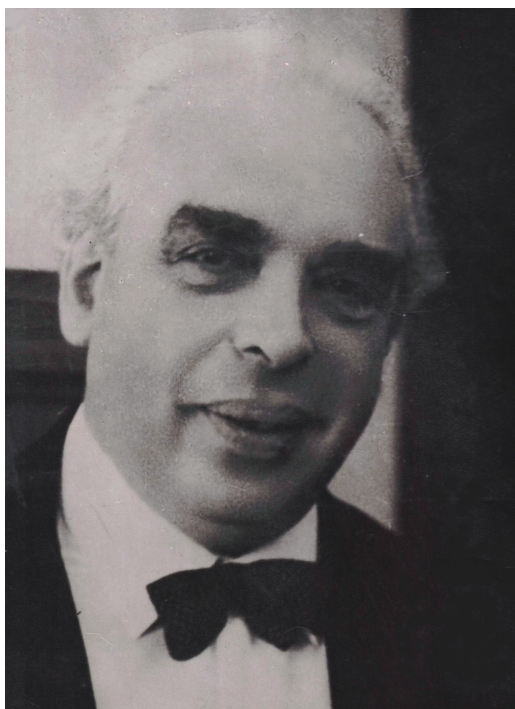
Е.В. Лидер, к.х.н., председатель СНМ ИНХ СО РАН

К.А. Виноградова, к.х.н.

Е.С. Викулова, к.х.н.

Д.Б. Кальный, к.х.н.

В.С. Коренев, к.х.н.



О В.М. Шульмане (некоторые уроки ученого и педагога)

В 1958г. наш институт являл собой слабый саженец, перенесенный в суровую сибирскую землю. За тридцать лет саженец превратился в цветущее дерево. У саженца оказались сильные корни, связанные с основными центрами советской химии, что позволило впитать опыт предшественников. Многие сегодня почувствовали, что перестройка нашего отношения к делу требует обращения к зачастую забытым лучшим традициям предшественников, возрождения исторической памяти, позволяющей верить в способность народа преодолевать трудности своими силами и за счет своего разума.

Одним из Китов, на которых покоится институт, служит химия координационных соединений, пионерами которой в институте были Б.В. Птицын и В.М. Шульман. Через этих выдающихся ученых прослеживается цепочка Л.А. Чугаев – А.А. Гринберг – Б.В. Птицын, В.М. Шульман, свидетельствующая о знатной научной родословной химиков-комплексников ИНХ. Принадлежность к школе – важная черта, позволяющая исследователя легче видеть логику развития избранного раздела науки. Без этого можно уподобиться кораблю без руля и компаса. Химикам-комплексникам ИНХ повезло со школой. Л.А. Чугаев одна из наиболее ярких фигур отечественной химии, человек разносторонних научных знаний (органик, неорганик, физико-химик), прекрасный лектор и педагог. Л.А. Чугаев был в рядах тех ученых, которые не только приветствовали крушение монархии и власти буржуазии, но и сразу отдали все свои силы молодой Советской республике. По инициативе Л.А. Чугаева был создан ряд новых научных учреждений, в том числе знаменитый Институт для изучения платины и других благородных металлов. Поразительно, но этот институт был основан в тяжелейший 1918 год! Л.А. Чугаев «отличался необыкновенной скромностью» (П.В. Циклинский) и «был в полном смысле непрактический человек» (В.Н. Ипатьев), не думавший в науке о личной пользе. Эти прекрасные черты российского интеллигента особенно необходимо вспомнить сейчас, когда даже в науке и возле нее появилось

немало слишком «практических людей». Будущий академик А.А. Гринберг в 1920 г. вошел еще студентом в число сотрудников Института для изучения платины и выполнил под руководством Л.А. Чугаева свое первое исследование по координационной химии. Случилось так, что Л.А. Чугаев безвременно умер от брюшного тифа в 1922 г. А.А. Гринбергу в будущем предстояло стать воспитателем и главой ленинградской школы химиков-комплексников, к которой принадлежали Б.В. Птицын и В.М. Шульман.

В 1931 г. В.М. Шульман еще студентом начал в Институте платины под руководством А.А. Гринберга работу над комплексными соединениями благородных металлов. По нынешним меркам это было совсем маленькое учреждение: в институте работало всего 13 сотрудников. Но этими сотрудниками были Н.С. Курнаков, В.И. Вернадский, В.Г. Хлопин, В.В. Лебединский, И.И. Черняев, А.А. Гринберг, Б.В. Птицын и другие! Да, побеждать можно не числом, а умением. В науке это правило тоже годится. Влияние А.А. Гринберга и насыщенная творческими идеями атмосфера Платинового института предопределили научную любовь В.М. Шульмана – химию координационных соединений. В первых двух публикациях В.М. Шульмана (в соавторстве с Гринбергом и Хоруженковым) было установлено существование геометрической изометрии для соединений палладия. Этот классический результат вошел в учебники.

Наибольший размах работы по изучению комплексных соединений приобрели после перехода В.М. Шульмана с 1958 г. в ИНХ, в котором им была основана лаборатория химии лантанидов (нынешняя лаборатория синтеза комплексных соединений). В Новосибирске В.М. Шульманом и его многочисленными учениками были получены крупные результаты как в развитии ряда фундаментальных проблем химии комплексных соединений, так и в приложении фундаментальных достижений, чему В.М. Шульман уделял большое внимание. Наиболее важные результаты дали работы по изучению комплексообразования металлов с серо- и селеносодержащими лигандами. Синтезировано значительное число новых соединений (данные вошли в справочник Гмелина), изучена их устойчивость в растворах, для чего был развит оригинальный потенциометрический метод, основанный на изучении систем лиганд – окисленная форма лиганда – ион металла (ЛОФЛ). Метод описан в нескольких монографиях и используется в ряде лабораторий страны. На основе применения комплексообразования были созданы новые растворные методы получения сульфидов и селенидов металлов, используемых в люминофорной технологии. Методы описаны в классическом руководстве Брауэра. Все эти достижения легли в основу докторской диссертации Валентина Михайловича.

Валентин Михайлович в своей работе никогда не забывал знаменитое определение химии как науки о веществах и их превращениях, и неустанно подчеркивал, что в наше время, насыщенное физическими методами и математическими приемами, значение химии отнюдь не уменьшается. Прошедшие годы лишь подтвердили его правоту. Требования современной техники поставили перед химиками новые сложные задачи по созданию веществ и материалов. Их решение требует выдумки, изощренной экспериментальной техники и широты в химических знаниях. Труд химика-синтетика не всегда внешне эффектен, трудоемкая химическая «кухня», к тому же и вредная, далеко не сразу дает желанное блюдо. Не каждого из студентов такой труд привлекает. Иногда пульт ЭВМ или ручки спектрометра притягивают больше, чем колба или печь. Возникает ситуация подобная ситуации город – село: крестьянин уходит с хлебных полей в город, где устраивается на мелькомбинат и перемалывает то зерно, которое поставляют оставшиеся верными земле. А поток зерна меж тем ослабевает... Ученый – кораблестроитель А.Н. Крылов любил вспоминать слова философа Гексли:

«Математика, подобно жернову, перемалывает то, что под него засыпают». Временами большее внимание уделяют жернову, а о зерне для засыпки вспоминают во вторую очередь. Пшеницу еще можно, если потребуется, купить в Канаде, а вот «химическое зерно» уже не купишь: на годовичном собрании АН СССР 10 марта 1987 г. было сказано, что Запад создает затруднения в получении информации о новых веществах и материалах. Требуется самим удовлетворить требования в продуктах малотоннажной химии. Задача при создании необходимых условий (стекло, копейное по сравнению с компьютерами, химическое лабораторное оборудование, реактивы, аналитическое обеспечение) вполне разрешимая, тем более, что отечественные химические традиции всегда были сильными. Эти традиции Валентин Михайлович поддерживал и в присущей ему образной форме пропагандировал. Вспоминаю 1962-63 г.г., когда увлекся возможностями некоторых физических методов. В это время дул свежий ветер 20-го съезда: выдувались консервативные пережитки дискуссии 1951 г., усилились позиции теоретической химии, появились новые физические методы (ЯМР, спектроскопия Мессбауэра и др.).

Много сил В.М. Шульман отдавал воспитанию научной смены, возглавлял кафедру аналитической химии НГУ. Аналитику Валентин Михайлович очень ценил, любил титриметрию и потенциометрию. Он подчеркивал, что без аналитической химии синтез развиваться не может.

Валентин Михайлович был поистине интеллигентным человеком, таких сейчас очень мало среди даже высокопрофессиональных специалистов. Прекрасное классическое образование, любовь к музыке, архитектуре (особенно Ленинграда), живописи (особенно к «мирискусстникам»), поэзии, русской и французской литературе, сочетались с артистической внешностью и галантной манерой поведения, тонким юмором, умением создавать в лаборатории атмосферу дружелюбия. Жизнелюбие и тактичность Валентина Михайловича особенно удивительны, поскольку он пострадал в годы культа личности. Научная деятельность Валентина Михайловича была надолго прервана, Однако пережитое не сломило и не ожесточило Валентина Михайловича, напротив, укрепило веру в силу доброты и порядочности в человеческих отношениях. Ведь наговоры, наветы, навешивания политических ярлыков играли зловещую роль в судьбах тысяч жертв культа. К сожалению, люди, проявляющие синдром наветов, не перевелись, а на диво благодущны, когда встречаем рецидивы прошлого. Неужели история ничему не учит? Мягкость Валентина Михайловича имела определенные пределы, он четко оберегал границы человеческого достоинства. Известен случай, когда один из ведущих в ту пору ученых ИНХ на заседании научной комиссии, коей он был председатель, повел себя словно прусский фельдфебель перед строем новобранцев, Валентин Михайлович при всех сравнил манеры сего начальствующего лица с действиями Людовика XIV, заявившего: «Государство – это я».

Валентин Михайлович был очень способным человеком. Потеряв для творчества годы жизни, он быстро восстановил научный потенциал, живо интересовался всеми новинками, задавал тон в дискуссиях, демонстрируя отточенный стиль научного спора, в ходе которого никогда не принижал своих коллег.

Вот таким – настоящим ученым, внимательным педагогом, блестящим ленинградским интеллигентом, обаятельным человеком – помнят Валентина Михайловича Шульмана его благодарные ученики.

С.В. Ларионов

1987 год

(сайт ИНХ СО РАН, Люди-легенды)

ПРОГРАММА
Конкурса-конференции молодых учёных,
посвящённой 110-летию со дня рождения
д.х.н., профессора
Валентина Михайловича Шульмана

24 декабря 2018 г., понедельник

9.30 – 9.40	Открытие конференции
9.40 – 10.00	д.х.н., проф. Лавренова Людмила Георгиевна Легенды ИНХ: Шульман Валентин Михайлович
10.00 – 10.15	Бердюгин Семен Николаевич Разработка метода приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия (III)
10.15 – 10.30	Берёзин Алексей Сергеевич Влияние галогенид-иона в комплексах меди(I) с трис(2-пиридил)-фосфином на фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию
10.30 – 10.45	Воротникова Наталья Андреевна Люминесцентные микрочастицы диоксида кремния в качестве доставщиков белков в клетку
10.45 – 11.00	Городецкий Дмитрий Владимирович Микроструктурированные автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок
11.00 – 11.30	Кофе-пауза / Стендовая сессия
11.30 – 11.45	Григорьева Вероника Дмитриевна Кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ – рост и морфология
11.45 – 12.00	Гусельникова Татьяна Яковлевна АЭС ИСП анализ высокочистого оксида германия(IV) с предварительным отделением основы пробы в микроволновой системе
12.00 – 12.15	Иванова Алина Дмитриевна Магнитно-активные координационные соединения 3d-металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами
12.15 – 12.30	Клямер Дарья Дмитриевна Структурные особенности и функциональные свойства пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов
12.30 – 12.45	Колодин Алексей Никитич Нанопористые пленки на основе органозолой Ag, Au/AOT/n-декан

25 декабря 2018 г., вторник

9.30 – 9.45	Кузнецов Виталий Анатольевич Электронный транспорт в композиционных материалах на основе матрицы полибензимидазола
9.45 – 10.00	Лундовская Ольга Владимировна Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида
10.00 – 10.15	Миронова Алина Дмитриевна Синтез и свойства изонитрильных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$
10.15 – 10.30	Михайлов Артем Александрович Высокая термическая устойчивость метастабильных состояний и механизм связевой изомеризации NO лиганда в нитрозофторокомплексах рутения
10.30 – 10.45	Попов Антон Александрович Синтез и исследование дисперсных сплавов в системах Au-Cu, Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt
10.45 – 11.00	Пронин Алексей Сергеевич Тетраэдрические кластерные комплексы рения с необычными внутренними лигандами
11.00 – 11.30	Кофе-пауза / Стендовая сессия
11.30 – 11.45	Столярова Светлана Геннадьевна Дизайн интерфейса гибридов MoS_2 /перфорированный графен для эффективных литий-ионных аккумуляторов
11.45 – 12.00	Чеплакова Анастасия Михайловна Сравнение адсорбционных свойств МОКП на основе анионов перфторированных и нефторированных ароматических карбоновых кислот на примере UiO-67
12.00 – 12.15	Шамшури Максим Владимирович Синтез и характеристика октаэдрических иодидных кластеров тантала
12.15 – 12.30	Ямалетдинов Руслан Дамирович Кинки изогнутого графена

Голосование

Стендовая сессия

Андреева Александра Юрьевна

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия для L3-краев Ln (Dy и Yb) в четырехъядерных NIR-излучающих комплексах: эксперимент и теоретическая интерпретация

Белик Кирилл Сергеевич

Каркасные металл-органические координационные полимеры на основе кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катионов Tb^{3+} и дикарбоксилатных мостиковых лигандов

Бонегардт Дмитрий Владимирович

Разработка процессов формирования интерфейсного защитного иридиевого слоя для газовых турбин V-VI поколений методом MOCVD

Караковская Ксения Игоревна

Летучие комплексы Ir(I) с (O,N)-донорными хелатными лигандами: синтез, термические свойства, применение в процессах MOCVD

Киряков Александр Сергеевич

Синтез и изучение фотофизических свойств окиселенида иттрия, активированного различными РЗИ

Лобяк Егор Владимирович

Азотдопированные углеродные нанотрубки как электродный материал для электрохимических приложений

Мухачева Анна

Получение полиоксокомплексов, содержащих Pt(IV) и Ir(IV)

Смирнова Ксения Сергеевна

Комплексные соединения металлов 12 группы с производными азолов: синтез, строение и люминесцентные свойства

Сысоев Виталий Игоревич

Сенсорные свойства фторированных производных углеродных нанотрубок и графена

Улантиков Антон Александрович

Кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(4,4'\text{-bpy})_4\text{Hal}_2]$: получение, строение и электрохимические свойства

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Устные доклады

Разработка метода приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия (III)

Бердюгин С.Н.,^a Васильченко Д.Б.,^{a,б} Волчек В.В.^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

berdyugin@niic.nsc.ru

Гидроксокомплексы родия (III) проявляют каталитическую активность в органических и неорганических реакциях [1, 2]. Для приготовления катализаторов ранее хлорид родия обрабатывали щелочью и наносили на поверхность оксидного носителя, полагая, что в системе образуется только моноядерный $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ анион. В настоящей работе было показано, что помимо замещения хлоридных лигандов в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ анионе, скорость которого лимитируется акваатацией по первой ступени, в щелочном растворе наблюдается образование полиядерных гидроксокомплексов с мостиковыми гидроксолигандами, скорость которого увеличивается при нагревании раствора. Кроме этого, была разработана методика, позволяющая изучать состав щелочных растворов на разных стадиях поликонденсации методом капиллярного электрофореза, с помощью которой было установлено, что на ранних стадиях в растворе сосуществуют 4 комплексные формы (рис. 1).

Были приготовлены и протестированы в реакции перегруппировки бензальдоксима в бензамид катализаторы, содержащие и не содержащие полиядерные комплексы. Для этого щелочной раствор $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]^{3-}$ выдерживался при комнатной температуре, после чего часть смеси прогревалась при 60°C , далее катализатор наносился на Al_2O_3 ($\omega(\text{Rh}) = 2\%$) из указанных растворов добавлением $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, осаждающего родий в виде рентгеноаморфного осадка гидроксородиатов кальция. Реакция проводилась в воде при 25 кратном избытке субстрата по отношению к катализатору при $t = 140^\circ\text{C}$. Состав реакционной смеси в различные моменты времени изучался методом ВЭЖХ, после чего рассчитывался выход реакции, представленный на рис. 2. Сравнение полученных данных показывает, что катализатор, содержащий полиядерные комплексы, обладает более высокой активностью и селективностью, по сравнению с моноядерным аналогом.

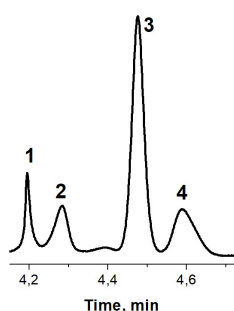


Рис 1. Электрофореграмма раствора $[\text{Rh}_y(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{z-m}]^{3y-m}$. Условия: NaClO_4 0,01 М + HClO_4 , pH = 2.8, 20кВ.

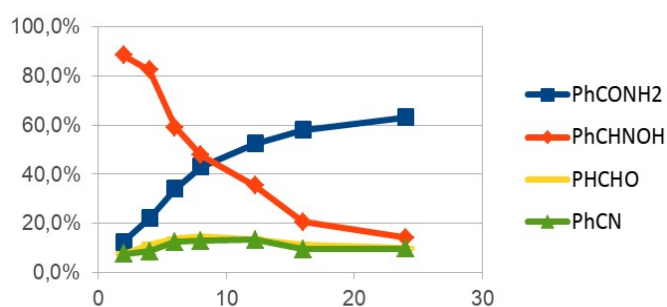


Рис 2. Зависимость состава реакционной смеси от времени реакции для полиядерных гидроксокомплексов родия (III)

[1] Ma, R.; Kobayashi, Y.; Youngblood, W. J.; Mallouk, T. E. Potassium Niobate Nanoscrolls Incorporating Rhodium Hydroxide Nanoparticles for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (48), 5982.

[2] Fujiwara, H.; Ogasawara, Y.; Kotani, M.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. A Supported Rhodium Hydroxide Catalyst: Preparation, Characterization, and Scope of the Synthesis of Primary Amides from Aldoximes or Aldehydes. *Chem. - An Asian J.* **2008**, 3 (8–9), 1715–1721.

Влияние галогенид-иона в комплексах меди(I) с трис(2-пиридил)фосфином на флуоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию

А. С. Берёзин, А. Ю. Баранов, А. В. Артемьев

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

В последнее время термически активированная замедленная флуоресценция (ТАЗФ) привлекает внимание исследователей, что связано с потенциальным коммерческим использованием ТАЗФ-систем как излучателей, в частности, в органических светодиодах. К подходящим молекулам-излучателям относятся соединения с переносом заряда, например, с ионами меди(I) и серебра(I) или специфические органические молекулы. В данной работе были получены двухъядерные комплексные соединения галогенидов меди(I) с трис(2-пиридил)фосфиновым (L) лигандом с формулой $[\text{CuLX}]_2$, где X=I (1), Br (2), Cl (3).

Полученные комплексные соединения обладают многополосной фотолюминесценцией с максимумами 505, 545 нм для 1, 520, 570 нм для 2 и 525, 575 нм для 3. Квантовый выход фотолюминесценции 38% для 1, 43% для 2 и 55% для 3. Понижение температуры с 300К до 77К приводит уменьшению ширины полос фотолюминесценции и к батохромному сдвигу максимума спектра. Уменьшение температуры приводит и к увеличению времени жизни фотолюминесценции с 20 мкс до 90 мкс для 1, до 40 мкс для 2 и до 30 мкс для 3. Температурная зависимость времени жизни возбужденных состояний описывается уравнением $\tau(T) = (3 + \exp(-\frac{\Delta E}{kT})) / (\frac{3}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_S} \exp(-\frac{\Delta E}{kT}))$, где ΔE – энергетический барьер между S^* и T^* , τ_S – время жизни S^* , τ_T – время жизни T^* . Времена τ_T близки к значениям, полученным при 77К, $\tau_S \approx 10$ нс для всех комплексов, а $\Delta E = 1500\text{К}$ (1), 2000К (2), 2200К (3). Полученные данные указывают на наличие трёх излучательных процессов – флуоресценция, фосфоресценция и ТАЗФ. Оценка вклада фосфоресценции (по отношению к ТАЗФ) при комнатной температуре дает следующие значения: 20% для 1, 45% для 2, 60% для 3. Увеличение вклада ТАЗФ в ряду Cl→I может быть связано с увеличением величины спин-орбитального взаимодействия ($\lambda(\text{Cl}) < \lambda(\text{Br}) < \lambda(\text{I})$), которое «смешивает» S и T состояния и облегчает интеркомбинационную конверсию.

Таким образом, полученные двухъядерные комплексные соединения меди(I) с трис(2-пиридил)фосфином с общей формулой $([\text{CuLX}]_2)$ имеют многополосную фотолюминесценцию, обусловленную флуоресценцией, фосфоресценцией и ТАЗФ. В ряду Cl→I уменьшаются значения максимумов длин волн эмиссии, квантовый выход фотолюминесценции и энергетический барьер ΔE ; увеличивается вклад ТАЗФ по отношению к фосфоресценции и время жизни триплетного состояния τ_T .

Люминесцентные микрочастицы диоксида кремния в качестве доставщиков белков в клетку

Н. А. Воротникова, Ю. А. Воротников

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

Пористые и непористые наночастицы диоксида кремния в настоящее время активно изучаются в контексте широкого спектра биомедицинских применений благодаря таким свойствам, как высокая инертность, биосовместимость, большая удельная площадь поверхности и легкость модификации. В литературе можно найти многочисленные демонстрации использования подобных наночастиц для доставки в клетку различных биомолекул, например, нуклеиновых кислот, белков, лекарств для лечения различных типов заболеваний, агентов для визуализации и т.д. Тем не менее, несмотря на большие усилия ученых, в течение последних десятилетий всего несколько терапевтических препаратов на основе наночастиц было одобрено Управлением по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных препаратов США (FDA). Это обосновано данными о проявлении острой и/или хронической токсичности при использовании наночастиц. Таким образом, эти факты стали основой для изучения более крупных частиц диоксида кремния в контексте биомедицинских применений, ввиду того что они демонстрируют меньшие значения токсичности. Это привело к тому, что мезопористые микрочастицы SiO_2 также стали предметом интенсивного изучения в последние годы в контексте биомедицинских применений. Удивительным оказался тот факт, что непористые микрочастицы SiO_2 оказались изучены в данной области в наименьшей степени – в литературе присутствует всего несколько работ, посвященных данной тематике.

В представленной работе мы рассматриваем потенциал люминесцентных микрочастиц SiO_2 , допированных октаэдрическими кластерными комплексами молибдена, с точки зрения люминесцентных меток для биовизуализации и доставки белков в клетки. В качестве модельного белка в работе используется зеленый флуоресцентный белок (GFP), который не проникает в клетки в свободной форме. Полученные данные демонстрируют, что GFP в составе конъюгата с частицами способен проникать внутрь клеток. (Рис. 1) Таким образом, люминесцентные SMP представляют собой дешевую и удобную альтернативу существующим средствам доставки белков, таким как белок HIV TAT или коммерческие агенты для доставки белков (например, Pierce™).

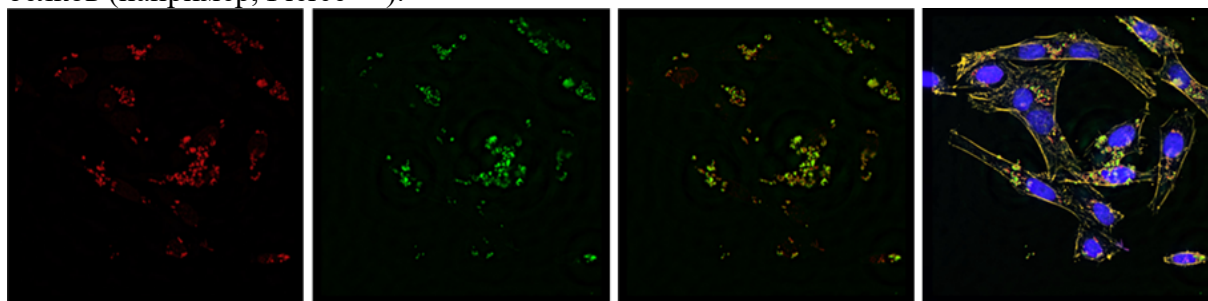


Рис. 1. Проникновение конъюгатов $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}@ \text{SiO}_2\text{-GFP}$ в клетки линии Нер-2, определенное с помощью флуоресцентной микроскопии

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

Микроструктурированные автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок

Д. В. Городецкий

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

Углеродные нанотрубки, обладающие высокой механической прочностью, электро- и теплопроводностью, высоким аспектным соотношением (отношение длины к диаметру), и, следовательно, большим коэффициентом усиления внешнего электрического поля вблизи вершины нанотрубки, являются перспективным материалом для создания низковольтных автоэмиссионных катодов [1]. Катоды на основе массивов вертикально ориентированных УНТ на плоских токопроводящих подложках могут найти применение в ионизаторах газов, плоских дисплеях, рентгеновских трубках. Под действием внешнего электрического поля происходит эмиссия электронов с большого количества УНТ, что позволяет значительно повысить мощность автоэмиссионного катода.

Одной из проблем автоэмиссионных катодов на основе массивов УНТ является экранирование электрического поля близко расположенными эмиттерами [2, 3]. Эффект экранирования отсутствует в случае индивидуальной изолированной нанотрубки, либо в случае, когда расстояние между УНТ достаточно велико. Поэтому создание разреженной структуры или островков вертикально ориентированных УНТ позволит получить катоды с высоким коэффициентом усиления электрического поля, высокой однородностью эмиссии электронов и высокой эффективностью.

Работа была направлена на разработку различных методов формирования микроструктурированных массивов УНТ и тестирования этих массивов в качестве планарных автоэмиссионных катодов [4]. При проведении профилирования поверхности катода удалось понизить порог включения автоэлектронной эмиссии до значения порядка 0,8 В/мкм. Определены оптимальные размеры отдельных столбиков из УНТ, позволяющие планарному катоду длительное время работать в условиях технического вакуума, что может расширить возможный спектр применения автоэмиссионных катодов, включая серийные бытовые приборы, например, ионизаторы воздуха.

Автор благодарит научного руководителя профессора, д.ф.-м.н. Александра Владимировича Окотруба, а также коллектив лаборатории №404 за всестороннюю помощь в проведении работы.

[1] А. В. Елецкий, Успехи Физических Наук, **2002**, 172, 4, 401-438.

[2] D. V. Gorodetskiy, A. V. Gusel'nikov, S. N. Shevchenko et al, *Journal of Nanophotonics*, **2016**, 10, 012524.

[3] А. В. Окотруб, А. Г. Куреня, А. В. Гусельников и др. *Российские нанотехнологии*, **2009**, 4, 9, 10-16.

[4] D. V. Gorodetskiy, A. G. Kurenya, A. V. Gusel'nikov et al, *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **2013**, 8, 52-57.

Кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ – рост и морфология

В. Д. Григорьева^a

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

Кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ являются перспективным материалом для создания криогенных болометров. Такой тип болометров широко востребован при исследованиях редких событий, в частности, в проектах по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$ -распада) и изучению природы нейтрино.

Кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (пр. гр. *Стса*) обладают несомненными преимуществами по сравнению с молибдатами двухвалентных металлов: высоким содержанием молибдена (54.9 мас. %), высокими световыходом и энергетическим разрешением. От Li_2MoO_4 , одного из основных материалов криогенных болометров, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ выгодно отличается отсутствием гигроскопичности, затрудняющей обработку и эксплуатацию кристаллических элементов.

Поскольку критерий Джексона для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ сравнительно высок, до 14 в плоскости (001), для получения кристаллов высокого оптического качества желателен послойный механизм роста и фронта кристаллизации с малым количеством крупных граней. Выращивание кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ осложняется наличием совершенных плоскостей спайности, что при выращивании в классических высокоградиентных условиях приводит к растрескиванию кристаллов. В данной работе использовался уникальный низкоградиентный метод Чохральского, позволяющий значительно снизить количество термических напряжений в кристаллах. В рамках работы выращены ориентированные в различных направлениях кристаллы, изучено формообразование и построена модель ограничения кристалла (рис. 1).

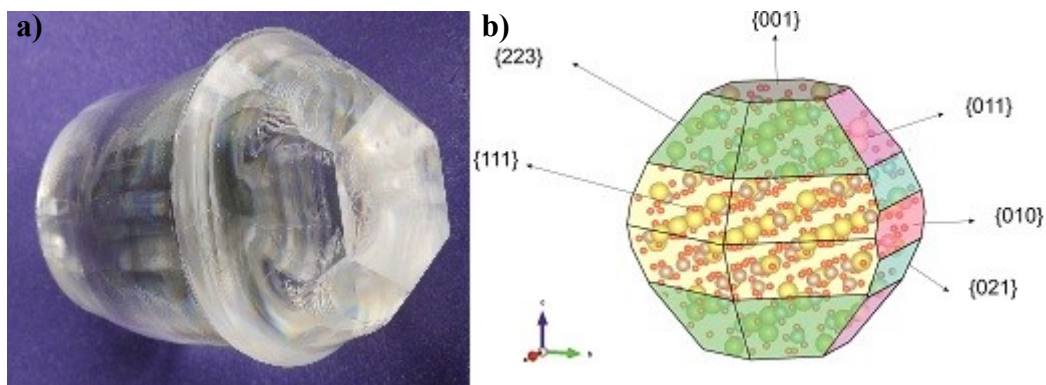


Рис. 1. Кристалл $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в направлении [001] (а), модель ограничения кристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (b)

В ходе работы на дифрактометре ДРОН-3 нами подтверждено наличие двух плоскостей спайности (010) и (001) [1]. Дополнительно была обнаружена третья плоскость спайности (021). Установлена зависимость между направлением роста кристалла и склонностью к растрескиванию по плоскостям спайности.

Исследования люминесцентных свойств кристаллических образцов подтвердили перспективность применения $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в качестве криогенного болометра [2].

Автор благодарит научных руководителей к.х.н. В. Н. Шлегеля и д.г.-м.н. Т. Б. Беккер.

[1] I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, **1950**, 4, 1066-1074.

[2] V. D. Grigorieva, V. N. Shlegel, N. V. Ivannikova, T. B. Bekker, A. P. Yelisseyev, A. V. Kuznetsov, *J. Cryst. Growth*, **2019**, 507, 31-37.

АЭС ИСП анализ высокочистого оксида германия (IV) с предварительным отделением основы пробы в микроволновой системе

Т. Я. Гусельникова

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

tguselnikova@niic.nsc.ru

Высокочистый диоксид германия (99,99999) используется в качестве сырья для производства функциональных материалов, например, в производстве кристаллов ортогерманата висмута ($\text{Bi}_{14}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), которые применяются в качестве сцинтилляционных датчиков фотонов высоких энергий [1]. Влияние на функциональные характеристики материалов отдельной примеси и уровня ее концентрации чаще всего остается неизвестным, поэтому необходим аналитический контроль. Важнейшие характеристики аналитических методов, используемых для контроля – многоэлементность и пределы обнаружения. Метод АЭС ИСП сочетает возможность определения широкого круга аналитов с пределами обнаружения на требуемом уровне. В то же время использование АЭС ИСП ограничено концентрацией элементов основы в анализируемом растворе (не более 10 мг/мл для большинства матричных элементов в стандартных условиях регистрации).

Комбинированные методики количественного химического анализа, сочетающие предварительное отделение основы пробы с возможностями инструментальных методов анализа, позволяют улучшить метрологические характеристики, устранить мешающие влияния матричных компонентов, использовать представительные навески проб и достичь ПО аналитов ниже, чем 10^{-5} % мас.

Для отделения основы пробы в работе использовали отгонку германия в виде летучего тетраоксида при микроволновом нагреве. Для этого использовали вкладыш специальной конструкции для рабочего и контрольного автоклава системы микроволнового разложения Mars 5. Содержание Ge в концентрате не превышает 1 % от исходного содержания.

Растворы, полученные после отделения основы анализировали методом АЭС ИСП. Образцы для построения градуировочных зависимостей готовились на основе азотной кислоты путем последовательного разбавления многоэлементных стандартных растворов МЭС 1-5 (Скат, г. Новосибирск).

ПО аналитов для АЭС ИСП методики были оценены по 3s-критерию: Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Re, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr находятся в интервале $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Правильность АЭС ИСП анализа диоксида германия с предварительным отделением основы оценили методом «введено-найдено». Полученные результаты удовлетворительно согласуются со значениями введенных добавок. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) разработанной методики составила 2-22 %.

Автор благодарит научного руководителя к.х.н. А.Р. Цыганкову.

[1] Наумов А.В. Мировой рынок германия и его перспективы / Известия Вузов. Цветная металлургия. **2007**. №. 4. С. 32-40.

[2] Шаверина А.В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, **2016**. – 144 с.

Магнитно-активные координационные соединения 3d-металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами

А. Д. Иванова^a, И. И. Дюкова^a, Е. В. Коротаев^a

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

Полиазотсодержащие гетероциклические лиганды являются перспективными для синтеза координационных соединений, обладающих нетривиальными магнитными свойствами [1, 2].

Синтезированы новые комплексы железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L^1) и 2-(1H-тетразол-1-ил)пиридином (L^2) состава $Fe(L^1)_2SO_4 \cdot H_2O$ (**1**), $Fe(L^1)_2SiF_6 \cdot H_2O$ (**2**), $Fe(L^1)_2(ReO_4)_2 \cdot 1,5H_2O$ (**3**), $Cu(L^2)_2Cl_2$ (**4**), $Co(L^2)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (**5**), $Ni(L^2)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (**6**), $Co(L^2)_2(C_2N_3)_2$ (**7**), $Ni(L^2)_2(C_2N_3)_2$ (**8**).

Соединения исследованы методами электронной (СДО), ИК- и мессбауэровской спектроскопии (комплексы железа), РФА. Данные РФА показали, что все соединения кристаллические. Получены монокристаллы соединений **4–7**, методом РСА определены их кристаллические структуры (рис. 1). В комплексах **4** и **7** L^2 координируется к иону металла монодентатно атомом N^4 тетразольного цикла, а в комплексах **5** и **6** одна молекула лиганда координируется так же, а вторая – по бидентатно-циклическому типу атомом N^2 тетразольного и атомом азота пиридинового циклов. Соединения **5** и **6** имеют мооядерное строение, тогда как **4** и **7** являются полиядерными за счёт мостиковой функции хлорид- и дицианамид-ионов.

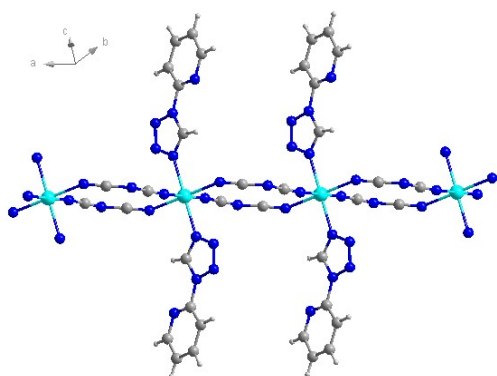


Рис. 1. Структура комплекса $Co(L^2)_2(C_2N_3)_2$ (**7**)

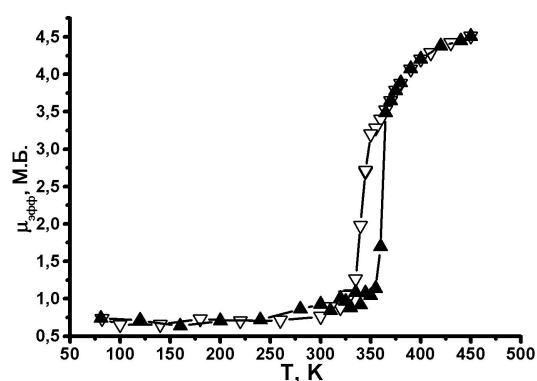


Рис. 2. Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ комплекса $Fe(L^1)_2(ReO_4)_2$ (**3**)

Методом статической магнитной восприимчивости изучены зависимости $\mu_{эфф}(T)$. Показано, что в соединениях железа(II) в интервале температур 80-520 К наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, в **1** – двухступенчатый переход, в **2** и **3** – одноступенчатые переходы (рис. 2). В комплексе **4** при температуре ниже 70 К между ионами меди(II) проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 16-53-00020 Бел_а и № 18-53-00006 Бел_а. Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Л. Г. Лавреновой и к.х.н. В. Ю. Комарову.

[1] Л. Г. Лавренова, О. Г. Шакирова, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 670.

[2] Л. Г. Лавренова, *Изв. АН, сер. хим.*, **2018**, №7, 1142.

Структурные особенности и функциональные свойства пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов

Д. Д. Клямер,^{а,б} Н. М. Куприкова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

klyamer@niic.nsc.ru

В последние десятилетия возник значительный интерес к диагностике заболеваний на основе анализа выдыхаемого воздуха как простого, недорогого, неинвазивного метода определения некоторых патологий. Известно, что эти заболевания проявляются в виде увеличения концентрации аммиака, сероводорода, водорода и некоторых других газов в выдыхаемом воздухе. Фталоцианины металлов представляют значительный интерес для применения в качестве активных слоев сенсорных устройств благодаря таким свойствам как высокая термическая и химическая стабильность, способность образовывать тонкие пленки, как из раствора, так и из газовой фазы, а также их способности изменять свою проводимость в газовых средах различного состава.

Пленки фталоцианинов металлов проявляют обратимый сенсорный отклик при комнатной температуре, обладают достаточно низкими временами отклика и релаксации, низкими пределами обнаружения. Известно, что введение во фталоцианиновое кольцо электроно-акцепторных заместителей, таких как атомы F, приводит к увеличению чувствительности пленок к газам электроно-донорной природы. Если пленки незамещенных фталоцианинов металлов изучены довольно широко, то исследования свойств пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов в литературе представлены существенно меньше.

В данной работе пленки незамещенных (MPC), тетрафторзамещенных (MPCF₄) гексадекафторзамещенных (MPCF₁₆) фталоцианинов металлов, имеющих плоское (M= Cu(II), Co(II), Zn(II)) и неплоское (M= VO, Pb(II)) строение, были получены методом вакуумного термического осаждения. Проведено исследование их структурных особенностей и возможности применения в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак. Исследование структурных особенностей пленок проводилось методами ИК, КР-спектроскопии, ЭСП, РФА, атомной силовой микроскопии. Показано, что в отличие от MPC в пленках MPCF₄, MPCF₁₆ (M= Cu(II), Co(II), Zn(II)), фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую при нагревании не наблюдается. Для фталоцианинов, имеющих неплоское строение, фазовый переход наблюдался лишь в случае VOPCF₁₆. Изучено влияние центрального металла-комплексообразователя и фтор-заместителей, а также отжига пленок, на адсорбционно-резистивный отклик на пары аммиака в интервале концентраций от 1 до 50 ppm. Показано, что фторзамещенные фталоцианины металлов проявляют больший сенсорный отклик на пары аммиака, чем незамещенные. Экспериментальные результаты согласуются с данными квантовохимических расчетов по оценке энергии связи между молекулами аммиака и фталоцианина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-20128).

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

Нанопористые пленки на основе органозолой Ag, Au/АОТ/*n*-декан

А. Н. Колодин,^а А. Т. Арымбаева^а, Н. О. Шапаренко^а, Е. А. Максимовский^а

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

kolodin.a.n@mail.ru

Нанопористые металлические пленки являются перспективными проводящими материалами, активно внедряемыми в наукоемкие направления биотехнологии, медицины, микроэлектроники, катализа, электрохимии и химического анализа (SERS). Применение наночастиц металлов для формирования нанопористых пленок особенно актуально, так как позволяет, варьируя размеры и форму наночастиц, получать пленки с заданной хорошо воспроизводимыми структурой и пористостью.

Самым популярным способом получения практически монодисперсных наночастиц является микроэмульсионный (мицеллярный синтез). Однако для получения проводящих пленок он не подходит по причине чрезвычайно низкой производительности и малой концентрации наночастиц в органозолях. В связи с чем в рамках данной работы разработана принципиально новая эмульсионная методика синтеза наночастиц серебра и золота в динамических эмульсиях, стабилизированных ПАВ АОТ в *n*-декане. Производительность синтеза выросла в 30 раз, а концентрация наночастиц после стадии электрофоретического концентрирования – до 3-6 М.

Эмульсионным способом синтезированы органозоли наночастиц Ag и Au со среднечисленными размерами (по ПЭМ и ФКС) 6 и 8 нм, соответственно. Полученные органозоли были задействованы в качестве чернил при получении пленок на стеклянных подложках по технологии Doctor Blade. Высушенные пленки подвергались термической обработке при 250 °С в течение 2 часов. В итоге получены проводящие (удельное сопротивление пленок $6.5 \cdot 10^{-8}$ - $14.5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), гидрофобные (краевые углы смачивания 96-109°) пленки Ag и Au с толщиной от 380 нм до 4 мкм (рис. 1а, б). Все образцы являются пористыми, диаметр пор не зависит от толщины пленки и не превышает 100 нм. Суммарный объем пустот составляет 34.5 %, а удельная поверхность – 278 м²/г. Полученные покрытия обладают слабой адгезией к подложке, однако, характеризуются сильными когезионными свойствами. На основе метода гидрорасклинивающего давления разработана методика отделения пленок от подложки. Свободные пленки сохраняют свою целостность, структуру и проводящие свойства, а также могут быть перенесены на другие твердые, в том числе гибкие носители.

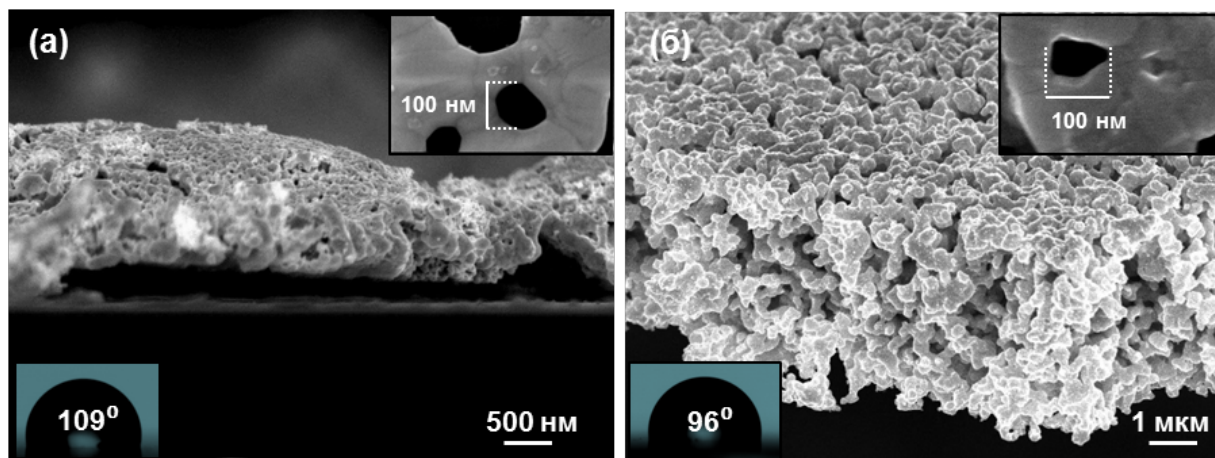


Рис. 1. Пленки, полученные из концентратов наночастиц золота (а) и серебра (б). Во вставках приведены снимки пор, а также значения краевых углов соответствующих пленок

Авторы благодарят научного руководителя д.х.н. А. И. Булавченко.

Электронный транспорт в композиционных материалах на основе матрицы полибензимидазола

В. А. Кузнецов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

В последние десятилетия в литературе появилось большое количество работ по созданию проводящих полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе матриц широкого ряда диэлектрических полимеров с углеродными наноструктурированными наполнителями, такими как углеродные нанотрубки и высокорасщеплённые графиты, в качестве проводящей фазы. К одним из основных причин проявляемого интереса к таким композитам в первую очередь можно отнести возможность с их помощью «закрыть» те области электроники, в которых стандартные подходы неприменимы, а также создавать аналоги имеющихся на рынке решений, но получаемых без сложных технологических процессов. Одной из таких областей является гибкая электроника. К другой, более экзотической, можно отнести область высокотемпературной электроники. Данные области можно рассматривать как потенциальные при использовании высокотемпературных полимеров. К таким относится полибензимидазол (ПБИ), при этом он имеет лучшие среди прочих полимеров эксплуатационные физико-механические характеристики в широком диапазоне температур. Одной из значимых областей исследования проводящих ПКМ является изучение их тензорезистивных свойств.

Для того чтобы говорить о практическом применении тех или иных материалов, необходимо иметь чёткое представление о природе рассматриваемых эффектов в этих материалах, их морфологии и структуры. Изучение механизмов электронного транспорта путём измерения и анализа температурных зависимостей электросопротивления $R(T)$ является информативным методом не только для оценки качества экспериментальных образцов, но и для получения информации об их структуре и морфологии [1]. В рамках настоящей работы были измерены и проанализированы зависимости $R(T)$ в диапазоне от 4,2 до 368 К для композиционных образцов на основе матрицы поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бис-дибензимидазола (ОПБИ), рассматриваемых как перспективные тензорезистивные элементы, с малослойным графеном и графитовыми нанопластинами в качестве проводящей фазы. Показано, что основной вклад в электросопротивление композиционных образцов вносят диэлектрические полимерные прослойки, а механизм проводимости – туннелирование между полуметаллическими частицами наполнителя через эти прослойки. При понижении температуры становится существенной локализация носителей заряда в частицах проводящей фазы, при этом при температуре ниже 15 К в композитах наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При повышении температуры влияние локализации носителей заряда становится менее существенным, и при температурах близких к комнатной наблюдается слабая зависимость $R(T)$.

Полученные результаты внесли значительный вклад в установление природы тензорезистивного эффекта в рассматриваемых материалах – изменение электросопротивления образцов под действием деформации связано с изменением туннельного тока в путях протекания через образец между частицами проводящей фазы.

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

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

Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик

анализа кадмия и его оксида

О.В. Лундовская, Н.С. Медведев

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

Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090

lundovskaya@niic.nsc.ru

Функциональные материалы (ФМ) на основе высокочистого кадмия CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe, CdZnTe:In обладают набором важных характеристик: высокая чувствительность, селективность к разным видам электромагнитного излучения, индифферентность к магнитному полю и др. Оксидные монокристаллы CdWO₄ (CWO), на основе высокочистого оксида кадмия находят применение в лазерной физике, фотокатализе и электронике [1]. Эффективность применения данных функциональных материалов и качество монокристаллов во многом зависит от отклонений в стехиометрии, дефектов кристаллической решетки, в особенности от концентрации примесных элементов – потенциальных носителей электрического заряда. Приоритетными методами для анализа таких объектов являются многоэлементные методы, к которым относятся методы атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

В настоящее время государственными стандартами нормируется примесный состав марочного кадмия чистотой от 2N до 6N. В ходе научно-исследовательской работы разработаны инструментальные методики количественного химического анализа кадмия и его оксида. АЭС-ИСП методика [2] позволяющая определять 41 примесный элемент с пределами обнаружения (ПО) на уровне $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мас. %, и даёт возможность характеристики кадмия чистотой 5N. МС-ИСП методика анализа кадмия и его оксида, позволяющая определить 53 аналита на уровне $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мас. %. С использованием данной методики может быть исследован образец кадмия и его оксида чистотой 4N. Следует отметить, что при проведении МС-анализа достигаются ПО на порядок ниже, чем в [Ошибка! Залка не определена.] для следующих технологически важных примесей: Co, Ga, As, Ag, Sn, Sb, Te, Hg, Pb, Bi. Инструментальные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики позволяют экспрессно оценить примесный состав кадмия и его оксида чистотой 5N и 4N.

Для контроля качества коммерчески доступных ФМ, например, CdZnTe [3] (чистота, заявленная производителем 7N) необходимо обеспечение ПО на уровне 10^{-6} и менее % мас. Поэтому снижение ПО отделением основы в сочетании с возможностями инструментальных методов является актуальной и современной задачей.

Отделение основы кадмия проводили вакуумной отгонкой, примеси концентрировали в оксидной пленке. Анализ концентратов проводили согласно разработанным ранее АЭС-ИСП и МС-ИСП методикам. После вакуумной отгонки возможно определять до 50 элементов примесей с ПО $n \cdot 10^{-10}$ - $n \cdot 10^{-6}$ мас. % методом МС-ИСП, до 47 методом АЭС-ИСП с ПО на уровне $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-6}$ мас. %. Обе разработанные методики позволяют охарактеризовать примесный состав кадмия чистотой не хуже 7N.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н. А.И. Сапрыкину.

[1] Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Ya.A., Zhdankov V.N., *J. Solid State Chem*, **2016**, 236, 24.

[2] Lundovskaya O.V., Tsygankova A.R., Petrova N.I., Saprykin, A.I., *J. Anal. Chem.* **2018**, 73, 9, 877.

[3] URL: https://ru.made-in-china.com/co_wmchemical/product_99-99999-Cadmium-Zinc-Telluride-CdZnTe-CZT-at-Western-Minmetals_ryooyeesg.html, дата обращения 10.12.2018.

Синтез и свойства изонитрильных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$

А. Д. Миронова,^a М.А. Михайлов,^a М. Н. Соколов^{a,б}

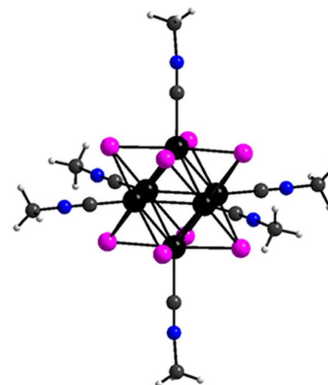
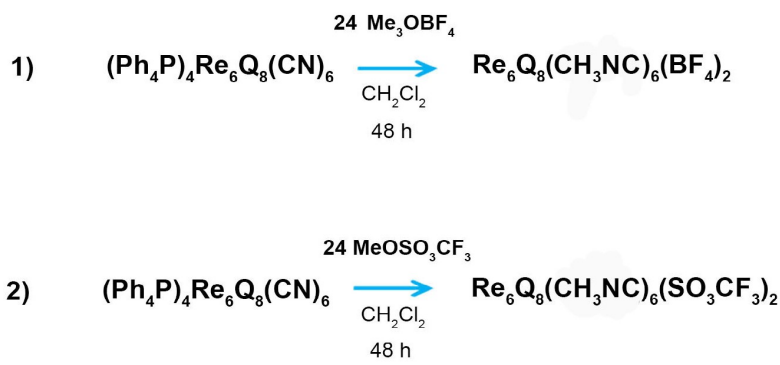
^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

amironova@niic.nsc.ru

В последнее время наше внимание привлекло семейство цианидных кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, широко использующихся в качестве строительных блоков для создания многочисленных неорганических координационных полимеров, благодаря донорным свойствам одиночной электронной пары на атоме азота в координированном CN^- лиганде. Хорошо известно, что в моноядерных комплексах координированный цианидный лиганд может быть проалкилирован различными способами с получением координированных изонитрилов; данный путь более предпочтителен, чем использование свободных изонитрилов. Координированные нитрилы можно применять для дальнейших синтетических модификаций. Мы надеемся, что данный подход позволит расширить химию $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ кластеров, поскольку единственный синтетический путь к $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ кластерным комплексам включает в себя синтез $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, CN^- лиганды которого не могут быть удалены без разрушения кластера. Недавняя публикация [1] показала возможность использования $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$ кластера в качестве рентгеноконтрастного агента, благодаря высокому содержанию тяжёлых элементов на формульную единицу, поглощающих рентгеновское излучение, что вызывает большой интерес к постсинтетическим модификациям $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$.

Алкилирование анионного кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ метилирующими агентами $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$ и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ позволяет получить гомолептический изонитрильный комплекс $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6](\text{L})_2$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) – первый пример изонитрильных комплексов во всём семействе кластеров $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}$.



Полученные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов, изучены окислительно-восстановительные свойства, описаны количественные характеристики фотолюминесцентных свойств, показана возможность рентгенолюминесценции.

[1] Anna A. Krasilnikova, Anastasiya O. Solovieva, Anton A. Ivanov, Kristina E. Trifonova, Tatiana N. Pozmogova, Alphiya R. Tsygankova, Anton I. Smolentsev, Evgeniy I. Kretoy, David S. Sergeevichev, Michael A. Shestopalov, Yuri V. Mironov, Alexander M. Shestopalov, Alexander F. Poveshchenko, Lidiya V. Shestopalova, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. **2017**, *13*, 755–763.

Высокая термическая устойчивость метастабильных состояний и механизм связевой изомеризации NO лиганда в нитрозофторокомплексах рутения

А.А. Михайлов^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

amikhailov@niic.nsc.ru

Одним из наиболее интересных свойств нитрозокомплексов рутения является связевая изомерия нитрозолиганда (NO). В основном состоянии (GS) нитрозолиганд координирован через атом азота, после облучения синим светом нитрозолиганд координируется через атом кислорода (MS1) или через оба атома (MS2). Поскольку данное превращение обратимое (обратная реакция происходит при облучении красным светом), данное свойство нитрозокомплексов может быть использовано в создании устройств хранения данных.

В данной работе представлен синтез, характеристика новых нитрозокомплексов рутения $[\text{RuNOL}_4\text{F}]^{2-}$, $\text{L} = \text{Py}$, NH_3 и изучение светоиндуцированной изомеризации нитрозолиганда. Комплексы были изучены методами ИК-, UV/vis – спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа. Генерация MS1 проводилась с использованием диодов с длинами волн в диапазоне 400 – 470 нм, генерация MS2 – последующим облучением MS1 диодами 850 – 1050 нм. Связевые изомеры были характеризованы методами ИК-, UV/vis – спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). MS1 демонстрирует полосу поглощения $\nu(\text{ON})$ в ИК спектре на $\sim 1750 \text{ см}^{-1}$, MS2 – полосу поглощения $\nu(\eta^2\text{-NO})$ на $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$. Методом оптической спектроскопии показано, оба связевых изомера имеют сильное поглощение в диапазоне 600-800 нм, которое отсутствует у комплексов в GS. Термическая стабильность связевых изомеров определялась методом ДСК. Показано, температура распада MS1 для обоих комплексов является самой высокой температурой распада в данном классе соединений. Спектроскопией с наносекундным разрешением было показано, что механизм изомеризации $\text{GS} \rightarrow \text{MS1}$ описывается как $\text{GS} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \text{MS1}$ процесс.

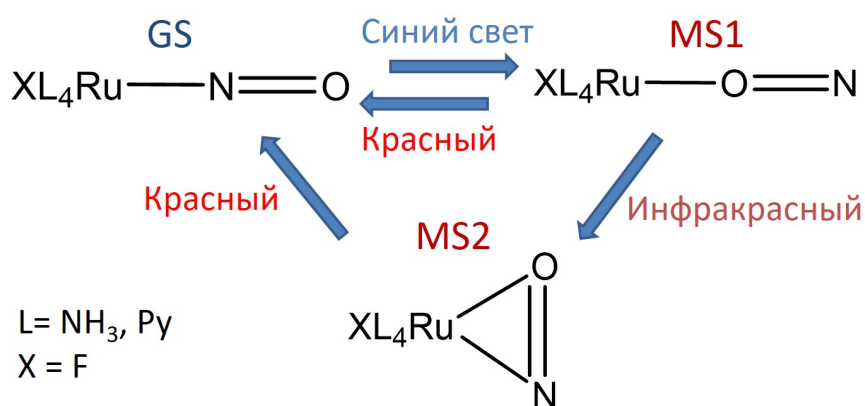


Рис. 1. Схема фотопревращений нитрозокомплексов рутения $[\text{RuNOL}_4\text{F}]^{2-}$, $\text{L} = \text{Py}$, NH_3 при облучении светом с разной длиной волны

Автор благодарит научного руководителя в.н.с. ИИХ СО РАН Геннадия Александровича Костина и директора лаборатории CRM2 (Нанси, Франция) Доминика Шанеля за наставничество в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Синтез и исследование дисперсных сплавов в системах Au-Cu, Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt

А. А. Попов

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

Получение сплавов платиновых металлов с другими переходными элементами является одним из важных направлений исследований и разработок в области приготовления катализаторов и новых функциональных материалов. Рассматриваемые в работе сплавы Au-Cu, Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt имеют перспективы использования в качестве водородселективных мембран, магнитных систем и каталитических материалов. Так, сплавы на основе палладия рассматриваются в качестве мембран, селективно проницаемых по отношению к водороду. Добавление второго компонента позволяет уменьшить содержание палладия в сплаве, при сохранении проницающей способности мембраны в отношении водорода, снизить их стоимость и повысить устойчивость к отравляющему действию вредных компонентов газовой смеси.

Сплавы платиновых металлов в наноразмерном состоянии (наносплавы) обладают рядом интересных физических и химических свойств, обусловленных размерным эффектом. Такие материалы обладают высокой каталитической активностью, проявляют плазмонный резонанс, в ряде случаев демонстрируют высокую коэрцитивную силу и магнитную восприимчивость.

Одним из путей расширения областей применения наносплавов является формирование в их кристаллической решетке упорядоченной сверхструктуры, свойственной интерметаллидам. Так, интерметаллид CuPd со структурой CsCl обладает большей проницаемостью по отношению к водороду, чем неупорядоченные твердые растворы. На ряде примеров показано, что интерметаллиды обладают большей каталитической активностью, чем неупорядоченные твердые растворы того же состава.

Целью данной работы является создание методик приготовления и испытание катализаторов на основе интерметаллидных наносплавов Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt. Успешный синтез таких сплавов невозможен без обращения к достоверным фазовым диаграммам соответствующих систем. Однако, как оказалось, представленные в литературе данные по системе Cu-Pd противоречивы, поэтому одной из задач было уточнение областей существования интерметаллидов и твёрдых растворов в изучаемой системе.

Для получения наносплавов в данной работе был использован термолиз многокомпонентных предшественников. Приготовлен широкий ряд твердых растворов $Cu_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$. Полученные металлические порошки изучали методом рентгенофазового анализа с привлечением *in situ* высокотемпературной методики на синхротронном источнике излучения. Показана возможность получения однофазных интерметаллидов Cu_3Pd , $CuPd$, $NiPt$, Ni_3Pt . Подтверждено существование длиннопериодических структур $Cu_{21}Pd_7$, и предложена исправленная фазовая диаграмма Cu-Pd. Приготовлены образцы катализаторов активными компонентами которых являются сплавные упорядоченные и неупорядоченные частицы $Cu_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$ и $Co_{1-x}Pt_x$. Испытана их каталитическая активность в реакциях низкотемпературного окисления CO, разложения 1,2-дихлорэтана и этилена, в электрокаталитических приложениях.

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

Тетраэдрические кластерные комплексы рения с необычными внутренними лигандами

А. С. Пронин

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

Синтез и исследование кластерных комплексов является интенсивно развивающейся областью экспериментальной неорганической химии. В частности, четырехъядерные халькоцианидные кластерные анионы рения $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) успешно используют в качестве строительных блоков для синтеза координационных полимеров с ионами d- и f-металлов благодаря жестко фиксированной геометрии и наличию амбидентатных концевых CN-групп. Кроме того, большое количество тяжелых атомов в кластерном ядре предопределяет высокую рентгеновскую контрастность данных соединений, что позволяет считать их перспективными кандидатами для использования в качестве рентгеноконтрастных веществ для томографии и ангиографии.

В настоящее время известны только халькогенидные тетраэдрические комплексы рения. В данной работе мы представляем успешный синтез, кристаллические структуры и некоторые свойства ранее неизвестных кластерных комплексов с необычными внутренними лигандами, такими как PO_3^{3-} , PO_2^{3-} и AsO_3^{3-} , SbO_3^{3-} и CCN^{3-} , стабилизация которых, вероятно, обусловлена координацией к атомам рения.

Следует отметить, что лиганды PO_2^{3-} , AsO_3^{3-} и SbO_3^{3-} не характерны не только для кластерной химии, но и для координационной химии в принципе. Таким образом, полученные результаты существенно расширяют фундаментальные знания как в области кластерных комплексов рения, так и в химии пниктогенидных лигандов.

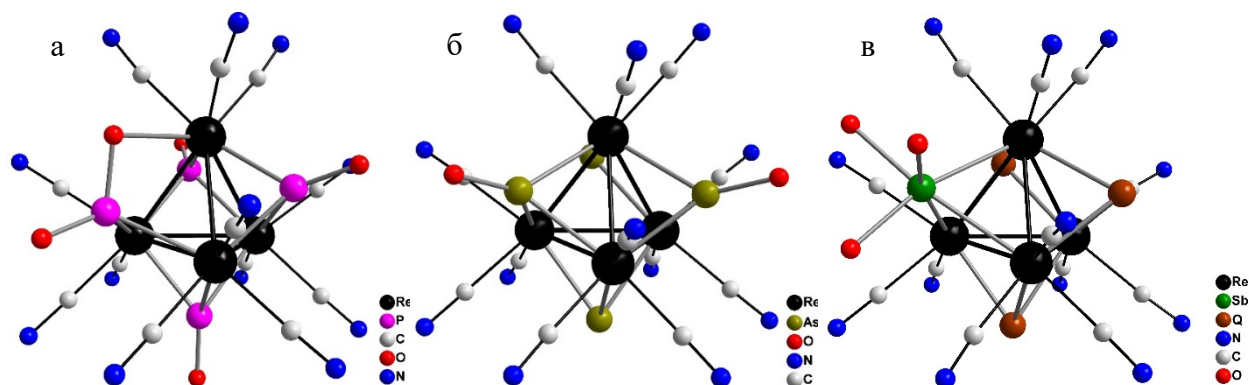


Рис. 1. Строение $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (а) и $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ (б) и $[\{\text{Re}_4\text{Q}_3(\text{SbO}_3)\}(\text{CN})_{12}]^{5-}$ (в)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-13-00058). Автор благодарит научного руководителя д.х.н. Ю. В. Миронова.

Дизайн интерфейса гибридов MoS_2 /перфорированный графен для эффективных литий-ионных аккумуляторов

С. Г. Столярова

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

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве источников питания портативных устройств из-за малой плотности и размеров ионов лития и более высокого напряжения литиевых батарей по сравнению со свинцовыми и никелевыми аккумуляторами. Для обеспечения более длительной работы современных устройств и питания новых более мощных устройств необходимы электродные материалы с высокой ёмкостью и плотностью энергии. Генерация электрической энергии в ЛИА происходит в результате деинтеркаляции лития из анодного материала, который будет определять характеристики аккумулятора. Композиты MoS_2/C являются наиболее перспективными в качестве анодного материала из-за высокой ёмкости сульфидной компоненты и его стабилизации на поверхности проводящей углеродной компоненты (С). Интерфейс между MoS_2 и компонентами углерода играет важную роль в работе гибридного материала в качестве анода ЛИА. Он должен обеспечивать стабильность, проводимость и электроактивность поверхности анодного материала. Для улучшения этих параметров было предложено усилить межфазные взаимодействия между углеродной и MoS_2 компонентами с помощью использования перфорированного графенового материала (ПГ) в качестве электропроводящего носителя для формирования MoS_2 и прикладывания внешней нагрузки, а именно температуры и давления, во время синтеза гибридного материала. Исходные композиты, полученные осаждением MoS_3 на поверхность ПГ, отжигались в лабораторном прессе при 400-600 °С и 100 бар. Изучение продуктов синтеза показало, что в композитах происходит образование ковалентной связи С-Мо, которое приводит к стабилизации наночастиц MoS_2 на границах вакансий в графеновых слоях. Приложение давления способствует формированию более тонкого покрытия MoS_2 , по сравнению с образцами, синтезированными без давления. Количество слоев и длина кристаллов сульфида молибдена зависят от температуры синтеза. Испытания композитов в литий-ионных полужайках выявили более высокие значения удельной емкости гибридов MoS_2/HG , синтезированных под давлением. Более сильное взаимодействие между компонентами предотвращает разрушение MoS_2 во время разрядки зарядки электродов и приводит к увеличению ёмкости до 900 мАч/г при 0.1 А/г плотности тока из-за интеркаляции ионов лития между слоями MoS_2 и ПГ.

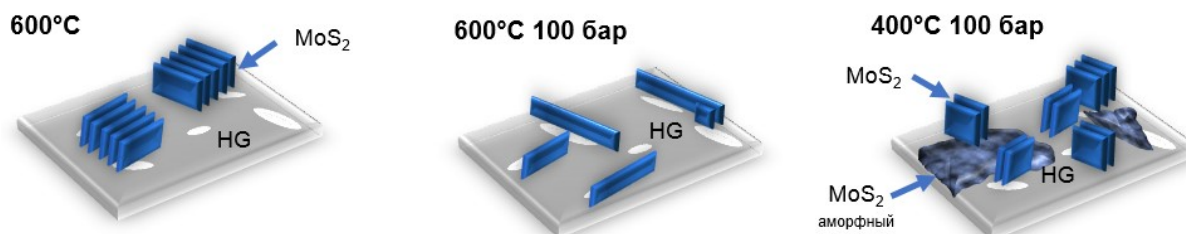


Рис. 1. Схема структуры гибридов MoS_2/HG , полученных отжигом в вакууме (600 °С) и при приложении давления в процессе синтеза (600 °С 100 бар, 400 °С 100 бар).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 16-13-00016.

Сравнение адсорбционных свойств МОКП на основе анионов перфторированных и нефторированных ароматических карбоновых кислот на примере UiO-67

А. М. Чеплакова

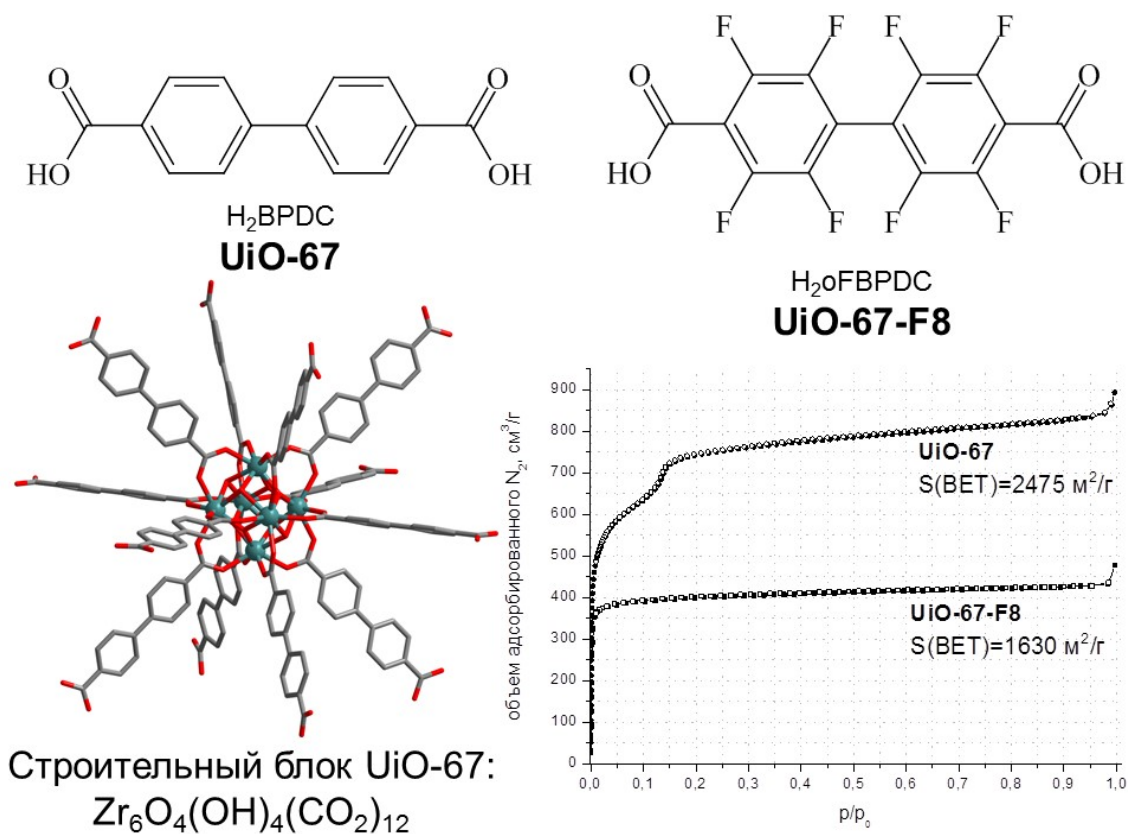
^aИХ СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

cheplakova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе анионов ароматических карбоновых кислот привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для сорбции и разделения газов. Введение в состав лиганда атомов фтора может привести к существенному изменению поверхностных свойств и гидролитической устойчивости МОКП. Цель данной работы заключается в поиске условий синтеза нового МОКП на основе циркония и анионов октафторбифенилдикарбоновой кислоты H₂oFBPDC, изучении его поверхностных свойств и сравнения их с таковыми для известного нефторированного аналога.

Сравнение данных измерения изотерм адсорбции N₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ и C₂H₆ при различных температурах показало, что UiO-67-F8 демонстрирует более низкие гравиметрические адсорбционные емкости, что связано с большей плотностью UiO-67-F8 по сравнению с UiO-67. Показано, что и UiO-67, и UiO-67-F8 преимущественно сорбируют C₂H₆, чем C₂H₄ и CH₄. Присутствие множества атомов фтора в структуре лиганда существенно повышает термическую и гидролитическую стабильность UiO-67-F8, что важно для практического применения данного МОКП.



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

Синтез и характеристика октаэдрических иодидных кластеров тантала.

М. В. Шамшури^а

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

Ниобий и тантал в низких степенях окисления проявляют сильную тенденцию к образованию соединений со связями металл-металл (кластеров) [1]. Данные кластеры содержат устойчивые группировки из атомов металла (димеры, треугольники, ромбы, октаэдры) в нецелочисленной степени окисления от 3+ до 1+, размер которых (определяемый длинами связей металл-металл) зависит от количества валентных электронов на d-уровне, доступных для реализации связи М-М, а также от длин связей металл-галоген (матричный эффект).

Особенно многочисленно семейство октаэдрических галогенидных кластеров $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}^{n+}$ (M = Nb, Ta; X = F, Cl, Br, I (для Ta); n = 2, 3, 4). В них, помимо мостиковых атомов галогена, каждый атом металла кластерного ядра дополнительно координируется одним лигандом, не связанным с другими атомами металла того же самого ядра, что приводит к образованию кластерных комплексов $[\{M_6X_{12}\}L_6]$.

Свойства рассмотренных октаэдрических галогенидных кластеров делают их привлекательными объектами для создания смешанных и функциональных материалов на их основе. Редокс-свойства октаэдрических кластеров можно использовать в сенсорных устройствах.

Крайне привлекательна возможность использования иодидных кластеров тантала, сочетающих в одном кластерном ядре 18 тяжелых атомов, в качестве рентгеноконтрастных средств для компьютерной томографии и средств фотодинамической терапии.

Автором был получен и охарактеризован ряд соединений вида $[\{Ta_6I_{12}\}L_6]$ (L=H₂O, DMF, CN), заполняющий пробел в семействе октаэдрических галогенидных кластеров с ядром $\{Ta_6X_{12}\}$ (X=Cl, Br, I). Для кластера с L=H₂O были проведены исследования стабильности водных растворов, изучены рентгеноконтрастные свойства методом компьютерной томографии, с помощью квантово-химических расчетов методом DFT были смоделированы молекулярные орбитали, ИК и УФ спектры.

Автор благодарит научных руководителей д.х.н., проф. Соколова М.Н. и к.х.н. Михайлова М.А.

[1] Prokopuk, N., Shriver, D.F, Adv. Inorg. Chem. 46, 1-49 (1998).

Кинки изогнутого графена

Р. Д. Ямалетдинов,^{a,б} Ю.В. Першин^б

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^аUniversity of South Carolina, Columbia, South Carolina 29208, USA

yamaletdionov@niic.nsc.ru

Кинки изогнутого графена — особые топологические состояния сжатой графеновой ленты, соединяющие потенциальные минимумы поперечно сжатой ленты (рис. 1). Нами показано, что графеновые кинки обладают рядом специфических свойств, которые могут оказаться полезным для различных применений.

Отличительными особенностями графеновых кинков являются высокая максимальная скорость распространения, малая диссипация энергии при движении, различные режимы взаимодействия друг с другом [1], а также существование эффекта отрицательного давления фононного излучения [2]. Данный доклад посвящен кинкам изогнутого графена, их необычным свойствам и применимости ϕ^4 -теории поля в качестве модельной системы для их описания.

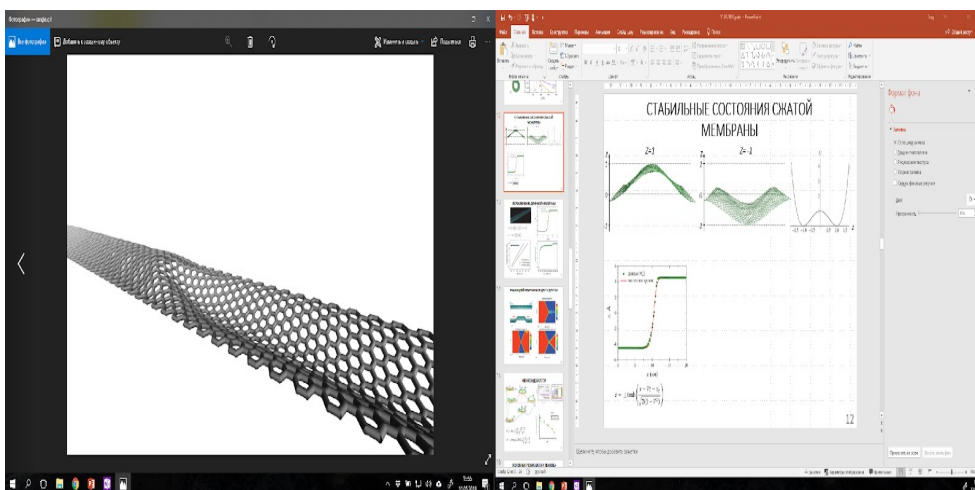


Рис. 1. Кинк на сжатой графеновой ленте

[1] R. D. Yamaletdinov, V. A. Slipko, Y. V. Pershin, *Phys. Rev. B*, **2017**, *96*, 094306.

[2] R. D. Yamaletdinov, T. Romańczukiewicz, Y. V. Pershin, *Carbon*, **2019**, *141*, 253.

Стендовые доклады

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия для L₃-краев Ln (Dy и Yb) в четырехъядерных NIR-излучающих комплексах: эксперимент и теоретическая интерпретация

А. Ю. Андреева^a

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

andreeva@niic.nsc.ru

Настоящая работа направлена на то, чтобы показать высокий потенциал рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), которую можно использовать для исследования локальной атомной и электронной структуры NIR-излучающих комплексов на основе Ln. Два типа четырехъядерных комплексов, содержащих (O-btd)⁻ и (dbm)⁻ лиганды, а именно [Ln₄(dbm)₄(O-btd)₆(OH)₂] и [Ln₄(dbm)₆(O-btd)₄(OH)₂], где Ln = Yb, Dy, были исследованы методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Результаты моделирования XANES с использованием метода конечных разностей представлены на рисунке 1 по сравнению с экспериментальными данными.

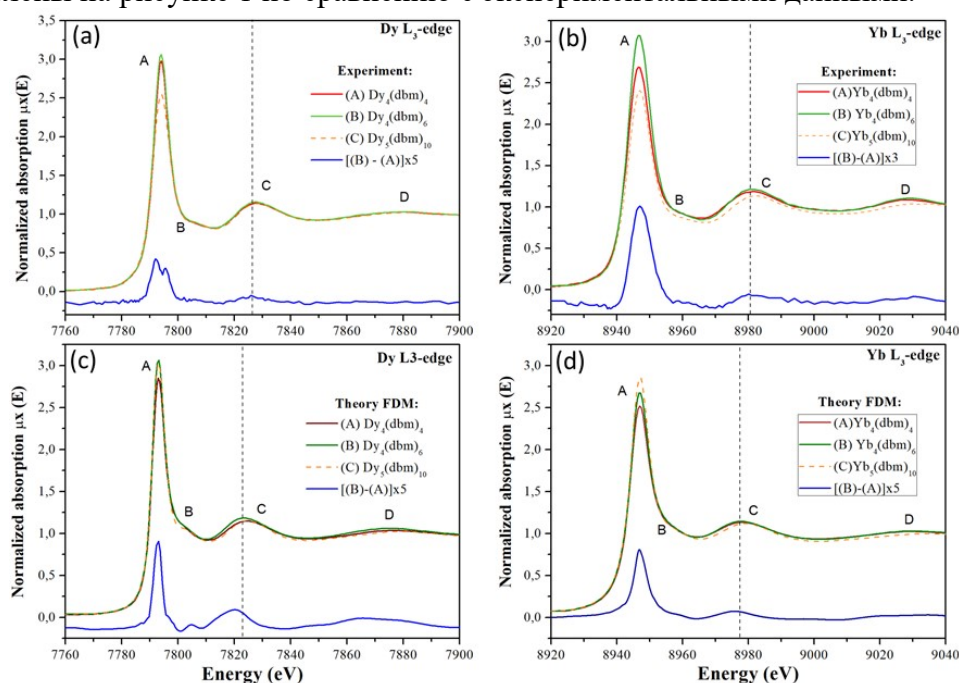


Рис. 1. Экспериментальные (a, b) и теоретические (c, d) спектры L₃-краев XANES и дифференциальные спектры XANES для четырехъядерных и пятиядерных Ln-комплексов.

Как видно из рисунка, все спектральные особенности, экспериментально наблюдаемые для четырехъядерных и пятиядерных комплексов на основе Ln и форма спектров XANES с L₃-краем, все они были успешно воспроизведены с помощью подхода FDM.

Также был проведен анализ рассчитанной парциальной плотности состояний (DOS) для комплекса Yb₄(dbm)₄(O-btd)₆(OH)₂, который показал, что особенности, наблюдаемые в экспериментальном спектре XANES для Yb, в основном связаны с плотностью d-незанятых состояний поглощающего атома Yb(1). Можно ожидать лишь незначительный эффект возможного дипольного допусаемого ($\Delta l = \pm 1$) перехода из возбужденных 2p-состояний в незанятые 6s-состояния.

Автор благодарит научного руководителя д.ф.-м.н. Козлову Светлану Геннадьевну, к.х.н. Сухих Таисию Сергеевну и Панкина Илью Андреевича.

Каркасные металл-органические координационные полимеры на основе кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катионов Tb^{3+} и дикарбоксилатных мостиковых лигандов

К. С. Белик^{1,2}, Ю. М. Литвинова¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, Новосибирск, Пирогова, 2
belikkirill@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) стали одной из наиболее привлекательной областей исследования в течении последних 20 лет. Многие из этих исследований находятся на пересечении фундаментальной химии и науки о материалах благодаря ряду функциональных свойств, которые проявляют МОКП. В число таких свойств входят большой объем и площадь поверхности внутренних пустот каркасов, которые позволяют использовать эти пустоты для хранения и разделения газов и стереоселективного катализа. Благодаря тому, что для синтеза МОКП можно использовать множество моно- и полиядерных комплексов металлов, а также практически неограниченный набор органических лигандов-линкеров, свойства каркасов можно варьировать в широких пределах.

Среди множества полиядерных комплексов переходных металлов, которые могут использоваться в качестве строительных блоков для синтеза МОКП, существует класс соединений, называемых кластерными комплексами, или кластерами. Характерным свойством этих соединений является ковалентная связь между атомами металла, образующими ядро кластера. Геометрия кластеров практически не меняется в химических реакциях, включая окислительно-восстановительные. В сочетании с интересными функциональными свойствами, такими как люминесценция и каталитическая активность, это делает кластеры интересной альтернативой полиядерным комплексам переходных металлов в синтезе МОКП. Анализ литературы показывает, что на момент начала данной работы МОКП с каркасным строением, использующих кластерные комплексы как элемент структуры, не было получено. Это обстоятельство определило направление нашей работы.

В ходе нашей работы были получены МОКП, обладающие каркасным строением, основанные на кластерном анионе $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, катионе Tb^{3+} и фуран-2,5-дикарбоксилате (fdc), тиофен-2,5-дикарбоксилате (tdc) и селенофен-2,5-дикарбоксилате (sdc) в качестве линкеров. Благодаря присутствию кластерного аниона в структуре каркаса, становится возможным обратимое окисление без разрушения кристаллической структуры. Все полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами. Особое внимание было уделено исследованию сорбционных свойств полученных соединений. Активированные каркасы показывают высокие значения волюметрической ёмкости и способность селективно сорбировать молекулы газов, таких как CO_2 , благодаря чему они имеют высокие расчетные коэффициенты селективности CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 . В сочетании с высокой гидролитической устойчивостью то делает полученные соединения интересными мультифункциональными материалами, а октаэдрические халькоцианиды рения – перспективными строительными блоками для синтеза каркасных МОКП.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ номер 14-23-00013.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Я. М. Гайфулину (научный руководитель), к.х.н. Д. Г. Самсоненко (рентгеноструктурный анализ) и к.х.н. К. А. Коваленко (исследование сорбции).

Разработка процессов формирования интерфейсного защитного иридиевого слоя для газовых турбин V-VI поколений методом МОСVD

Д. В. Бонегардт^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

bonegardt@yandex.ru

Газовые турбины используются в судовой, авиационной и энергетической промышленности. Важной задачей является улучшение эффективности и надежности, а также продление ресурса горячей части газотурбинных двигателей. В настоящее время для защиты от высоких температур (более 1250 °С в условиях работы лопаток газовых турбин V-VI поколений) используют термобарьерные покрытия (ТБП) с низким коэффициентом теплопроводности. Внешний слой таких покрытий — керамический (стандартная система - оксид циркония допированный оксидом иттрия (YSZ)), имеет столбчатую слоисто-пористую структуру, обеспечивающую необходимую термическую стойкость на границе с соединительным жаростойким слоем при быстрых изменениях температуры на поверхности рабочих лопаток турбины. Однако пористая структура слоя способствует диффузии кислорода к материалу основы лопатки, что приводит к коррозии и сокращает её ресурс.

Идея работы заключается в использовании иридия в качестве материала защитного слоя, и формировании интерфейсного иридиевого покрытия толщиной 1-10 мкм для предотвращения негативного воздействия кислорода на материал лопатки (жаропрочный сплав) при температурах выше 1250 °С. Для получения иридиевых покрытий предлагается использовать метод химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих соединений иридия с органическими лигандами (ХОГФ/МОСVD). Данный метод обладает широкими возможностями управления процессами роста покрытий заданного состава и структуры на поверхностях сложной формы.

Для реализации поставленной цели проведен комплекс фундаментальных исследований (от разработки методик синтеза новых летучих соединений иридия с циклопентадиенильными лигандами $[Ir(cod)Cr^x]$, исследования их термических свойств, разработки процессов осаждения, до характеристики покрытий) в результате которого получены и протестированы модельные образцы YSZ/Ir/Сталь. Результаты термоциклирования подтвердили возможность и перспективность использования иридия в качестве интерфейсного защитного слоя лопаток газовых турбин.



Рис. 1. Фотография турбины, её лопатки и структуры поверхностного слоя лопатки

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-33-80100). Автор благодарит научного руководителя к. х. н. Ильина И. Ю.

Летучие комплексы Ir(I) с (O,N)-донорными хелатными лигандами: синтез, термические свойства, применение в процессах MOCVD

К. И. Караковская^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

red_garden@mail.ru

Летучие гетеролигандные комплексы иридия (I) являются перспективными прекурсорами для получения тонких покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для различных применений, в том числе, в медицинской отрасли. В настоящее время, в области дизайна MOCVD прекурсоров формируется тенденция к переходу от традиционных (O,O)-донорных лигандов к N-замещенным аналогам, что связано с оптимизацией реакционной способности и стабильности соединения. Вместе с тем, в случае комплексов иридия, систематические исследования в данном направлении отсутствуют. Таким образом, целью настоящей работы является выявление влияния заместителей в (O,N)-координированных лигандах на строение и термические свойства комплексов одновалентного иридия, сравнение с (O,O)-донорными аналогами, а также тестирование новых прекурсоров данного типа для осаждения покрытий на полюсных электродах кардиостимуляторов. Объектами исследования выбраны соединения $[Ir(cod)(L)]$, где cod – циклооктадиен-1,5, L – (O,N)-координированный лиганд β-кетоиминатного или β-кетогидразонатного класса (Рис. 1).

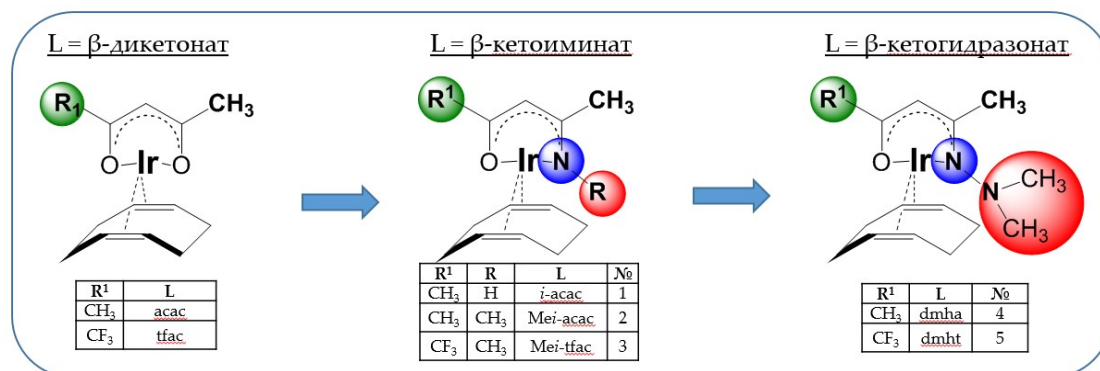


Рис. 1. Гетеролигандные комплексы $[Ir(cod)(L)]$, исследованные в работе

Комплексы синтезированы в аппаратуре Шлэнка с выходами порядка 80%. Соединения **1-5** получены впервые и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, их строение установлено методом РСА. Термические свойства комплексов в конденсированной фазе исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа. Методом потока для комплексов **1** и **2** измерены $p(T)$ зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования.

С использованием **1** в качестве прекурсора методом MOCVD в окислительной атмосфере при $T_{\text{осажд.}} = 300-350^{\circ}\text{C}$ получены покрытия Ir и Ir-IrO₂ на катодах, анодах и модельных объектах. Микроструктурные особенности и фазовый состав образцов исследованы комплексом физико-химических методов. С помощью циклической вольтамперометрии показано, что образцы обладают перспективными электрохимическими характеристиками: зарядовая емкость в натрий-фосфатном буфере достигает 78 мКл/см² (100 мВ/с).

Автор благодарит научных руководителей к.х.н. Викулову Е.С., д.х.н. Морозову Н.Б.

Синтез и изучение фотофизических свойств оксиселенида иттрия, активированного различными РЗИ

А. С. Киряков,^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

alexanderkiryaov@yandex.ru

Оксисульфиды иттрия, лантана и гадолиния, допированные различными ионами-активаторами, хорошо зарекомендовали себя в качестве люминофоров для дисплеев: P54 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ красный, P44 $La_2O_2S:Tb^{3+}$ желто-зеленый, P43 $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ желто-зеленый, P45 $Y_2O_2S:Tb^{3+}$ белый [1]. Люминесценция лантанидов, как $f-f$ так и $f-d$ переходов, зависит от кристаллических матриц, а именно симметрии позиции, координационного окружения иона. Как было показано Доренбосом, повышение ковалентности связи РЗЭ – лиганд сдвигает электронные переходы в длинноволновую область [2]. Таким образом, можно сделать предположение, что перспективным направлением в области нахождения новых люминофоров может являться замена в координационном окружении РЗЭ сульфид анионов на селенид анионы.

Целью настоящей работы является синтез и изучение люминесцентных свойств твердых растворов оксиселенида иттрия и различных РЗИ-активаторов.

Для получения соединений $Y_2O_2Se:RE$ ($RE=Ce-Nd, Sm-Yb$) была разработана новая методика синтеза, которая заключается в реакции оксида редкоземельного элемента, в присутствии селена, углерода (в 10% избытке), элементарного иода (в качестве активатора) в расплаве CsCl при температуре 950°C. Однофазность образцов была подтверждена методом порошковой дифракции рентгеновских лучей. Равномерное распределение допанта доказывали при помощи метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Измерена температура плавления для оксиселенида иттрия. Изучена термическая устойчивость поликристаллического образца оксиселенида иттрия на воздухе. Для твердых растворов получены спектры возбуждения и люминесценции, соотнесены полосы люминесценции с электронными переходами. Для окрашенных образцов у которых отсутствует люминесценция сняты спектры диффузного отражения и оценены ширины запрещенных зон.

Так же на основе оксиселенида иттрия допированного эрбием и иттербием получены спектры антистоксовой люминесценции при длине возбуждения 980 нм (рис 1).

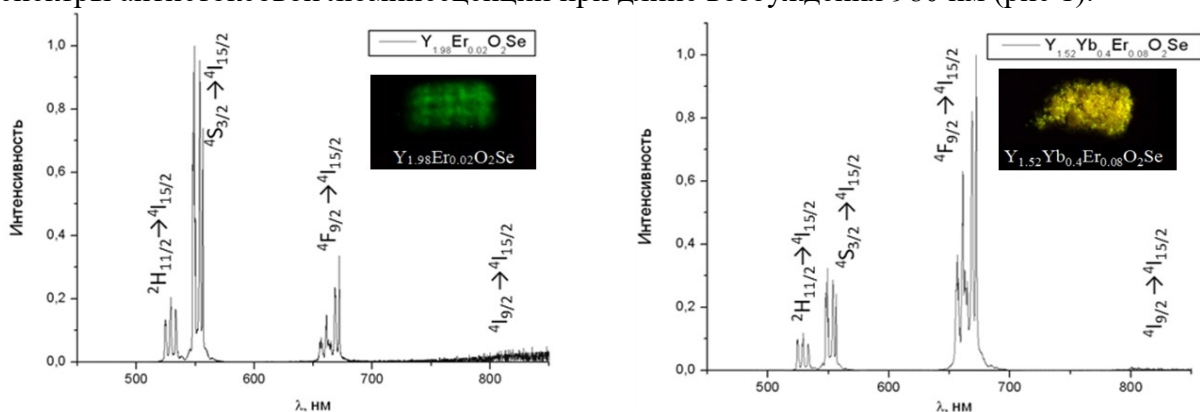


Рис. 1. Спектры антистоксовой люминесценции, $\lambda_{ex}=980$ нм.

[1] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor handbook. 2nd ed., Springer (2006)

[2] P. Dorenbos, J. Lumin., 87-89 (2000).

Азотдопированные углеродные нанотрубки как электродный материал для электрохимических приложений

Е. В. Лобяк, А. Д. Нищаклова

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
lobiakev@niic.sbras.ru

Углеродные структуры широко используются в качестве материала электродов, благодаря уникальным свойствам: высокая электрическая проводимость, высокая площадь поверхности, коррозионная стойкость, относительно высокая температурная стабильность. В отличие от окислительно-восстановительных электродов из оксидов переходных металлов и проводящих полимеров, электроды на основе углеродных материалов имеют преимущество в стабильности циклируемости и низкой стоимости производства. Электродный материал должен обладать высокой и доступной удельной поверхностью с хорошей электропроводностью. Гибридный материал, состоящий из пористого углерода, обладающего высокой площадью поверхности с одной стороны, и углеродных нанотрубок, демонстрирующих высокие значения электропроводности с другой обладает подходящими свойствами. Полученный электродный материал будет сочетать в себе наилучшие физико-химические характеристики отдельных углеродных материалов. В работе уделено внимание исследованию синергизма свойств двух материалов на их электрохимические свойства, в том числе влиянию введения гетероатома в структуру углеродных материалов на их электрохимические свойства.

В настоящей работе азотдопированные углеродные материалы были синтезированы путём разложения CH_3CN в потоке Ar или CH_4/H_2 над катализаторами Co-Mo/MgO , Ni-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO . В зависимости от температурного профиля CCVD-синтеза были получены углеродные материалы разной структуры и морфологии. По данным просвечивающей электронной микроскопии полученные углеродные материалы представляют собой N-МУНТ, либо гибридный материал на основе N-МУНТ и пористого углерода. Азот встраивается в структуру УНТ в следующих формах: графитоподобной, пиридиноподобной, пиррольной, окисленной и в виде молекулярного азота в концентрациях, зависящих от выбранного металла и температурного профиля CCVD-реакции. Полученные азотдопированные углеродные материалы были опробованы в качестве электродного материала для электрохимических приложений. По результатам экспериментов были определены факторы, влияющие на ёмкостные характеристики материала электродов.

Исследование подобных углеродных структур в качестве электродов для суперконденсаторов или литий-ионных батареек может способствовать развитию новых устройств хранения энергии на основе углеродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-33-01053. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Л. Г. Булушевой и заведующему лабораторией физикохимии наноматериалов д.ф.-м.н., профессору А. В. Окотрубу.

Получение полиоксокомплексов, содержащих Pt(IV) и Ir(IV)

А. А. Мухачева^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

anna-mukhacheva@mail.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы переходных металлов, в которых координационная сфера каждого металла сформирована оксидными или гидроксидными лигандами. Они привлекают внимание широкими возможностями их использования в различных областях за счёт каталитической активности, фото и редокс активности, молекулярного магнетизма и т.д. Кроме того, полиоксометаллаты интересны своим структурным разнообразием, обусловленным тем, что многие ПОМ могут выступать в роли полидентатных лигандов для различных гетерометаллов. Особый интерес среди таких соединений представляют комплексы ПОМ с благородными металлами, так как такие системы должны обеспечить синергетический эффект в катализе широкого спектра реакций.

В данной работе были найдены методы получения полиоксовольфраматов типа Андерсона-Эванса, в которых благородный металл либо выступает в роли центрального атома, либо замещает позицию вольфрама в ободе полиоксоаниона, образуя "абнормальную" структуру. Так в случае иридия образуется комплекс состава $K_{5,47}Na_{2,3}[Ir_{0,17}Sb_{0,83}W_6O_{24}](NO_3)_{0,6} \cdot 12H_2O$, который по данным рентгеноструктурного анализа является твёрдым раствором $[IrW_6O_{24}]^{8-}$ (10%) и $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ (90%), а иридий является центральным атомом восьмизарядного аниона (рис. 1а). Данный продукт был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, ЭА, ЭДРС, РФА. В то же время в случае платины образуется комплекс $K_5Na_2[H_2SbPtW_5O_{24}] \cdot 11H_2O$, где благородный металл занимает позицию вольфрама в "нормальном" анионе Андерсона $Na_7[SbW_6O_{24}] \cdot 16H_2O$ (рис. 1б). Состав продукта был установлен с помощью РСА, ESI-MS, ЭДРС, ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ТГА. Кроме того, нами были изучены оптические и электрохимические свойства данного соединения.

В результате взаимодействия $Li_{17}(NH_4)_{21}[H_2P_8W_{48}O_{184}] \cdot 85H_2O$ с $[Pt(OH)_4(H_2O)_2]$ был выделен комплекс $K_{21}(NH_4)_8[H_3\{Pt(OH)_3\}_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 80H_2O$. По данным рентгеноструктурного анализа в комплексе присутствуют 8 ионов платины, находящихся в полости исходного полиоксометаллата. Состав данного соединения был установлен методами ^{31}P ЯМР, ESI-MS, ЭДРС, ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ТГА.

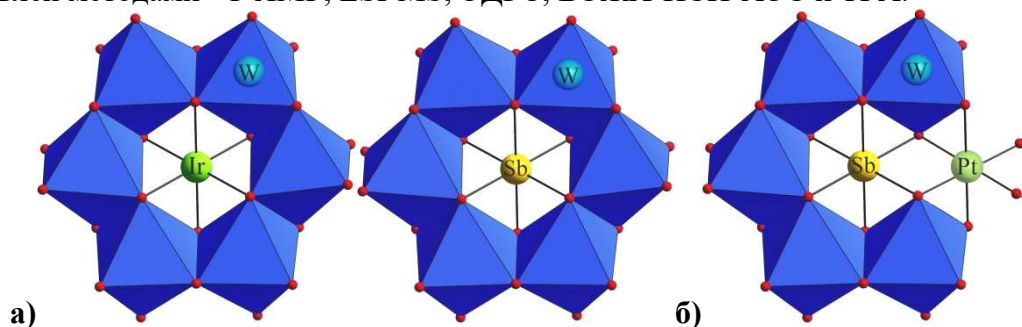


Рис. 1. а) строение полиоксоанионов в составе твёрдого раствора $K_{5,47}Na_{2,3}[Ir_{0,17}Sb_{0,83}W_6O_{24}](NO_3)_{0,6} \cdot 12H_2O$; б) строение $[H_2SbPtW_5O_{24}]^{7-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-333.2017.3. Автор благодарит научного руководителя канд. хим. наук П. А. Абрамова.

Комплексные соединения металлов 12 группы с производными азолов: синтез, строение и люминесцентные свойства

К.С. Смирнова^{а,б}, А.С. Берёзин^а, Т.С. Сухих^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090

smirnova_ksenya96@mail.ru

Бис(азолил)алканы являются перспективными лигандами для синтеза координационных соединений переходных металлов с различной топологией. Строение бис(азолил)алканов позволяет получать самые разнообразные полимерные структуры при координации к атомам металлов. Таким образом, координационные соединения на основе этих лигандов могут применяться при конструировании различных функциональных материалов с широким спектром свойств. В данной работе для получения комплексов кадмия(II) и цинка(II) использовали 1-(1Н-бензимидазол-1-ил-метил)-1Н-бензотриазол (L^1), бис(бензимидазол-2-ил)метан (L^2), 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропан (L^3) и бис(бензотриазол-1-ил)метан (L^4).

Получен ряд комплексных соединений состава: $[M(L^1)_2X_2]$ ($M = Cd^{2+}, Zn^{2+}$; $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-$), $[Cd(L^1)_2X_2] \cdot H_2O$ ($X = Cl^-, Br^-$), $[M(L^2)X_2]$ ($M = Cd^{2+}, Zn^{2+}$; $X = Cl^-, Br^-, \Gamma$), $[Cd_4(L^2)_4Cl_6(EtOH)(H_2O)][CdCl_4] \cdot 6EtOH$, $[Cd(L^2)_2(EtOH)_2][Cd(L^2)(NO_3)_3]_2 \cdot 6EtOH$, $[Cd(L^3)X_2]$ ($X = Cl^-, Br^-, \Gamma$), $[Cd_2(L^3)_2(DMF)_2(\mu_2-Br)_2Br_2]$, $[Cd(L^3)(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$ и $[Cd_3(L^4)_2Br_6]$. Полученные соединения изучены с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Методом рентгеноструктурного анализа установлены молекулярные и кристаллические структуры некоторых комплексов (рис. 1). Для ряда соединений выполнены квантово-химические расчеты для подтверждения способа координации лигандов к металлическому центру. Получены структуры моно-, би- и тетраядерных соединений, нехарактерных для комплексов с данным классом органических лигандов.

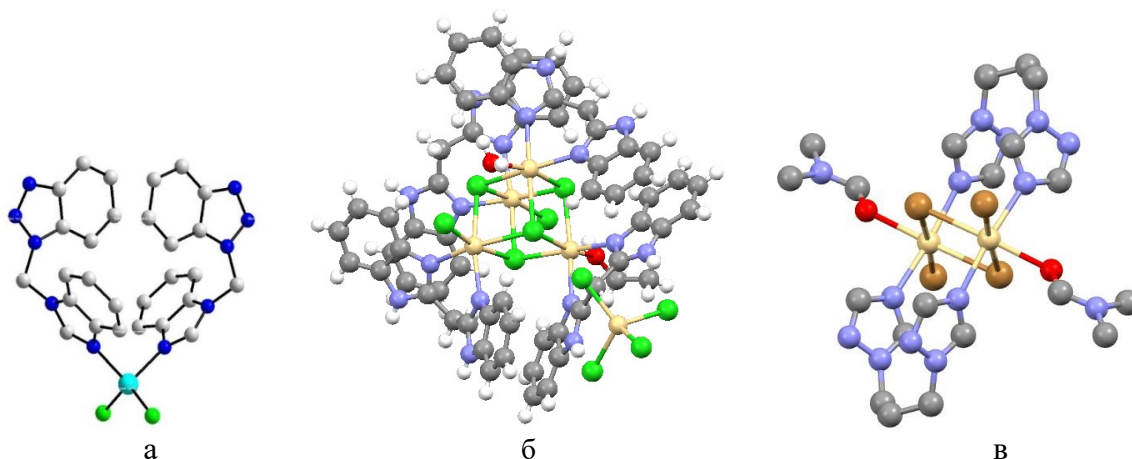


Рис. 1. Структуры соединений $[Zn(L^1)_2Cl_2]$ (а), $[Cd_4(L^2)_4Cl_6(EtOH)(H_2O)][CdCl_4] \cdot 6EtOH$ (б) и $[Cd_2(L^3)_2(DMF)_2(\mu_2-Br)_2Br_2]$ (в)

Изучены люминесцентные свойства полученных соединений, сняты спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции поликристаллических образцов лигандов и координационных соединений, измерены квантовые выходы и времена жизни люминесценции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00294). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Е.В. Лидер.

Сенсорные свойства фторированных производных углеродных нанотрубок и графена

Сысоев В.И., Гурин К.В., Булавский М.О.

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

sysoev@niic.nsc.ru

Газовые сенсоры используют для определения низких концентраций токсичных, пожароопасных и взрывчатых веществ. Использование традиционных материалов, таких как оксиды металлов позволяют детектировать широкий круг веществ в воздухе на уровне 10^{-5} – 10^{-8} объемных долей при температурах 130–500°C [1]. Высокие рабочие температуры детекторов приводят к деградации материала за счет перестроения кристаллической решетки и взаимодействия с анализируемым газом. Углеродные материалы, такие как графен и углеродные нанотрубки, являются альтернативными материалами для газовых сенсоров, благодаря своей уникальной структуре, химической стабильности и высокой удельной поверхности. В дополнении к этому наличие ненасыщенных углерод-углеродных связей дает возможность для ковалентной модификации, которая позволяет изменять электронные свойства и реакционную способность этих материалов [2, 3]. В зависимости от природы функциональных групп возможно изменять перенос заряда и энергию адсорбции молекул на поверхности.

В настоящей работе были исследованы сенсорные свойства фторированных углеродных нанотрубок и малослойного графена по отношению к воздействию низких концентраций диоксида азота. Было выявлено влияние фтор-групп на сенсорный отклик, кинетику и термодинамику адсорбции NO_2 на поверхности ДУНТ и графена. Показано, что в случае графенового материала увеличения содержания фтора в образце приводит к увеличению относительного отклика и регенерации, а также уменьшению характерных времен адсорбции и десорбции уже при комнатной температуре. В случае фторированных ДУНТ, происходит существенное уменьшение величины относительного отклика при комнатной температуре по сравнению с исходными ДУНТ при комнатной температуре. Увеличение температуры пленки приводит к существенному ускорению процессов адсорбции/десорбции как для исходных, так и для фторированных ДУНТ, однако в последнем случае наблюдается увеличение относительного отклика. Модифицированные и немодифицированные ДУНТ имеют одинаковую чувствительность, но в первом случае рабочая температура составляет около 100°C, что меньше по сравнению с немодифицированными ДУНТ (130°C). В заключении, экспериментальные данные показывают, что наличие фтора ковалентно связанного с графеновой плоскостью приводит к формированию специфичных адсорбционных мест, приводящие к уменьшению энергии активации адсорбции, что положительно влияет на сенсорные характеристики углеродного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00760 и 16-53-150003). Автор благодарит д.ф.-м.н., проф. А. В. Окотруба и д.х.н. Л. Г. Булушеву

[1] A. Dey. *Mater. Sci. Eng., B*, **2018**, 229, 206–2017

[2] Y.-H. Zhang et al. *Nanotechnology*, **2009**, 20, 185504.

[3] F. Schedin et al. *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 652–655.

Кластерные комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(4,4'\text{-bpy})_4\text{Hal}_2]$: получение, строение и электрохимические свойства

А.А. Улантиков,^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090

ulananton@mail.ru

Октаэдрические кластерные комплексы рения со смешанными терминальными лигандами активно исследуются протяжении нескольких последних десятилетий [1-3]. Тем не менее, эти соединения мало изучены с помощью электрохимических методов анализа, которые используются в различных областях современной науки из-за их простоты, высокой чувствительности, высокой скорости и хорошей селективности.

Известно, что координация органических терминальных лигандов на основе пиридина и его производных позволяет, при правильном их подборе, намеренно задавать фотофизические и окислительно-восстановительные (ОВ) свойства кластеров [5]. В данной работе сообщается о синтезе кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(4,4'\text{-bpy})_4\text{Hal}_2]$, где Q = S, Se; Hal = Cl, Br, I, исследовании их строения, а также ОВ свойств методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) в растворе.

Мы показали, что ОВ свойства данных кластерных комплексов испытывают сильное влияние координированных органических лигандов. В частности, отсутствует обратимый электрохимический переход в положительной области потенциала. Такой переход характерен для большинства халькогалогенидных кластеров рения и указывает на обратимое одноэлектронное окисление кластерного ядра. Кроме того, в отрицательной области потенциала присутствует множество обратимых ОВ переходов, принадлежащих процессу восстановления координированного 4,4'-бипиридина. Вольтамперограмма этих процессов показывает наличие восстановительных переходов одинаковой природы у всех шести кластерных комплексов, однако их расположение несколько меняется в зависимости от типа внешних галогенидных и внутренних халькогенидных лигандов. Исходя из ОВ природы 4,4'-бипиридина, которому свойственно двухступенчатое одноэлектронное восстановление, и данных ЦВА и ДИВ, мы можем предположить образование анион-радикалов при восстановлении.

Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Я.М. Гайфулина.

- [1] A. Yu. Ledneva, N. G. Naumov, A. V. Virovets, et al.; *J. Struc. Chem.*, **2012**, Vol. 53, No. 1, pp. 132-137.
- [2] Y. V. Mironov, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, et al.; *RSC Adv.*, **2014**, Vol. 4, No. 105, pp. 60808-60815.
- [3] T. Yoshimura, K. Umakochi, Y. Sasaki., et al.; *Inorg. Chem.* **1999**, Vol. 38, No. 24, pp. 5557 – 5564.
- [4] T. Yoshimura, C. Suo, K. Tsuge. et al.; *Inorg. Chem.* **2010**, Vol. 49, No. 2, pp. 531 – 540.

СОДЕРЖАНИЕ

О В.М. Шульмане (некоторые уроки ученого и педагога)	4
Программа конкурса-конференции молодых учёных, посвящённой 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана	7
Устные доклады	11
Бердюгин С.Н., Васильченко Д.Б., Волчек В.В.	12
Разработка метода приготовления катализаторов на основе гидроксокомплексов родия (III)	
А. С. Берёзин, А. Ю. Баранов, А. В. Артемьев	13
Влияние галогенид-иона в комплексах меди(I) с трис(2-пиридил)фосфином на флуоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию	
Н. А. Воротникова, Ю. А. Воротников	14
Люминесцентные микрочастицы диоксида кремния в качестве доставщиков белков в клетку	
Д. В. Городецкий	15
Микроструктурированные автоэмиссионные катоды на основе углеродных нанотрубок	
В. Д. Григорьева	16
Кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ – рост и морфология	
Т. Я. Гусельникова	17
АЭС ИСП анализ высокочистого оксида германия (IV) с предварительным отделением основы пробы в микроволновой системе	
А. Д. Иванова, И. И. Дюкова, Е. В. Коротчаев	18
Магнитно-активные координационные соединения 3d-металлов с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами	
Д. Д. Клямер, Н. М. Куприкова	19
Структурные особенности и функциональные свойства пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов	
А. Н. Колодин, А. Т. Арымбаева, Н. О. Шапаренко, Е. А. Максимовский	20
Нанопористые пленки на основе органозолой Ag, Au/AOT/n-декан	
В. А. Кузнецов	21
Электронный транспорт в композиционных материалах на основе матрицы полибензимидазола	
О.В. Лундовская, Н.С. Медведев	22
Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида	
А. Д. Миронова, М.А. Михайлов, М. Н. Соколов	23
Синтез и свойства изонитрильных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CH}_3\text{NC})_6]^{2+}$	
А.А. Михайлов	24
Высокая термическая устойчивость метастабильных состояний и механизм связевой изомеризации NO лиганда в нитрозофторокомплексах рутения	
А. А. Попов	25
Синтез и исследование дисперсных сплавов в системах Au-Cu, Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt	

А. С. Пронин	26
Тетраэдрические кластерные комплексы рения с необычными внутренними лигандами	
С. Г. Столярова	27
Дизайн интерфейса гибридов MoS ₂ /перфорированный графен для эффективных литий-ионных аккумуляторов	
А. М. Чеплакова	28
Сравнение адсорбционных свойств МОКП на основе анионов перфторированных и нефторированных ароматических карбоновых кислот на примере UiO-67	
М. В. Шамшурин	29
Синтез и характеристика октаэдрических иодидных кластеров тантала.	
Р. Д. Ямалетдинов, Ю.В. Першин	30
Кинки изогнутого графена	
Стендовые доклады	31
А. Ю. Андреева	32
Рентгеновская абсорбционная спектроскопия для L3-краев Ln (Dy и Yb) в четырехъядерных NIR-излучающих комплексах: эксперимент и теоретическая интерпретация	
К. С. Белик, Ю. М. Литвинова	33
Каркасные металл-органические координационные полимеры на основе кластерных анионов [Re ₆ Se ₈ (CN) ₆] ⁴⁻ , катионов Tb ³⁺ и дикарбоксилатных мостиковых лигандов	
Д. В. Бонегардт	34
Разработка процессов формирования интерфейсного защитного иридиевого слоя для газовых турбин V-VI поколений методом MOCVD	
К. И. Караковская	35
Летучие комплексы Ir(I) с (O,N)-донорными хелатными лигандами: синтез, термические свойства, применение в процессах MOCVD	
А. С. Киряков	36
Синтез и изучение фотофизических свойств окиселенида иттрия, активированного различными РЗИ	
Е. В. Лобяк, А. Д. Нищаква	37
Азотдопированные углеродные нанотрубки как электродный материал для электрохимических приложений	
А. А. Мухачева	38
Получение полиоксокомплексов, содержащих Pt(IV) и Ir(IV)	
К.С. Смирнова, А.С. Берёзин, Т.С. Сухих	39
Комплексные соединения металлов 12 группы с производными азолов: синтез, строение и люминесцентные свойства	
Сысоев В.И., Гурин К.В., Булавский М.О.	40
Сенсорные свойства фторированных производных углеродных нанотрубок и графена	
А.А. Уланчиков	41
Кластерные комплексы [Re ₆ Q ₈ (4,4'-bpy) ₄ Hal ₂]: получение, строение и электрохимические свойства	
Содержание	42

Научное издание

**Конкурс-конференция молодых учёных,
посвящённая 110-летию со дня рождения
д.х.н., профессора
Валентина Михайловича Шульмана**

Программа и тезисы докладов

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

Техническое редактирование и верстка
Лидер Е.В.

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