



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



International Year
of the Periodic Table
of Chemical Elements



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

14 – 15 марта 2019 года

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2019

Вниманию читателей представлены программа и тезисы докладов XIX конкурса-конференции имени академика А.В. Николаева. Конкурс-конференция проводится с целью ознакомления научной общественности с важнейшими достижениями Института и стимулирования фундаментальных и прикладных исследований. Это традиционное мероприятие ведет свою историю от первых институтских конференций. Менялись наименование конкурса-конференции, формат и периодичность, но неизменными оставались новизна и высокое качество представленных работ.

2019 год – год 150-летия выдающегося открытия Д.И. Менделеева – провозглашен Генеральной ассамблеей ООН Международным годом Периодической таблицы химических элементов. Оргкомитет конференции, отмечая важность этого масштабного события, способствующего укреплению престижа и популяризации отечественной науки, посчитал возможным поместить на обложке сборника эмблему Международного года Периодической таблицы химических элементов.

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

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



академик
Анатолий Васильевич
Николаев

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

14 МАРТА, ЧЕТВЕРГ

- 09-30 Открытие конференции
- 09-40 С.Б. Артемкина, Е.Д. Грайфер, М.Н. Иванова, В.А. Кузнецов, А.Ю. Леднева, А.А. Полтарак, П.А. Полтарак, В.Е. Федоров
Халькогениды ранних переходных металлов: новые свойства известных соединений
- 10-10 С.В. Борисов, Н.В. Первухина, С.А. Магарилл
Федоровские группы кристаллографической симметрии – алгоритмы преобразования пространства и энергии при реализации стабильных атомных конфигураций
- 10-40 А.Л. Гушин, Я.С. Фоменко, Н.Ф. Ромашев, П.А. Абрамов, Шульпина Л.С., Шульпин Г.Б.
Комплексные соединения переходных металлов с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминами: синтез, строение, электрохимические и каталитические свойства

ПЕРЕРЫВ

- 11-30 А.Р. Цыганкова, Н.С. Медведев, А.В. Сайко (Шаверина), О.В. Лундовская, Т.Я. Гусельникова, А.И. Сапрыкин
Новые эффективные способы концентрирования и введения концентратов микропримесей в спектральном анализе
- 12-00 Б.А. Колесов, Ю.А. Галкина, А.Г. Демкин, М.А. Вершинин, Е.А. Притчина
Исследование свойств таутомерной водородной связи
- 12-30 В.В. Крисюк, И.А. Байдина, С. Уркасым кызы, И.В.

Корольков, П.А. Стабников, Е.В. Коротаев, В.Ю. Комаров,
Н.С. Николаева, В.Р. Шаяпов, Г.В. Романенко, И.К.
Игуменов

О влиянии слабых взаимодействий на структурное
разнообразие и свойства кристаллов гетерометаллических
комплексов состава $[TM(acacen)Pb(hfa)_2]$, $TМ=Cu, Ni, Pd$

ПЕРЕРЫВ

- 15-00 И.В. Мирзаева, С.Г. Козлова, М.Р. Рыжиков
Перспективы наблюдения эффектов несохранения
пространственной чётности в металл-органических каркасах
с линкером dabco
- 15-30 В.А. Надолинный, А.А. Рядун, А.Ю. Комаровских, О.П.
Юрьева, М.И. Рахманова
Вакансии как структурные элементы, позволяющие получать
новые функциональные свойства для известных
кристаллических структур
- 16-00 А.Г. Огиенко, А.С. Стопорев, Е.Г. Богданова, Т.П. Адамова,
А.Ю. Манаков
Кристаллизация и стабильность клатратных и
полуклатратных гидратов в двойных и многокомпонентных
системах: от фундаментальных исследований к
практическим приложениям
- 16-30 А.В. Окотруб, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева, А.В.
Гусельников, И.П. Асанов, Д.В. Городецкий
Химические сенсоры и микроконденсаторы на основе
фторированного графена

15 МАРТА, ПЯТНИЦА

- 10-00 П.А. Петров, Е.А. Голубицкая, Т.С. Сухих, М.Н. Соколов
Новые подходы к синтезу координационных соединений тантала
- 10-30 П.Е. Плюснин, Ю.В. Шубин, А.А. Ведягин, С.В. Коренев
Сплавные наноразмерные частицы и структуры несмешивающихся металлов: стратегия синтеза, каталитические свойства
- 11-00 Н.А. Пушкаревский, Д.А. Баширов, Т.С. Сухих, М.Ю. Афонин, А.Г. Демкин, Д.С. Колыбалов, А.Ю. Конохова, О.А. Миронова, Д.К. Сеница, С.Н. Конченко
Новые подходы к синтезу (поли)халькогенидных комплексов лантаноидов

ПЕРЕРЫВ

- 12-00 В.Р. Шаяпов, Л.В. Яковкина
Свойства пленок диоксида ванадия, полученных в процессах МОСVD
- 12-30 Д.Н. Дыбцев, А.А. Лысова, В.А. Болотов, А.А. Сапьяник, С.А. Сапченко, Д.Г. Самсоненко, К.А. Коваленко, В.П. Федин
Химический дизайн и функциональные свойства микропористых металл-органических координационных полимеров

13-00 – 13-30 ГОЛОСОВАНИЕ

ХАЛЬКОГЕНИДЫ РАННИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: НОВЫЕ СВОЙСТВА ИЗВЕСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Б. Артемкина, Е.Д. Грайфер, М.Н. Иванова, В.А. Кузнецов,
А.Ю. Леднева, А.А. Полтарак, П.А. Полтарак, В.Е. Федоров
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
artem@niic.nsc.ru

В данной работе представлен новый взгляд на известные халькогениды переходных металлов IV-VI групп с учетом тенденций и аналитических возможностей современной науки. В системах «переходный металл - халькоген» М-Q (М=Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re; Q=S, Se) образуются фазы различной стехиометрии и строения, среди которых можно выделить *простые халькогениды* и *полихалькогениды*, в структуре которых присутствуют Q-Q группы. Особый интерес представляют соединения с *низкоразмерным характером* (1D и 2D) структуры.

Проведены экспериментальные и теоретические исследования широкого ряда халькогенидов с различным составом и строением: металл-цепочечные M_2Q_3 (Mo_2S_3 , Nb_2Se_3), слоистые MQ_2 и MQ_3 (MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , NbS_3 , $NbSe_3$, TiS_3 , ZrS_3 и др.), цепочечный VS_4 . С привлечением квантово-химических расчетов (метод DFT) исследована структурно-химическая аналогия ряда соединений и обсуждены причины её отсутствия в фазообразовании изоструктурных аналогов. На примерах композиций Nb_2Q_3 и $Nb_{1.33}Q_2$ рассмотрена природа полиморфизма подобных фаз. Изучены особенности образования и природа твердых растворов на основе слоистых дихалькогенидов при замещениях в катионной и анионной подрешетках - $M_{1-x}M'Q_2$ (включая гетеровалентные замещения типа Mo(W)/Nb и Mo(W)/Re) и $MQ_{2-y}Q'_y$. Показано, что природа образующихся растворов может контролироваться кластерообразованием атомов допанта, как это наблюдается в случае $Mo_{1-x}Re_xS_2$ ($0 < x < 0.20$).

Показано, что, благодаря низкоразмерному характеру структур, возможно их расщепление до наноразмерных образцов с помощью метода ультразвукового диспергирования в полярных жидких средах. Свойства коллоидных дисперсий и частиц, осажденных из дисперсий,

изучены комплексом современных высокоинформативных методов - РФА, КР, ИК, РФЭС, ТГА, ВРПЭМ, АСМ и др. Коллоидные дисперсии были использованы для получения тонких пленок и композитов с наночастицами благородных металлов.

Особое внимание уделено исследованию свойств полихалькогенидов, в том числе рентгеноаморфных. Показано, что полисульфиды характеризуются повышенной реакционной способностью, поскольку дисульфидные группы, входящие в их состав, могут выступать как в роли доноров, так и акцепторов электронной плотности. Такая особенность делает полисульфиды перспективными электродными материалами с увеличенной емкостью, сенсорами, катализаторами различных процессов, в том числе разложения воды.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 14-13-00674-П) и РФФИ (проект 17-03-00074).

1. Козлова М.Н., Еняшин А.Н., Федоров В.Е. // Журн. структ. хим. 2016. Т. 57. N. 8. С. 1597.
2. Artemkina S.B., Grayfer E.D., Kozlova M.N., Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Shein I.R., Fedorov V.E. // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 179. p. 46.
3. Полтарак П.А., Полтарак А.А., Артемкина С.Б., Подлипская Т.Ю., Федоров В.Е. // Журн. структ. хим. 2017. Т. 58. № 5. С. 1072.
4. Kozlova M.N., Grayfer E.D., Poltarak P.A., Artemkina S.B., Cherkov A.G., Kibis L.S., Boronin A.I., Fedorov V.E. // Adv. Mater. Interfaces. 2017. V. 4. N. 23. 1700999.
5. Kozlova M.N., Enyashin A.N., Grayfer E.D., Kuznetsov V.A., Plyusnin P.E., Nebogatikova N.A., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E. // J. Mater. Chem. C. 2017. N 5. p. 6601.
6. Grayfer E.D., Kozlova M.N., Fedorov V.E. // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 245. p. 40.
7. Grayfer E.D., Pazhetnov E.M., Kozlova M.N., Artemkina S.B., Fedorov V.E. // ChemSusChem 2017. V. 10. N. 24. p. 4805.
8. Артемкина С.Б., Козлова М.Н., Полтарак П.А., Грайфер Е.Д., Федоров В.Е. // Журн. структ. хим. 2018. Т. 59. С. 951.
9. Borthakur P., Boruah P.K., Das M.R., Artemkina S.B., Poltarak P.A., Fedorov V.E. // New J. Chem. 2018. V. 42. p. 16919.
10. Dalmatova S.A., Fedorenko A.D., Mazalov L.N., Asanov I.P., Ledneva A.Y., Tarasenko M.S., Enyashin A.N., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E. // Nanoscale. 2018. V. 10. N. 21. p. 10232

ФЕДОРОВСКИЕ ГРУППЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ – АЛГОРИТМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВА И ЭНЕРГИИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СТАБИЛЬНЫХ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

С.В. Борисов¹, Н.В. Первухина^{1,2}, С.А. Магарилл¹

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

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
pervukh@niic.nsc.ru

К 100-летию кончины Е.С. Федорова

В земных условиях кристаллическое состояние воспринимается как наиболее стабильное, соответствующее минимальной энергии атомных конфигураций (в термодинамике идеальным кристаллическим структурам приписывается нулевая энтропия). Анализ всех возможных симметричных конфигураций – видов симметрии идеальных кристаллических структур – был впервые сделан русским математиком и минералогом Евграфом Степановичем Федоровым в 1890 году. В механико-волновой концепции кристаллического состояния процесс кристаллизации означает потерю атомами индивидуальных степеней свободы (индивидуальных движений) в пользу более экономных коллективных: плоских стоячих упругих волн, где массы концентрируются в узловых плоскостях волн. Стоячие волны разной ориентации воссоздают псевдотрансляционное, а затем и идеальное трансляционное упорядочение материальных частиц, сводя все разнообразие конфигураций к элементарной ячейке. Трансляционная симметрия дополняется симметрией поворотных осей и зеркальных отражений, также сокращающих степени свободы частиц уже в объеме элементарной ячейки V_0 . В конечном результате объем пространства, достаточный для полного описания структуры – фундаментальный объем V^* – будет равен V_0/M , где M – порядок (кратность) федоровской группы. Остающиеся степени свободы частиц – не фиксированные симметрией координаты базисных атомов структуры. Их число p_s , а также их доля по отношению к числу атомов в примитивной ячейке структуры p_p – еще одна характеристика

структуры: $S = n_s / n_p$. Минимуму степеней свободы системы соответствует минимум энергии, следовательно, федоровские группы кристаллографической симметрии означают алгоритмы сокращения степеней свободы материальных частиц путем преобразований заполненного ими пространства к минимальному объему – информационной ячейке V^* с минимальной свободой вариаций в этом объеме S . Стабильность таких конфигураций (шаблонов) подтверждается популярностью высокосимметричных структурных типов в природе и человеческой практике. Например, в структурном типе шпинели $MgAl_2O_4$ с симметрией $Fd\bar{3}m$ ($a=8,075$ Å; $Z=8$; $V_0=526,54$ Å³; $M=192$) фундаментальный объем всего $2,75$ Å³. Оба катиона зафиксированы в частных положениях на пересечениях элементов симметрии, и только анионы кислорода, расположенные на тройных осях, могут смещаться вдоль этих осей, имея координатами базисного атома частное положение с одной степенью свободы: x, x, x . Следовательно, у 14 атомов в примитивной ячейке только одна степень свободы: $S=1/14=0,017$. Четыре аниона образуют правильное тетраэдрическое окружение катиона Mg, параметр $x=0,381$ определяет длину связи Mg–O, а возможность его варьирования способствует популярности структурного типа шпинели для разных наборов катионов и анионов. Аналогичная ситуация и в других популярных структурных типах (сфалерит, апатит, гранат, корунд...), причем структурные «шаблоны сохраняются и при существенных отклонениях стехиометрии от идеальной для шаблона. Таким образом, в неживой природе в континууме *пространство + энергия* преобразования материальных систем в стабильные состояния осуществляются *симметрией*, формы которой были гениально предсказаны Е.С. Федоровым, а энергетическая сторона проявилась при расшифровке массивов структур.

1. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. //ЖСХ. 2018. Т. 59. № 8. С. 1953-1959.
2. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. //ЖСХ. 2019. Т. 60. № 1. С. 81-86.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.Л. Гушин¹, Я.С. Фоменко¹, Н.Ф. Ромашев¹, П.А. Абрамов¹,
Л.С. Шульпина², Г.Б. Шульпин³

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

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*
СО РАН
shulpina@ineos.ac.ru

³*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова СО РАН*
gbsh@mail.ru

В современной химии важное место занимают комплексные соединения переходных и непереходных металлов с редокс-активными лигандами. В частности, все больший интерес привлекают дииминовые лиганды класса бис-(имино)аценафтонов (сокращенно, bian). Это соединения с развитой π -системой, сильные π -акцепторы, которые широко используются в качестве бидентатных лигандов в координационной химии и катализе. Ключевой особенностью этих лигандов как сильных π -акцепторных молекул является их способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться ими с металлоцентром, что приводит к реализации многоступенчатых окислительно-восстановительных процессов и может использоваться в многоэлектронных процессах активации малых молекул и каталитических реакциях, основанных на редокс-превращениях. На данный момент комплексы металлов с лигандами типа bian тщательно изучены в реакциях полимеризации олефинов и показано, что они высокоактивны во многих других каталитических превращениях.

В данной работе представлены наши недавние результаты по использованию 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-bian, рис. 1) для получения комплексных соединений ванадия, рения, родия, палладия и платины с этим редокс-активным лигандом [1,2]. Обсуждается синтез новых соединений, их молекулярное и электронное строение, электрохимические свойства и каталитическая

активность в реакциях окисления алканов и восстановления углекислого газа.

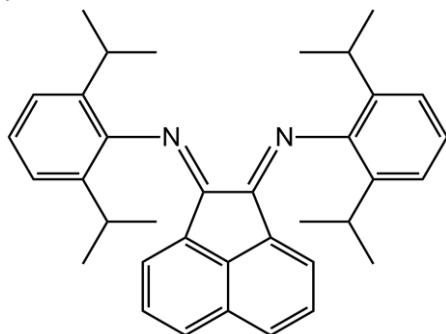


Рис. 1. Строение бис-(имино)аценафтена, который использовался в данной работе

1. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Abramov P.A., Romashev N.F., Poryvaev A.S., Sheveleva A.M., Bogomyakov A.S., Shmelev N.Y., Fedin M.V., Shul'pin G.B., Sokolov M.N. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 16200.
2. Abramov P.A., Dmitriev A.A., Kholin K.V., Gritsan N.P., Kadirov M.K., Gushchin A.L., Sokolov M.N. // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 270. P. 526.

ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Д.Н. Дыбцев, А.А. Лысова, В.А. Болотов, А.С. Сапьяник,
С.А. Сапченко, Д.Г. Самсоненко, К.А. Коваленко, В.П. Федин
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
dan@niic.nsc.ru

Важным преимуществом координационных полимеров, по сравнению с другими пористыми материалами, является возможность точного дизайна кристаллической структуры пористого каркаса, с заданной геометрией полостей и расположением функциональных групп на внутренней поверхности [1,2]. Органические лиганды, взводящие в состав пористого металл-органического каркаса, служат не только линкерами между неорганическими узлами, но и могут являться носителями функциональных групп, специфичных к определенному субстрату. К таким группам относятся гетероатомы, обеспечивающие наличие (i) основных (по Льюису) свойств за счет неподеленных электронных пар и (ii) полярных и поляризуемых группировок. Данные особенности позволяют гетероатомам участвовать в селективном связывании различных молекул газов, таких как CO_2 или C_2H_2 , увеличивая как сорбционную емкость пористого материала, так и селективность адсорбции при разделении сложных смесей.

Используя уротропин в качестве одного из органических лигандов были получены пористые каркасы с неподеленными электронными парами на некоординированных атомах азота, направленные внутрь полостей [3]. Сорбционные характеристики показали наличие выраженной селективности по отношению к газам кислотной природы — CO_2 и C_2H_2 . Квантово-химические расчеты доказали наличие специфических межмолекулярных взаимодействий между атомами азота и молекулами газов (рис. 1). Другие успешные стратегии дизайна пористых сорбентов с селективными сорбционными свойствами заключались во введении органических гетероциклических полимеров в качестве гостевых компонентов [4] или в использовании мостиковых лигандов с полярными

заместителями [5,6] или с гетероциклами [7]. Измерения сорбционных свойств в различных режимах, теоретические расчеты, а также прямые рентгеноструктурные исследования выявляют ключевую роль гетероатомов в связывании молекул газов и других субстратов, что приводит к улучшению функциональных свойств соответствующих микропористых металл-органических координационных полимеров.

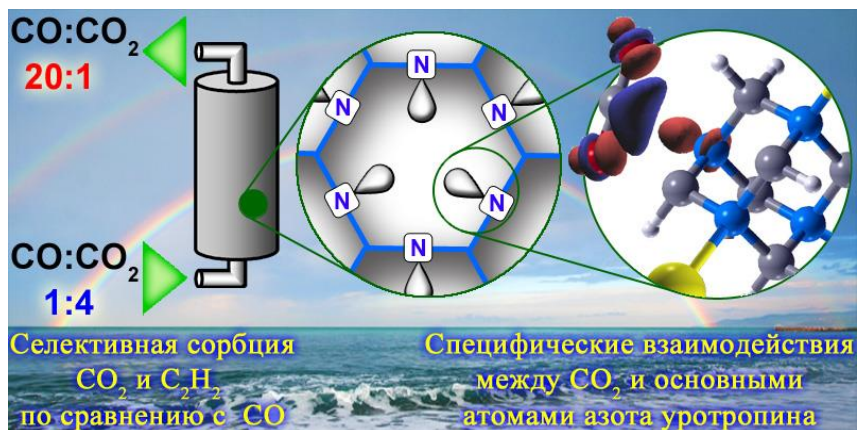


Рис. 1. Селективные сорбционные свойства и межмолекулярное взаимодействие между пористым каркасом и субстратом (CO_2).

1. Dybtsev D. N., Sapianik A. A., Fedin V. P. // *Mendeleev Commun.* 2017. Т. 27. С. 321. (обзор).
2. Sapchenko S. A., Dybtsev D. N., Fedin V. P., // *Pure Appl. Chem.* 2017. Т. 89. С. 1049. (обзор).
3. Sapchenko S. A., Dybtsev D. N., Samsonenko D. G., Belosludov R. V., Belosludov V. R., Kawazoe Y., Schröder M., Fedin V. P. // *Chem. Commun.* 2015. Т. 51. С. 13918.
4. Aliev S.B., Samsonenko D.G., Maksimovskiy E.A., Fedorovskaya E.O., Sapchenko S.A., Fedin V.P. // *New J. Chem.* 2016. Т. 40. С. 5306.
5. Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Dybtsev D.N., Blake A.J., Argent S.P., Schröder M., Fedin V.P. // *Inorg. Chem.* 2017. Т. 56. С. 1599.
6. Sapianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G., Ryadun A.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *Polyhedron.* 2018. Т. 145. С. 147.
7. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Han X., Zhang X., Smith G.L., McCormick L.J., Teat S.J., Yang S., Lennox M.J., Henley A., Besley E., Fedin V.P., Dybtsev D.N., Schröder M. // *Inorg. Chem.* 2018. Т. 57. С. 5074.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТАУТОМЕРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Ю.А. Галкина¹, А.Г. Демкин¹, М.А. Вершинин¹, Е.А. Притчина²,
Б.А. Колесов¹

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

²Институт химической кинетики и горения СО РАН
pritchina@kinetics.nsc.ru

Впервые представлены результаты КР-спектроскопического исследования молекулярных кристаллов соединений с О-Н...О и N-Н...N водородными связями, допускающими протонную таутомерию. Пример молекулы с таутомерной водородной связью представлен на рис. 1, а на рис. 2 показан потенциальная энергия атомов водорода для *L*- и *R*-таутомеров.

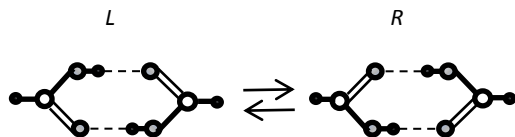


Рис. 1. Образование водородной связи с протонным таутомеризмом

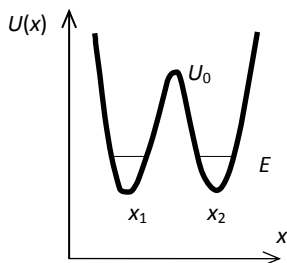


Рис. 2 Потенциальная энергия протонов на таутомерной водородной связи.

Объектами исследования служили димеры молекул бензойной кислоты [1] и цепочки молекул терефталевой кислоты [2], обладающие симметричным потенциалом водородной О-Н...О связи, а

также димеры молекул ибупрофена с несимметричной $O-H\cdots O$ связью [3]. Симметричные $N-H\cdots N$ связи были представлены мономерами пиразола $C_3H_4N_2$, димерами 4-Бром-3,5- дифенилпиразола $C_{15}H_{11}BrN_2$, тримерами 3,5-Диметилпиразола $C_5H_8N_2$ и тетрамерами 3,5-Дифенилпиразола $C_{15}H_{12}N_2$ [4]. Спектры получены в интервале температур 5 К – 300 К. Для большинства соединений проведен квантово-химический расчет колебательного спектра. Температурная зависимость положения максимума трансляционных колебаний $O\cdots O$ и $N\cdots N$ водородных связей позволяет определить температуру начала процесса туннелирования протонов на связях, а зависимость полуширины – начала процесса упорядочения протонов. Оба параметра протонного таутомеризма коррелируют с типом и силой водородной связи. Рассматриваются квантово-механические эффекты поведения протонов на таутомерной водородной связи при низких температурах.

1. Pritchina E.A., Kolesov B.A. // Spectrochimica Acta Part A. 2018. 202. 319–323.
2. Демкин А.Г., Колесов Б.А. // Готовится к печати.
3. Галкина Ю.А., Вершинин М.А., Колесов Б.А. // ЖСХ, 2019, 60, №3.

О ВЛИЯНИИ СЛАБЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА $[TM(acacen)Pb(hfa)_2]$, $TM=Cu, Ni, Pd$

В.В. Крисюк¹, И.А. Байдина¹, С. Уркасым кызы¹, И.В. Корольков¹,
П.А. Стабников¹, Е.В. Коротаев¹, В.Ю. Комаров¹, Н.С. Николаева¹,
В.Р. Шаяпов¹, Г.В. Романенко², И.К. Игуменов¹

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

²*Международный томографический центр СО РАН*

В нашей работе исследованы структуры и свойства ряда гетеробиметаллических комплексов, полученных сокристаллизацией гексафторацетилацетоната свинца(II) $Pb(hfa)_2$ с $TM(acacen)$, где $TM=Cu(II), Ni(II), Pd(II)$. Целью работы было показать, как структура гетеробиметаллических комплексов зависит от особенностей химических взаимодействий между монометаллическими фрагментами, и выявить её влияние на свойства комплексов.

Гетерометаллические комплексы 1:1 с одинаковым структурным мотивом в виде четырехъядерных ассоциатов $[TM(acacen)Pb(hfa)_2]_2$ получены сокристаллизацией монометаллических компонентов при эквимольном соотношении в органическом растворителе. В $[Cu(acacen)Pb(hfa)_2]_2$ (**1**) комплексы связаны за счет дополнительной координации атомом меди атома кислорода. Структура $[Pd(acacen)Pb(hfa)_2]_2$ (**2**) стабилизируется за счет контактов металл-металл. Аналогичная структура $[Ni(acacen)Pb(hfa)_2]_2$ (**3**) имеет большие расстояния Ni-Pb между биядерными фрагментами, что допускает регулярную упаковку геометрических изомеров с различной ориентацией фрагмента $Pb(hfa)_2$ (Рис.1). При нагревании комплексы состава 1:1 частично разлагаются, отщепляя $Pb(hfa)_2$, и образуют комплексы состава 2:1.

При соотношении компонентов 2:1 образуются гетерометаллические комплексы $(TM(acacen))_2Pb(hfa)_2$. Как и в случае комплексов состава 1:1, структура трехъядерного Ni/Pb комплекса (**4**) отличается Cu/Pb (**5**) и Pd/Pb (**6**) комплексов (Рис. 2). Полученные соединения летучие и их можно пересублимировать в вакууме. Измерения

показали, что никель-содержащие гетерокомплексы являются диамагнитными, а медьсодержащие - парамагнетики с антиферромагнитным упорядочением.

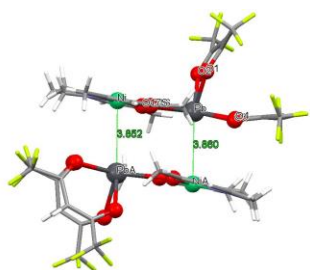


Рис. 1. $[\text{Ni}(\text{acacen})\text{Pb}(\text{hfa})_2]_2$ (**3**)

Уникальность Ni/Pb системы проявляется в том, что из всех полученных комплексов кристаллы **3** демонстрируют дихроизм и двойное лучепреломление. Анализ спектров поглощения в УФ и видимой областях, полученных пересчетом спектров отражения, показал, что для **3** по сравнению с исходным Ni(acacen) происходит существенный батохромный сдвиг полос поглощения d-d переходов по причине специфического координационного окружения атома никеля. В результате, набор максимумов и минимумов в спектре напоминает таковой для минерала александрита, т.е. кристаллы комплекса **3** проявляют одноименный эффект. Сообщений о проявлении эффекта александрита молекулярными кристаллами металлоорганических комплексов в литературе не найдено.

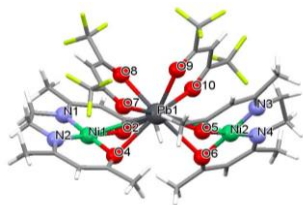
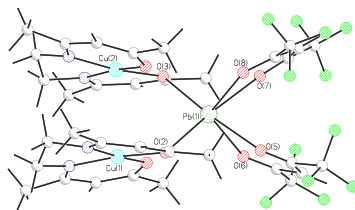


Рис. 2. $[(\text{Ni}(\text{acacen}))_2\text{Pb}(\text{hfa})_2]$ (**4**)



$[\text{Cu}(\text{acacen})\text{Pb}(\text{hfa})_2]_2$ (**5**)

Таким образом, в ряду исследованных гетеробиметаллических комплексов структурное разнообразие определяется различными видами слабых химических взаимодействий между исходными монометаллическими фрагментами и приводит к новым неожиданным свойствам, не наблюдавшимся у исходных комплексов.

ПЕРСПЕКТИВЫ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТОВ НЕСОХРАНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ЧЁТНОСТИ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ С ЛИНКЕРОМ DABCO

И.В. Мирзаева^{1,2}, С.Г. Козлова^{1,2}, М.Р. Рыжиков^{1,2}

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

²*Новосибирский государственный университет
dairdre@gmail.com*

Слабое взаимодействие отвечает за множество различных процессов в физике элементарных частиц. Его отличительной чертой является то, что оно нарушает целый ряд законов сохранения: пространственной четности (P), зарядовой четности (C), комбинированной четности (CP) и т. п. В атомах и молекулах слабое взаимодействие отвечает за рассеяние электронов на ядрах, что приводит к потенциальной возможности наблюдения нарушения вышеупомянутых законов сохранения в каких-либо свойствах атомов и молекул. Так, проявление несохранения пространственной четности в оптических спектрах паров висмута было впервые обнаружено еще в 1978 году.

Несохранение пространственной четности в слабых взаимодействиях приводит к тому, что зеркальные изомеры хиральных молекул имеют различные энергии. К сожалению, соответствующая разница энергий, PVED — Parity Violation Energy Difference, очень мала (теоретическая оценка для аминокислот — $\sim 10^{-16}$ - 10^{-17} кДж/моль) и недоступна для прямого экспериментального определения. Однако есть определённые перспективы, что различия между зеркальными изомерами хиральных молекул могут быть зафиксированы с помощью спектроскопии высокого разрешения (ИК, ЯМР или др.).

Кроме того, ожидается, что значение PVED и различия спектральных характеристик будут быстро расти с увеличением номера химического элемента самого тяжелого атома в системе. В этом смысле интерес могут представлять такие объекты как металл-органические каркасы (MOF — Metal-Organic Framework), где ионы или кластеры металлов соединены между собой органическими

лигандами, которые могут быть хиральными. При этом в таком MOF как $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2]$ уже ранее предполагалась возможность проявления эффектов несохранения чётности на основании исследований протонной подвижности при низких температурах методом ЯМР и данных термического анализа[1].

Молекула 1,4-диазацикло[2.2.2]октана (DABCO, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$) часто используется в роли линкера в MOF и интересна наличием хиральных изомеров и структурной гибкостью, которая даёт дополнительные возможности управления структурой молекулы за счет изменения окружения [1]. Расчетная оценка PVED для изолированной молекулы DABCO имеет тот же порядок, что и для аминокислот [2]. Для моделирования поведения DABCO в MOF $[\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{DABCO}]$ был выбран катион $[\text{Zn}_2\text{DABCO}]^{4+}$ (Рис. 1), где на ось симметрии C_3 по обе стороны от молекулы помещены катионы Zn^{2+} [2]. Оказалось, что катионы Zn^{2+} стабилизируют скрученную форму DABCO и увеличивают значение PVED в ~ 10 раз.

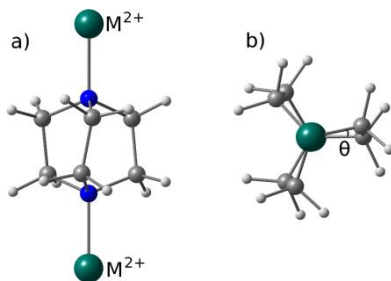


Рис. 1. Катион $[\text{Zn}_2\text{DABCO}]^{4+}$.

При замене Zn на более тяжелые элементы той же группы (Cd и Hg) [3] PVED, как и предполагалось, быстро растет (быстрее, чем Z_M^5 , где Z_M — заряд ядра металла). Также была проведена оценка сдвига колебательных частот для колебательных мод, которые, предположительно, будут наиболее удобны для поиска эффектов несохранения пространственной четности.

1. Kozlova S.G., Mirzaeva I.V., Ryzhikov M.R. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 72.
2. Mirzaeva I.V., Kozlova S.G. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. № 21. P. 214302.
3. Mirzaeva I.V., Kozlova S.G. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 687. P. 110.

ВАКАНСИИ КАК СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ПОЛУЧАТЬ НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДЛЯ ИЗВЕСТНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

В.А. Надолинный¹, А.А. Рядун¹, А.Ю. Комаровских¹, О.П. Юрьева¹,
М.И. Рахманова¹

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

При выращивании объемных кристаллов из раствора-расплава основными проблемами являются наличие неконтролируемых примесей и собственных дефектов, определяющих нестехиометричность кристаллов. Эти проблемы обусловлены как градиентами температур в ростовых установках, так и различной летучестью химических элементов и соединений, используемых при росте кристаллов. В большинстве случаев при разной летучести исходных соединений и неизовалентном замещении основных элементов в структуре кристаллов образуются как анионные, так и катионные вакансии, которые очень часто приводят к проявлению необычных свойств таких несовершенных кристаллов. В рамках данного доклада будут приведены данные об особенностях образования дефектов, содержащих вакансии в таких кристаллических структурах как алмаз [1], кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_2$ [2] ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$), лазерные кристаллы LiB_3O_5 [3], а также пленочные структуры широко зонных оксидов ZrO_2 и HfO_2 [4]. Для алмаза впервые была доказана возможность введения в структуру атомов с большими атомными размерами. К их числу относятся титан, никель, кобальт, фосфор, кремний, германий. В процессе роста кристаллов алмаза вышеперечисленные атомы встраиваются в замещающее положение, создавая благодаря своим большим размерам напряжение вокруг таких дефектов. Но при высокотемпературном отжиге напряжение вокруг таких дефектов снимается благодаря смещению одного из ближайших углеродных атомов в межузельное положение. А сам примесный атом смещается в направлении образовавшейся вакансии реализуя октаэдрическое окружение. При этом кремний-, германий- и азот-

вакансионные центры в алмазе имеют однофотонную интенсивную люминесценцию и, как показали исследования, представляют интерес для различных квантовых приложений. Кристаллы двойных $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_2$, ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$), молибдатов являются перспективными сцинтилляторами высокоэнергетического излучения. Исследования причин наблюдаемой эмиссии показали, что ответственными центрами за эти свойства являются катионные вакансии лития. Если для кристаллов двойных $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_2$, ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$), молибдатов литиевые вакансии определяют сцинтилляционные свойства, то для лазерных кристаллов LiB_3O_5 наличие литиевых вакансий приводит к ухудшению лазерных характеристик в процессе эксплуатации лазеров. Это связано с наличием подвижности ионов лития только вдоль c – направления и активацией их диффузии вдоль направления лазерного луча. При этом ионы лития частично захватываются вне зоны лазерного луча, обедняя зону кристалла ионами лития, по которой проходит луч. В последние годы интенсивно развивается направление создания новых материалов для флеш-памяти. Нами совместно с Институтом физики полупроводников СО РАН исследовались дефекты в пленочных оксидных структурах ZrO_2 и HfO_2 , ответственные за захват носителей заряда. Показано, что такими дефектами являются кислородные вакансии, образующиеся на границах раздела кремниевой подложки с широко зонным диэлектриком. При неизовалентным замещением циркония и (или) гафния на лантан в таких структурах для компенсации заряда образуется дополнительно большое количество кислородных вакансий. А отжиг при 1100 °С приводит к диффузии и захвату кислородных вакансий вблизи примесных атомов лантана. Следует отметить, что во всех перечисленных случаях дефекты, содержащие вакансии, обладают интенсивной люминесценцией.

1. Nadolinny V.A. et al.// *Crystals*, 2017, 7,8, 237.
2. Рядун А.А.// *ЖСХ*, 2016, 57, 3, 36-39
3. Рядун А.А. и др.// *ЖСХ*, 2017, 58, №5, 924-931.
4. Nadolinny V.A., Gritsenko V.A.// *J. of Appl. Phys*, 2019, in press.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ КЛАТРАТНЫХ И ПОЛУКЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ В ДВОЙНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ПРАКТИЧЕСКИМ ПРИЛОЖЕНИЯМ

А.Г. Огиенко¹, А.С. Стопорев¹, Е.Г. Богданова, Т.П. Адамова¹,
А.Ю. Манаков¹

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

Использование смешанных водно-органических растворителей при получении готовых лекарственных форм методом сублимационной сушки представляет большой интерес для фармацевтической промышленности. Это обусловлено следующими факторами: 1. повышением концентрации лекарственного вещества в исходном растворе; 2. возможностью влияния на морфологию конечного продукта; 3. возможностью интенсификации процессов сублимационной сушки. Однако, ни в каких работах не исследовалось влияние третьего компонента, а также режимов охлаждения на фазовый состав замороженных растворов, так же как и влияние фазового состава образцов на интенсивность сублимации.

Исследования процессов, происходящих при охлаждении и последующем отжиге замороженных растворов в системах с клатратообразованием были начаты в Лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН в 2010 г. Было показано влияние третьего компонента, режимов охлаждения и последующего отжига на нуклеацию, образование аморфных фаз и стабильность клатратных и полуклатратных гидратов в ряде исследованных двойных и тройных систем. На основании полученных экспериментальных данных, моделирования фазовых диаграмм исследованных тройных систем и их политермических сечений мы показали, что добавление третьего компонента приводит к изменению характера плавления клатратного гидрата ТГФ (конгруентное/инконгруентное). При этом, замена водного раствора на раствор ТГФ-вода состава образующегося гидрата ТГФ приводит к двухкратному сокращению продолжительности первой стадии сублимационной сушки и повышению дисперсности лиофилизатов без необходимости увеличения скоростей охлаждения.

Впервые проведено исследование влияние скоростей охлаждения на кристаллизацию гидратных фаз в системе "*трет*-бутиловый спирт

(ТБС) - вода" и показано сильное влияние протоколов замораживания на фазовый состав образцов в системе "ТБС - вода". Показано, что для образцов с одинаковыми составами (например, составом дека-гидрата ТБС) может быть реализовано до 3 различных фазовых состояний в зависимости от способа приготовления (замораживание/отжиг). При этом, замена одной из удаляемых сублимацией комбинаций фаз на другую, приводит как к сокращению продолжительности первой стадии сушки, так и к значительному увеличению удельной поверхности лиофилизатов трегалозы (один из наиболее часто используемых наполнителей в биофармацевтическом производстве).

Показано, что гидраты ТБС (полуклатратные) сублимируют конгруэнтно как в двойных системах, так и в присутствии третьего компонента. При этом, клатратные гидраты (как конгруэнтно плавящийся гидрат ТГФ, так и инконгруэнтно плавящийся гидрат ацетона) сублимируют инконгруэнтно (разлагаются на лед Ih и газообразный ТГФ/ацетон) при температурах, значительно ниже их температур плавления при атмосферном давлении.

На основании описанных выше результатов нами был предложен способ получения высокодисперсных форм лекарственных веществ и фармацевтических композиций, основанный на сублимационной сушке замороженных растворов в системах с клатратообразованием. Получаемые по предложенному способу формы характеризуются лучшей прессуемостью, существенно улучшенной динамикой высвобождения активного ингредиента и высокими значениями респирабельной фракции и выпущенной дозы (работы по изучению аэродинамических характеристик порошков для ингаляций с использованием капсульного порошкового ингалятора CDM Haler® были проведены совместно с ООО «Натива», г. Москва).

В докладе также будут представлены результаты последних работ по созданию новых лекарственных форм перхлорона (одобрен в РФ в 2012 году против возбудителя туберкулеза с «множественной и широкой лекарственной устойчивостью»), пригодных для инъекционного и ингаляционного (компрессорный небулайзер) введения.

На различных этапах работа поддерживалась МОиН РФ, стипендиями президента РФ, интеграционными проектами СО РАН, грантами РФФИ (17-03-00784-А), CRDF и др.

- [1] Ogienko A.G. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017, 127, 1593-1604.
- [2] Ogienko A.G. et al. // Eur. J. Pharm. Sci. 2017, 110, 148-156.
- [3] Ogienko A.G. et al. // Mendeleev Commun. 2018, 28(2), 211-213.

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ И МИКРОКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

А.В. Окотруб, В.И. Сысоев, Л.Г. Булушева, А.В. Гусельников,
И.П. Асанов, Д.В. Городецкий

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

Графен является уникальным электропроводящим материалом толщиной в один углеродный атом. Эта особенность структуры в настоящее время наиболее востребована для сенсорных и электрохимических приложений. В работе рассмотрено влияние функционального состава атомов фтора и кислородсодержащих групп на сенсорные свойства химически модифицированного графена. Основой сенсорных и электрохимических приложений в нашей работе являются пленки фторированного графена, которые были получены методом вакуумной фильтрации суспензии фторидов графита. Для изготовления сенсоров мы использовали различные методы создания контролируемой проводимости графеновых слоев, включая восстановление в парах гидразина, облучение низкоэнергетическими электронами и ультрафиолетовым излучением. Установлено, что изменения в микроструктуре и проводимости графеновых слоев зависят от дозы облучения. Изменение поверхностной проводимости под действием оксида азота и аммиака зависит от степени восстановления материала. Квантово-химические расчеты выявили корреляцию энергии адсорбции аммиака с числом остаточных атомов фтора. Экспериментально и теоретически было продемонстрировано, как разные функциональные группы влияют на взаимодействие молекул NO_2 и NH_3 с графеном.

Быстрое развитие технологий электронных устройств увеличило потребность в микро суперконденсаторах (МСК). Графеновые материалы являются платформой для создания электронных гибких устройств. Нами разработаны методы изготовления пленок фторированного графита для применения в качестве сепараторов с ионной проводимостью и создания на их поверхности электропроводящих электродов с помощью локального облучения ультрафиолетовым лазерным излучением. Проведено исследование

электрохимических свойств полученных устройств. Определена зависимость емкости от толщины сепаратора, формы и проводимости электродов. Рентгеноэлектронные *in situ* измерения были проведены для исследования электронного состояния графенового слоя в МСК при подаче напряжения.

1. Kolesnik-Gray M., Sysoev V.I., Gollwitzer S., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Krstic V. "Electrical transport in devices based on edge-fluorinated graphene" // Adv. Electron. Mater. 2018. V. 4, № 7. P. 1800073.
2. Sysoev V.I., Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Smirnov D.A., Bulusheva L.G. "In situ XPS observation of selective NO_x adsorption on the oxygenated graphene films" // Phys. Status Solidi B 2018. V. 255 № 1. P. 1700267.
3. Sysoev V.I., Arkhipov V.E., Okotrub A.V., Pershin Y.V. "Chemical sensors are hybrid-input memristors" // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 436. P. 1018-1021.
4. Sysoev V.I., Okotrub A.V., Asanov I.P., Gevko P.N., Bulusheva L.G. "Advantage of graphene fluorination instead of oxygenation for restorable adsorption of gaseous ammonia and nitrogen dioxide" // Carbon. 2017. V. 118. P. 225-232.
5. Sysoev V.I., Gusel'nikov A.V., Katkov M.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. «Sensor properties of electron beam irradiated fluorinated graphite» // J. Nanophotonics. 2016. V. 10. P. 012512.
6. Katkov M.V., Sysoev V.I., Gusel'nikov A.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. "A backside fluorine-functionalized graphene layer for ammonia detection" // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 444-450.
7. Asanov I.P., Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Yushina I.V., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. «Charge-induced formation of thin conducting layers on fluorinated graphite surface» // Carbon. 2015. V. 82. P. 446-458.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА

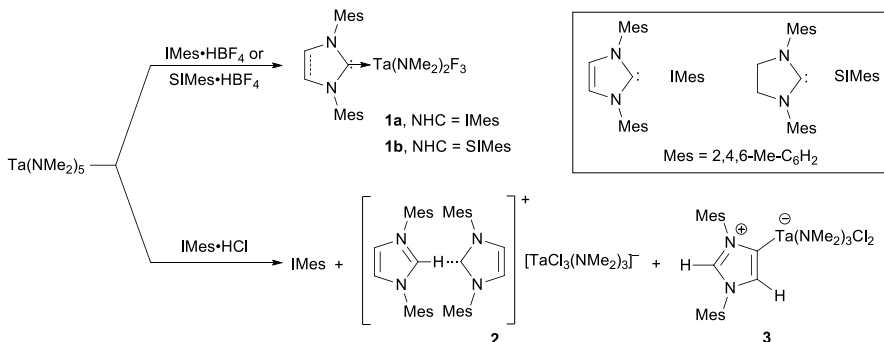
П.А. Петров^{1,2}, Е.А. Голубицкая², Т.С. Сухих^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет

Амиды ранних переходных металлов являются важными исходными соединениями за счет нуклеофильных, основных и восстановительных свойств амидной группы и служат предшественниками целых классов комплексов, например, имидов и карбаматов. Нами были продемонстрированы богатые возможности, которые открывает применение $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ в качестве исходного соединения для синтеза новых комплексов тантала с C-, O- и N-донорными лигандами – N-гетероциклическими карбенами, катехолатами и пиразолатами.

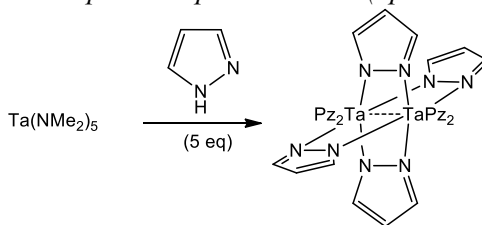
N-гетероциклические карбены (NHC) за четверть века превратились из лабораторного курьеза в мощный инструмент дизайна координационных соединений и материалов. Комплексы ранних переходных металлов с NHC (в особенности металлов 5 группы), однако, остаются крайне малочисленными. Как было установлено нами, реакция $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ с тетрафторборатным или хлоридным предшественником NHC приводит к образованию аддуктов карбена с амидогалогенидами тантала. Комплекс $[\text{Ta}(\text{aIMes})(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}_2]$ (**3**) является первым примером «абнормальной» (через атом C4 азогетероцикла) координации NHC к раннему переходному металлу [1].



Бинарные катехолаты ранних 4*d*- и 5*d*-переходных металлов крайне немногочисленны. Взаимодействие Ta(NMe₂)₅ и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина (H₂Cat³⁶) (1:3) приводит к образованию гомолептического трискатехолата (Me₂NH₂)[TaCat³⁶₃] (4). Взаимодействие Ta(NMe₂)₅ и соответствующего 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (Q³⁶) в соотношении 1:1 приводит к двухэлектронному восстановлению последнего до катехолата и окислению диметиламидного лиганда до Me₂NCH₂NMe⁻. В результате были выделены гетеролептические катехолатные комплексы [Ta(Me₂NCH₂NMe)₂(NMe₂)₂][Ta(Cat³⁶)₂(NMe₂)₂] (5) и *гран*-[Ta(Cat³⁶)(NMe₂)₃(HNMe₂)] (6). Кроме того, также были выделены продукты перераспределения катехолатных лигандов с бóльшим соотношением Ta/Cat³⁶: [Ta₂(μ-Cat³⁶)(μ-NMe₂)₂(Cat³⁶)₂(NMe₂)₂] (7) и *цис*-[Ta(Cat³⁶)₂(NMe₂)(HNMe₂)] (8). Комплексы 6 и 8 были получены встречным синтезом из Ta(NMe₂)₅ и H₂Cat³⁶ в нужном соотношении; сесквикатехолат 7 таким путем получить не удастся. Полученные катехолатные комплексы охарактеризованы РСА и ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁵N).

Известно, что взаимодействие Ta(NMe₂)₅ с замещенными пиразолами приводит к полной или частичной замене амидных лигандов на соответствующий пиразолат. В отличие от описанных реакций, взаимодействие Ta(NMe₂)₅ и незамещенного пиразола привело к восстановлению Ta(V) до Ta(IV) и образованию кластера стехиометрии [Ta₂(μ-pz)₄(pz)₄]. Расстояние Ta–Ta (3.1896(7) Å) сравнимо с примерами наиболее длинных связей Ta–Ta из КБСД. Комплекс можно рассматривать как аналог халькогенидных кластеров с ядром {M^{IV}₂(μ-Q₂)₂}, многочисленных для ниобия, но неизвестных для тантала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-33-20056).



1. Petrov P.A., Sukhikh T.S., Sokolov M.N. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 4902–4906.

СПЛАВНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ И СТРУКТУРЫ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ: СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

П.Е. Плюснин¹, Ю.В. Шубин¹, А.А. Ведягин², С.В. Коренев¹

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

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

Проблема создания новых эффективных функциональных материалов относится к одному из приоритетных направлений в химии. В последние годы значительный интерес исследований в этой области сосредоточен на разработке материалов и композитов на основе сплавных полиметаллических наночастиц и их ансамблей (наносплавов). Особый интерес представляют наноразмерные сплавные системы, образованные несмешивающимися, либо ограниченно смешивающимися в термодинамически равновесном состоянии металлами. В силу особенностей неравновесного состояния такие сплавы обладают комплексом физико-химических и электронных свойств поверхности, нереализуемых в равновесных сплавах, что открывает перспективы для создания нового класса каталитических материалов.

В докладе освещается синтетический подход к получению наносплавов несмешивающихся металлов, основанный на восстановительном термоллизе специально приготовленных многокомпонентных соединений-предшественников («single-source precursors»). Для получения наносплавов использовались предшественники трех типов: двойные комплексные соли, например $[\text{RhEn}_3]_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; взаимные твердые растворы солей металлов, такие как $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$; микрогетерогенные смеси, получаемые в неравновесных условиях быстрого осаждения из пересыщенных совместных растворов солей – « $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2/(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ».

Для каждой изучаемой системы на основе анализа комплекса физико-химических свойств компонентов получаемого сплава проводился целенаправленный синтез предшественников. Поиск условий разложения предшественников, приводящих к получению

наносплавов требуемой морфологии и структуры, проводился с использованием синхронного термического анализа с масс-спектрометрической регистрацией выделяющихся газов (ТГ-ДСК/АВГ-МС). При этом варьировались режимы температурного воздействия и газовая среда. Стадии формирования наносплавов при термолизе исследованы методом рентгеновской дифрактометрии в условиях *in situ* на синхротронном источнике излучения. Выделены и охарактеризованы промежуточные и конечные продукты термолиза. Полученная информация обеспечивает возможность управления свойствами синтезируемых наносплавов.

Разработаны надежные методики получения наносплавов в системах: Au-Ir, Au-Rh, Au-Ir-Rh – нет взаимной растворимости в твердом состоянии [1]; Au-Pt, Pd-Rh, Ir-Pt, Ir-Pd, Pd-Ru, Ni-Mo – ограниченные области существования твердых растворов [2, 3].

Активность каталитических композиций на основе наносплавов исследована в трех модельных процессах: в реакции окисления СО при тестировании активности и стабильности активного компонента трехмаршрутных катализаторов нейтрализации выхлопных газов; в электрохимических реакциях окисления/выделения водорода (HOR/HER) и выделения/восстановления кислорода (OER/ORR); в процессе получения наноструктурированных углеродных волокон из 1,2-дихлорэтана. Изучение термической стабильности и структурно-фазовых превращений наносплавов, нанесенных на пористые носители проведено методами форсированного термостарения и электронной спектроскопии диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области.

Результатом проведенных исследований является разработка удобного и технологичного синтетического подхода к получению новой группы материалов, активной основой которых являются наноразмерные сплавные частицы и композитные структуры несмешивающихся металлов.

1. Shubin Y.V., Plyusnin P.E., et al // Nanotechnology. 2017. 28. P. 205302
2. Shubin Y.V., Vedyagin A.A., et al // J. Alloys Compd. 2018. V. 740. P. 935
3. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., et al // Catal. Today. 2017. V. 293-294. P. 73

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ (ПОЛИ)ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н.А. Пушкаревский, Д.А. Баширов, Т.С. Сухих, М.Ю. Афонин,
А.Г. Дёжкин, Д.С. Колыбалов, А.Ю. Конохова, О.А. Миронова,
Д.К. Сеница, С.Н. Конченко

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

Кристаллические и наноразмерные материалы на основе халькогенидов лантаноидов рассматриваются в качестве весьма перспективных люминесцентных и термоэлектрических материалов, для использования в фотовольтаике и фотокатализе. Молекулярные халькогенидные или полихалькогенидные комплексы лантаноидов представляют большой интерес как модельные системы или предшественники функциональных материалов. Получение таких комплексов представляет собой непростую задачу, связанную с высокой оксофильностью катионов лантаноидов и их малой склонностью к образованию связей с халькогенидными лигандами. Наша работа посвящена развитию эффективных методов синтеза (поли)халькогенидных молекулярных комплексов лантаноидов. Как правило, прямые реакции ионного обмена ограниченно применимы для синтезов таких соединений из-за низкой движущей силы при образовании связей лантаноидов с «мягкими» донорными атомами (S, Se, Te). Более продуктивным является подход, основанный на окислительно-восстановительных превращениях. Согласно этому подходу, предшественник халькогенидного лиганда является окислителем, а комплекс лантаноида — восстановителем; образующаяся в ходе реакции восстановленная (поли)халькогенидная форма координируется к катиону лантаноида. Эта простая схема допускает множество практических вариантов. Мы показали, что в качестве восстановителей могут быть использованы комплексы низковалентных лантаноидов (как классических Sm^{2+} , Yb^{2+} , так и более активных Nd^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+}). Восстанавливающее действие может быть связано с окисляющимся и уходящим лигандом, связанным в комплексе лантаноида, например, анионом диазота (N_2^{2-}), 2,3,5,6-тетраметилпиразинат-дианионом; восстановителями могут

служить в том числе и арилтиолатные лиганды (например, SPh⁻). Молекулярные комплексы должны быть стабилизированы достаточно объёмными лигандами, и эти лиганды также могут выполнять роль восстановителя. Например, это могут быть редокс-активные лиганды, изменяющие своё окислительное состояние в ходе реакции без изменения состава (*o*-бензохинонового или *o*-иминобензохинонового ряда). В качестве окисляющего компонента возможны разнообразные источники халькогена, а также халькогенидные комплексы переходных металлов.

Выбор подходящих сочетаний реагентов и условий реакции позволил успешно получить комплексы с большим набором анионных халькогенидных лигандов (от моно- до пентахалькогенидных) для ряда лантаноидов (примеры на Рис. 1) [1–3].

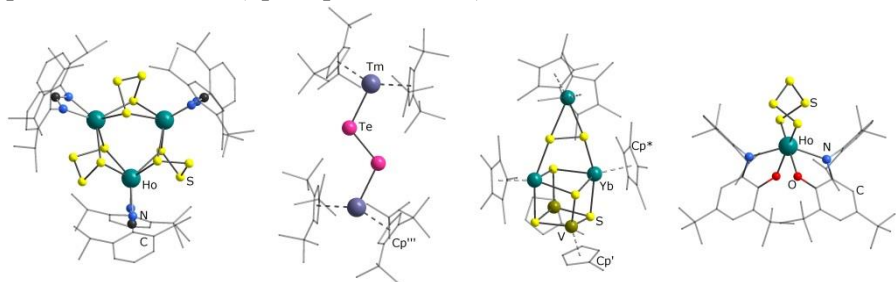


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений, полученных по «восстановительному подходу»: [(Ho(DippForm))₃(μ-S₄)₃], [(Tm(Cp'''))₂(μ-Te₂)], [(VCp')₂(YbCp*)₂(YbCp*₂)(μ₃-S)₄(μ-S₂)], анион в [K(18-Crown-6)][Ho(Dipp-AP)₂(S₅)]. Углеводородные заместители показаны упрощённо, атомы водорода не показаны. Лиганды: Cp', Cp''', Cp* – соответственно, метил-, 1,2,4-трис(*m*-бутил)-, пентаметилциклопентадиенид; DippForm –HC(NDipp)₂; Dipp-AP – 3,5-*o*-C₆H₂^tBu₂(O⁻)N(Dipp); Dipp – 2,6-диизопропилфенил.

1. Y.-Z. Ma, N.A. Pushkarevsky, T.S. Sukhikh, A.E. Galashov, A.G. Makarov, P.W. Roesky, S.N. Konchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 3388–3396.
2. Y.-Z. Ma, S. Bestgen, M.T. Gamer, S.N. Konchenko, P.W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 13249–13252.
3. O.A. Mironova, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, *Polyhedron*, **2019**, 159, 337–344.

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

А.Р. Цыганкова^{1,2}, Н.С. Медведев¹, А.В. Сайко (Шаверина)³,
О.В. Лундовская¹, Т.Я. Гусельникова¹, А.И. Сапрыкин^{1,2}

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

²*Новосибирский государственный университет*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

alphiya@niic.nsc.ru

Проблема чистоты веществ всегда остается актуальной, так как связана с получением материалов с требуемыми функциональными свойствами. Одновременно с развитием химии и технологии получения и глубокой очистки веществ развивались многоэлементные методы количественного химического анализа (КХА). Именно благодаря этим методам удалось достичь значительных успехов в химии высокочистых веществ (ВЧВ) и установления собственных химических и физических свойств ВЧВ, а не влияние содержащихся в них примесей.

В настоящее время приоритетными методами для контроля чистоты высокочистых веществ являются многоэлементные методы, к которым относятся методы атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП). Опыт аналитической лаборатории ИНХ СО РАН показал, что для целого ряда объектов одним из наиболее эффективных способов концентрирования микропримесей является отгонка основы пробы, в том числе в виде легколетучих соединений.

Целью настоящей работы является снижение пределов обнаружения (ПО) примесей при анализе ВЧВ методами АЭС-ИСП и МС-ИСП путём сочетания эффективного способа концентрирования микропримесей с использованием микроволнового излучения с достоинствами электротермического испарения (ЭТИ) концентратов микропримесей.

Объектами исследования являлись высокочистые азотная кислоты (используемые в процессе пробоподготовки); кремний, германий их оксиды (материалы для микроэлектроники); висмут, кадмий, молибден и их оксиды (материалы для оптоэлектроники и лазерной техники). Отделение основы проводили путем перевода основных компонентов в летучие соединения с использованием микроволновой системы MARS-5 в специально изготовленных двухкамерных

автоклавах или для летучих веществ – методом вакуумной дистилляции. Эти способы концентрирования позволяют существенно сократить длительность процедуры пробоподготовки и использовать стандартные реактивы марки ос.ч. без дополнительной очистки.

Важным достоинством ЭТИ является возможность электротермического фракционирования матричных компонентов и примесей. Сочетание предварительного концентрирования с достоинствами ЭТИ позволяет эффективно использовать полученный концентрат микропримесей и исключить разбавление проб, требуемое для методов АЭС-ИСП и МС-ИСП. Аналитические возможности гибридных методов ЭТИ-ИСП-АЭС и ЭТИ-ИСП-МС были использованы для анализа концентратов микропримесей и разработки методик КХА высокочистых оксидов молибдена и кадмия и его оксида.

Показано, что использование ЭТИ в сочетании с предварительным концентрированием позволяет принципиально расширить аналитические возможности инструментальных методик АЭС-ИСП и МС-ИСП для перечисленных объектов: существенно расширен список одновременно определяемых элементов, на 1-2, а в некоторых случаях на 3 порядка величины (до 10^{-10} - $n \cdot 10^{-8}$ %) снижены ПО примесей. Внутрिलाбораторная прецизионность не превышает 15 - 25 %.

1. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. //ЖАХ. 2015. Т.70. №1. С. 26.
2. Медведев Н.С., Путьмаков А.Н., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И. // Зав. лаб. Диагн. мат. 2015. Т. 81, № 1. С. 148.
3. Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. // Зав. лаб. Диагн. мат. 2015. Т. 81, № 6. С. 10.
4. Medvedev N.S., Tsygankova A.R., Shaverina A.V., Saprykin A.I. // Talanta. 2016. V. 155, P. 358.
5. Медведев Н.С., Малицкий А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. // ЖАХ. 2018. Т. 73. № 6. С. 426.
6. Lundovskaya O.V., Tsygankova A.R., Petrova N.I., Saprykin A.I. // J of Analit. Chem. 2018. V.73. P. 877.
7. Medvedev N.S., Malitskii A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. // J of Analit. Chem. 2018. 2018. V.73. P. 533.
8. Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. // Spec. Acta - Part B. 2018. V.142. P. 23.

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССАХ МОСVD

В.Р. Шаяпов, Л.В. Яковкина

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

Кристаллический диоксид ванадия VO_2 испытывает обратимый фазовый переход полупроводник-металл (ППМ) из моноклинной полупроводниковой фазы в тетрагональную металлическую при нагревании выше критической температуры (68°C). При фазовом переходе значительно изменяются основные физические характеристики диоксида ванадия: параметры решетки, оптические константы, удельное сопротивление и др. Объемный кристалл VO_2 разрушается во время ППМ, поэтому практическое значение имеют только пленки этого соединения. Традиционные сферы применения пленок VO_2 – терморезисторы, покрытия для «умных» окон, микроболометры. В настоящее время появились новые направления использования пленок VO_2 в мезоэлектромеханических (МЭМС) структурах, устройствах оптоэлектроники и фотоники, поэтому исследование их свойств остается очень актуальной задачей.

В настоящей работе исследованы закономерности изменения физических свойств и фазового состава поликристаллических пленок VO_2 , полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МОСVD) при варьировании условий осаждения. В качестве исходной применялась смесь паров ацетилацетоната ванадила и кислорода. Серии пленок были синтезированы при изменении температуры роста от 370 до 500°C и давления кислорода в исходной газовой смеси от 25 до 90 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$. Материалами подложек являлись монокристаллический кремний, сапфир, кварцевое стекло. В исследованиях применялся комплекс физико-химических методов, включающих рентгеновскую дифракцию, спектроскопию комбинационного рассеяния света, электрофизические и механические измерения, оптическую спектроскопию. Все перечисленные методы использовались с нагреванием образцов *in situ* от комнатной температуры до 80 - 150°C .

Рентгеновская дифракция и спектроскопия КРС показывают, что с повышением температуры пленок происходит переход низкотемпературной фазы M1 (пространственная группа $P2_1/c$) в тетрагональную фазу R (пространственная группа $P4_2/mnm$). Изменение электрического сопротивления при ППМ образцов VO_2 , полученных на сапфире (0001), достигает четырех порядков по величине, что указывает на высокое качество пленок. В результате обработки температурных измерений оптических спектров отражения установлены изменения критической температуры фазового перехода и ширины гистерезиса при изменении температуры осаждения и состава исходной газовой смеси. Установлена четкая корреляция характеристик фазового перехода с изменениями в текстуре и фазовом составе осаждаемых пленок.

Определены величины механических напряжений при варьировании условий синтеза пленок. Установлено, что при комнатной температуре пленки находятся в состоянии значительных термических напряжений растяжения (900-1500 МПа). При нагревании образца в области ППМ напряжения возрастают, а при более высоких температурах образцов – падают по линейному закону. Экстраполяция этих линейных участков до температур синтеза (413-493 °C) дает оценку величины внутренних напряжений растяжения 200-300 МПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХ СО РАН.

1. Шаяпов В.Р., Яковкина Л.В., Булина Н.В., Черникова Н.А. // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58. № 8. С. 1566-1572.
2. Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya., Smirnova T.P., Shayapov V.R., Korol'kov I.V., Maksimovsky E.A., Volchok N.D. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 4061-4069.
3. Mutilin S.V., Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Yakovkina L.V. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 043101.
4. Shayapov V., Yakovkina L. Mechanical stresses in vanadium dioxide thin films. Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling”, 1-3 October, 2018, Novosibirsk, Russia.
5. Шаяпов В.Р., Яковкина Л.В. Оптические и механические свойства пленок VO_2 , полученных методом CVD. Четвертый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 1–3 февраля 2017 г., ИХХ СО РАН, Новосибирск.