

2022



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИНХ СО РАН

Новосибирск, 27 - 30 сентября 2022

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

**VI Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2022**

Академгородок, г. Новосибирск

27 – 30 сентября 2022

Программа и сборник тезисов докладов

Новосибирск, 2022

УДК 546-3 + 54-1 + 620.22

Программа и тезисы докладов VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 / Ответственные за выпуск Е. С. Викулова, Э.А. Рихтер. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2022, 156 с.

ISBN 978-5-90168-850-2

В сборнике представлены тезисы докладов участников VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2022), проводимой 27 – 30 сентября 2022 года Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. В этом году Школа-конференция посвящена 65-летию ИНХ СО РАН.

Тематика конференции объединяет фундаментальные и прикладные проблемы, связанные с синтезом неорганических соединений различной природы, получением функциональных материалов и изучением их свойств.

В пленарных докладах ведущих учёных отражены недавние достижения в различных областях координационной химии (от особенностей лигандов и роли специфических взаимодействий к направленному управлению функциональными свойствами комплексов) и материаловедения (включая подходы к получению допированных и смешанных низкодефектных кристаллов, разработку высокоэффективных катализаторов на основе мезокристаллов, новые возможности обработки экспериментальных данных).

В докладах молодых учёных представлен широкий спектр актуальных исследовательских направлений научных школ университетов и институтов Новосибирска, Апатитов, Екатеринбургa, Иркутска, Красноярска, Москвы, Оренбургa, Орла, Самары, Севастополя, Томска, Тюмени и других городов Российской Федерации, а также Монгольской академии наук.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Организационный комитет

Председатель д. х. н., проф. РАН К. А. Брылев, директор ИНХ СО РАН

Заместители д. х. н., проф. С. В. Корнев, зам. директора ИНХ СО РАН
председателя к. х. н., доцент В. А. Емельянов, зам. декана ФЕН НГУ

Учёный секретарь к. х. н. В.Д. Григорьева, председатель СНМ ИНХ СО РАН

Заместитель к. х. н. К.А. Виноградова
учёного секретаря

Члены оргкомитета: к. х. н. Е. С. Викулова Ю. А. Малахова
к. х. н. Д. Б. Кальный Э. А. Рихтер
к. х. н. В. С. Корнев Г. С. Евсеев
к. х. н. Н. А. Пушкаревский



Строительство первого корпуса ИНХ СО АН СССР. 1958 год.



К 65-ЛЕТИЮ ИНХ СО РАН

В 2022 году Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН празднует 65-летие со дня основания. ИНХ СО РАН является крупной научной организацией и выполняет фундаментальные и прикладные исследования в области неорганической, аналитической и физической химии.

Институт вправе гордиться своей историей, восходящей к лучшим традициям отечественных научных школ – Н. С. Курнакова, Л. А. Чугаева, Я. И. Герасимова, А. Н. Несмеянова, Г. Б. Бокия. Высокий научный уровень работ Института – заслуга нескольких поколений научных сотрудников, и, в первую очередь, его директора-организатора академика А. В. Николаева (120-летие которого Институт отмечает в этом году), создавшего творческую атмосферу, располагающую к каждодневному плодотворному труду.

На сегодняшний день Институт является лидером в области химии супрамолекулярных систем и кластерных соединений, химических проблем разделения и очистки веществ, химии платиновых металлов, химии углеродных нанотрубок и физикохимии процессов осаждения веществ из газовой фазы – основополагающих областей для создания новых функциональных материалов. Имеющийся набор методов исследования позволяет на высоком уровне изучать электронную и атомную структуру веществ и их термодинамические характеристики. ИНХ СО РАН занимает лидирующие позиции в области разработки и совершенствования технологических процессов выращивания различных функциональных монокристаллических материалов и высокочистых веществ. Созданное в Институте производство уникальных по качеству лазерных кристаллов и оптических элементов прочно вошло в мировую систему приборостроения. Развитие химии новых веществ и материалов с ярко выраженным инновационным потенциалом в рамках одного коллектива делает Институт уникальным научным центром мирового значения.

Благодаря творческому таланту, созидательной энергии, ответственности всех сотрудников за минувшие 65 лет ИНХ СО РАН добился выдающихся результатов, получивших высокую оценку государства и научного сообщества, признание и мировую известность. По результатам мониторинга научных организаций Институту присвоена 1 категория по профилю «Генерация знаний». Коллектив Института успешно решает актуальные на сегодняшний день научные проблемы, активно участвует в российских и международных мероприятиях; научные публикации сотрудников известны на мировом уровне.

Оргкомитет ICFM-2022

ПРОГРАММА
VI Школы-конференции молодых ученых
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2022

Программа

27 сентября, вторник

1 Председатель: д. х. н., профессор РАН К. А. Брылев (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)

9.00—9.30 **Регистрация участников**

9.30—10.00 **Открытие конференции**

п 10.00—10.40 д. х. н., проф. РАН **Н. В. Белкова** (*ИНЭОС РАН, Москва*)
Водородная связь и другие нековалентные взаимодействия в химии гидридов металлов

п 10.40—11.20 к. х. н. **А. А. Титов** (*ИНЭОС РАН, Москва*)
Новые подходы к контролируемому синтезу полимеров

20 минут Кофе-брейк

2 Председатель: д. х. н., профессор РАН Н. В. Белкова (*ИНЭОС РАН, Москва*)

у 11.40—12.00 **К. И. Караковская** (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)
Летучие комплексы Ir(I) с β -дикетонатными производными: синтез, термические свойства, получение покрытий медицинского назначения

м 12.00—12.15 **Ю. А. Малахова** (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)
Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов Cu(I) и Mn(II) с новыми замещенными пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролинами

м 12.15—12.30 **К. Д. Абашеева** (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)
Координационные полимеры кобальта(II) с алициклическим мостиком: строение, синтез, магнитные свойства и сорбция иодид-анионов

м 12.30—12.45 **З. Д. Абрамов** (*НГУ, Новосибирск*)
Синтез, структура и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов

м 12.45—13.00 **Е. Э. Бардина** (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)
Комплексы золота (III) с тетраарилпорфиринами: синтез и физико-химические свойства

Обед

3 Председатель: к. х. н. И. Ю. Ильин (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)

м 14.00—14.15 **А. А. Бездомников** (*ИФХЭ РАН, Москва*)
Синергетическая экстракция лития изопропиловым эфиром салициловой кислоты и триоктилфосфин оксидом

м 14.15—14.30 **М. А. Бондаренко** (*ИНХ СО РАН, Новосибирск*)
Иодзамещенные ароматические карбоксилаты меди и цинка: строение и особенности нековалентных взаимодействий

- м 14.30—14.45 **Д. В. Бонегардт** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Галогензамещенные фталоцианины металлов: кристаллическая структура и сенсорные свойства
- м 14.45—15.00 **Д. М. Шивцов** (*НГТУ*, Новосибирск)
Синтез и исследование аэрогельных катализаторов Pd/MgO-Al₂O₃
- м 15.00—15.15 **А. А. Васильева** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных полимеров Lu(III) и In(III) с гибкими мостиковыми лигандами.
- м 15.15—15.30 к. х. н. **Ю. А. Воротников** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
(MeNH₃)₂[{M₆I₈}I₆] как удобный прекурсор для получения тонких пленок кластерных комплексов
- м 15.30—15.45 **И. В. Шамсутов** (*ИХТТ УрО РАН*, Екатеринбург)
Разработка термоэлектрических элементов на основе оксидов с прямым электрическим соединением
- м 15.45—16.00 **А. А. Ворфоломеева** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Гибридные материалы на основе красного фосфора и однослойных углеродных нанотрубок для анодов литий-ионных аккумуляторов

15 минут Кофе-брейк

4 Председатель: к. х. н. **А. В. Нартова** (*ИК СО РАН*, Новосибирск)

- м 16.15—16.30 **Р. Р. Галиев** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез, структура и свойства новых тетраядерных селеноиодидов ванадия с ядром {V₄OSe₈I₆}
- м 16.30—16.45 **Ю. Ю. Герус** (*НГУ*, Новосибирск)
Получение высокодисперсных алюминатов кальция со стехиометрией майенита аэрогельным методом
- м 16.45—17.00 **В. В. Головахин** (*НГТУ*, Новосибирск)
Влияние дихромовой кислоты на электрохимические свойства углеродных наноматериалов
- м 17.00—17.15 **Г. С. Голубцов** (*НГУ*, Новосибирск)
Функционализация многослойных углеродных нанотрубок как способ управления электрокаталитической активностью нанесенных оксидных FeCo наночастиц
- м 17.15—17.30 **А. А. Бовкунова** (*ИОНХ РАН*, Москва)
Синтез, строение и противомикробные свойства комплексов Cu^{II} и Zn^{II} с триазолсодержащими основаниями Шиффа
- м 17.30—17.45 **В. А. Алексеев** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Исследование адсорбции лития на поверхности N-допированного монослоя MoS₂
- м 17.45—18.00 **Е. А. Ермакова** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Разнолигандные комплексы никеля(II) с 1Н-тетразол-5-уксусной кислотой и 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их производными
- 18.00—20.00 **Приветственный фуршет**

28 сентября, среда

5 Председатель: к. х. н. А. А. Титов (*ИНЭОС РАН*, Москва)

- п 9.00—9.40 к. х. н., доц. **О. В. Бойцова** (*МГУ*, Москва)
Эффективные катализаторы на основе высокоориентированного диоксида титана
- п 9.40—10.20 д. х. н. **М. А. Шестопалов** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Октаэдрические кластерные комплексы молибдена, включенные в матрицу диоксида кремния: от синтеза к биомедицинскому применению
- у 10.20—10.40 к. х. н. **К. В. Гржегоржевский** (*УрФУ*, Екатеринбург)
Эволюция супрамолекулярной структуры порфириновых оболочек на поверхности Кеплерата Mo132
- у 10.40—11.00 к. х. н. **И. В. Грнев** (*НГУ*, Новосибирск)
In silico скрининг металл-органических каркасных структур для адсорбционного и мембранного разделения смесей гелия и азота
- у 11.00—11.20 к. х. н. **К. А. Виноградова** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез и исследование «красных» люминофоров на основе комплексов марганца(II) и полидентаных фосфиноксидов

20 минут Кофе-брейк

6 Председатель: к. х. н., доцент О. В. Бойцова (*МГУ*, Москва)

- у 11.40—12.00 к. ф.-м. н. **Г. А. Летягин** (*МТЦ СО РАН*, Новосибирск)
Влияние высокого давления на структуру и магнитные свойства гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами
- м 12.00—12.15 к. х. н. **А. Н. Гостева** (*ИХТРЭМС КНЦ РАН*, Апатиты)
Термическое поведение комплексных солей Co(III)-Fe(III), нанесенных на Al(OH)₃
- м 12.15—12.30 **Т. С. Гудыма** (*НГТУ*, Новосибирск)
Механические и нейтронно-физические свойства композиционной керамики на основе карбида бора
- м 12.30—12.45 к. х. н. **П. А. Демаков** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Люминесцентный динамический МОКП [Eu₂(DMF)₄(ttdc)₃] – уникальная платформа для сенсинга и фотохимии
- м 12.45—13.00 к. ф.-м. н. **М. М. Сыроквашин** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Электронная структура и термоэлектрические свойства лантаноид-замещенных твёрдых растворов дисульфида меди-хрома

Обед

7 Председатель: к. х. н. Д. Б. Кальный (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)

- м 14.00—14.15 **А. Д. Деникаев** (*УрФУ*, Екатеринбург)
Ковалентная модификация Кеплерата Mo132 молекулами стеариновой кислоты

- м 14.15—14.30 **В. А. Дубских** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез, структура и функциональные свойства металл-органических координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов
- м 14.30—14.45 **Д. В. Евтушок** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез и изучение свойств октаэдрических бромидных кластерных комплексов вольфрама с внешними галогенидными и нитратными лигандами
- м 14.45—15.00 **А. А. Еремеева** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез новых предшественников нестехиометрических оксидов родия и стронция
- м 15.00—15.15 **А. В. Заворин** (*ИК СО РАН*, Новосибирск)
Получение и исследование свойств карбидо-кремниевой керамики, модифицированной иерархическими системами «многослойные углеродные нанотрубки – кремний»
- м 15.15—15.30 **А. С. Загузин** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства
- м 15.30—15.45 к. х. н. **А. А. Иванов** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Галогенидные кластеры молибдена с гетероциклическими лигандами
- м 15.45—16.00 **А. Д. Корешкова** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Применение солей никеля в каталитическом синтезе ментола из цитраля
- 15 минут Кофе-брейк**

8 Председатель: к. х. н. **Н. А. Пушкаревский** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)

- м 16.15—16.30 **В. Н. Иванова** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и производных фталоцианина цинка
- м 16.30—16.45 **К. Е. Коржнева** (*ИГМ СО РАН*, Новосибирск)
Структурные исследования соединений в системе Li-Ag-Ga-Se
- м 16.45—17.00 **Е. С. Кормес** (*ИХХТ СО РАН*, Красноярск)
Изучение природы металл-лигандного взаимодействия дикарбонильных комплексов Rh(I) с хелатообразующими лигандами: β-дикетонатами и иминокетонатами
- м 17.00—17.15 **Н. А. Коробейников** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез, строение и свойства полигалогенидных соединений постпереходных элементов
- м 17.15—17.30 **Д. О. Блинов** (*ИОНХ РАН*, Москва)
Координационные соединения железа(III) с анионами замещённых малоновых кислот
- м 17.30—17.45 **В. А. Бардин** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Наночастицы полиуретана, допированные кластерным комплексом вольфрама
- м 17.45—18.00 к. х. н. **Н. А. Воротникова** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Фотокатализатор на основе диоксида титана и октаэдрических кластерных комплексов молибдена
- 18.30—20.00 Стендовая сессия**

29 сентября, четверг

9 Председатель: д. х. н. М. А. Шестопапов (ИИХ СО РАН, Новосибирск)

- п 09.00—09.40 к. г.-м. н. **К. А. Кох** (ИГМ СО РАН, Новосибирск)
Развитие методов синтеза и роста кристаллов халькогенидных соединений
- п 09.40—10.20 к. х. н. **А. В. Нартова** (ИК СО РАН, Новосибирск)
Глубокое машинное обучение для анализа микроскопических изображений функциональных материалов
- у 10.20—10.40 к. х. н. **А. И. Костюков** (ИК СО РАН, Новосибирск)
Улучшение люминесцентных характеристик Eu-содержащих оксидных нанолуминофоров, полученных методом лазерного испарения
- у 10.40—11.00 **А. А. Кузнецова** (ИИХ СО РАН, Новосибирск)
Полиоксометаллаты, содержащие рутений и серебро: получение, электрохимические свойства и реакционная способность
- м 11.00—11.20 к. х. н. **А. С. Низовцев** (ИИХ СО РАН, Новосибирск)
Взаимодействие аммиака с поверхностью фталоцианина цинка и его замещенных аналогов

20 минут Кофе-брейк

10 Председатель: к. г.-м. н. К. А. Кох (ИГМ СО РАН, Новосибирск)

- у 11.40—12.00 **А. К. Матюхина** (ИОНХ РАН, Москва)
Зависимость магнитной анизотропии от строения гомо- и гетерометаллических комплексов кобальта(II)
- м 12.00—12.15 **Е. А. Иванова** (ИИХ СО РАН, Новосибирск)
Получение новых фотолюминесцентных лантанидов(III) с дифенилфосфиновой кислотой
- м 12.15—12.30 к. х. н. **Е. А. Коваленко** (ИИХ СО РАН, Новосибирск)
Изучение свойств супрамолекулярных соединений лантаноидов с кукурбитурилом
- м 12.30—12.45 **А. А. Коцун** (ИИХ СО РАН, Новосибирск)
Наноструктурированные гибридные материалы MoS₂/rGO для Na-ионных аккумуляторов
- м 12.45—13.00 **В. А. Куликова** (ИНЭОС РАН, Москва)
Исследование свойств пинцетного гидридного комплекса палладия (PNP)PdH с PNP-лигандом на основе дифениламина для установления механизма и условий разложения муравьиной кислоты

Обед

11 Председатель: к. х. н. К. А. Виноградова (ИИХ СО РАН, Новосибирск)

- м 14.00—14.15 **К. П. Ларионов** (ИК СО РАН, Новосибирск)
Методы определения химического состава и количества основных центров в Z-МОКП

- м 14.15—14.30 **Д. И. Лашенко** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Комплексы редкоземельных элементов с силандиамидными лигандами: синтез и исследование фотолюминесцентных свойств
- м 14.30—14.45 **С. М. Мариковская** (*ИК СО РАН*, Новосибирск)
Исследование закономерностей активации пероксида водорода и реакций селективного жидкофазного окисления в присутствии цирконий-замещенного гетерополивольфрамата структуры Кеггина
- м 14.45—15.00 **П. А. Мартыненко** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Комплексы переходных металлов с 2,1,3-бензотиодиазол-5,6-дитиолатом
- м 15.00—15.15 **М. В. Марчук** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
рН-чувствительное семейство комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и OH-лигандами и их оптические свойства
- м 15.15—15.30 **А. А. Овчинникова** (*НГУ*, Новосибирск)
Разделение бензола и циклогексана металл-органическими координационными полимерами с алициклическим лигандом
- м 15.30—15.45 **А. А. Петунин** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Развитие альтернативных подходов к синтезу бромидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена
- м 15.45-16.00 **Н. А. Полуэктова** (*Самарский университет*, Самара)
Исследование параметров кремниевых нанонитей для медицины
- 15 минут Кофе-брейк**

12 Председатель: к. х. н. В. Д. Григорьева (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)

- м 16.15—16.30 к. х. н. **И. С. Попов** (*ИХТТ УрО РАН*, Екатеринбург)
Влияние размерного фактора на структуру наночастиц NbO: DFT расчеты и эволюционные алгоритмы
- м 16.30—16.45 к. х. н. **Е. В. Пронина** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Материалы на основе кластерных комплексов молибдена и хлопковой ткани
- м 16.45—17.00 **А. Ю. Протасевич** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Получение гидролитически устойчивых наночастиц сульфида цинка, стабилизированных 4-аминотиофенолом
- м 17.00—17.15 **И. К. Рубцова** (*ИОНХ РАН*, Москва)
Трех- и тетраядерные гетерометаллические комплексы на основе анионов монокарбоновых кислот: синтез, строение и магнитные свойства
- м 17.15—17.30 **Ю. А. Юдина** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Селективная адсорбция и детекция с помощью МОКП на основе тиофенсодержащих лигандов
- м 17.30—17.45 **Н. А. Харченко** (*ИК СО РАН*, Новосибирск)
Структурная диагностика нанесенных никельсодержащих катализаторов $Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ для процессов метанирования оксида углерода

- м 17.45—18.00 **С. Н. Харина** (НГУ, Новосибирск)
Механохимический синтез и исследование сплавов ванадия с хромом, никелем и медью для мембран с селективной водородной проницаемостью
- м 18.00—18.15 **К. С. Смирнова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Координационные соединения РЗМ(III) с производными енаминона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства
- м 18.15—18.30 к. х. н. **А. С. Пронин** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Гетерометаллические кубановые кластерные комплексы Re/Mo и Re/W

30 сентября, пятница

13 Председатель: к. х. н. В. С. Коренев (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

- п 09.00—09.40 д. х. н. **П. А. Абрамов** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Координация аминов к полиоксомолибдатам – новый путь к гибридным системам
- п 09.40—10.20 к. х. н. **К. Э. Вострикова** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Направленный дизайн комплексов лантаноидов – перспективных молекулярных наноманитов
- у 10.20—10.40 **Р. М. Хисамов** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами
- у 10.40—11.00 к. х. н. **Я. С. Фоменко** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Комплексы меди с дииминовыми лигандами как катализаторы окисления алканов и спиртов
- у 11.00—11.20 к. х. н. **Ю. А. Брылёва** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Синтез и исследование гетерометаллических координационных полимеров лантаноидов(III) и d-металлов на основе N,O-донорных фосфиноксидов

20 минут Кофе-брейк

14 Председатель: к. х. н. Я. С. Фоменко (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

- у 11.40—12.00 **А. Г. Дёмкин** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Гетеро-d/f-металлические полифосфидные комплексы: синтез и особенности строения
- м 12.00—12.15 **С. А. Лаврухина** (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Сенсорные свойства гибридных материалов на основе ОУНТ и КА/ТКА и их электронная структура
- м 12.15—12.30 **А. С. Марчук** (ИК СО РАН, Новосибирск)
In situ исследования влияния условий прокаливания на микроструктуру и фазовый состав катализаторов MoVNbSbCeO_x/SiO₂ для реакции окислительного дегидрирования этана

- м 12.30—12.45 **Ю. В. Руднева** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез и исследование сплавов $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ – новых катализаторов разложения хлоруглеводородов
- м 12.45—13.00 **Ю. В. Савина** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез и свойства пятиядерных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама

Обед

15 Председатель: д. х. н., профессор С. В. Корнев (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)

- м 14.00—14.15 **Д. В. Седлова** (*ИНЭОС РАН*, Новосибирск)
Синтез биметаллических комплексов $(^iBuPXCYP)Pd(\mu-OС)M(CO)_2L$ и исследование их каталитической активности в реакции дегидрирования муравьиной кислоты
- м 14.15—14.30 **К. А. Смирнова** (*МТЦ СО РАН*, Новосибирск)
Фазовые переходы в комплексах $Cu(hfac)_2$ с алкил-пиридил-замещенными нитроксилами
- м 14.30—14.45 **А. В. Сучкова** (*ИГУ*, Иркутск)
Комплексы палладия с оксадитиоэфирными лигандами: синтез, структура, каталитическая активность в полимеризации норборнена
- м 14.45—15.00 **У. А. Лаптева** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Люминесцентные комплексы $Au(I)$, $Ag(I)$ и $Au(I)-Ag(I)$ на основе трис(2-пиридилметил)фосфинов: синтез и люминесцентные свойства
- м 15.00—15.15 **А. В. Томиленко** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Синтез и свойства солей на основе катионных иодидных кластерных комплексов молибдена и полиоксометаллатов
- м 15.15—15.30 **П. А. Топчийн** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Получение и исследование нитроаквакомплексов иридия(III)
- м 15.30—15.45 **П. А. Чернавин** (*МТЦ СО РАН*, Новосибирск)
Комплексы $Re(I)$ с нитрокси-замещенными гетероциклическими лигандами
- м 15.45—16.00 **Д. И. Фролов** (*ИНХ СО РАН*, Новосибирск)
Особенности электронного транспорта в слоистых кобальтатах $YBaCo_4O_{(7+x)}$
- 16.00—16.15** **Заккрытие конференции**

Стендовые доклады

28 сентября, среда

- 1. Bayasgalan Ulambayar**, *Mongolian Academy of Sciences, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Ulaanbaatar*
Understanding the mechanism of the [2+2] photodimerization of trans-4-(trifluoromethyl)-cinnamic acid
- 2. Chantsalnyam Bariashir**, PhD, *Mongolian Academy of Sciences, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Ulaanbaatar*
Synthesis, characterization and catalytic behavior toward ethylene 2-(1-(2,4-dibenzhydryl-6-fluorophenylimino)ethyl)-6-(1-alkylphenyl-imino)ethyl)pyridylferrous and cobaltous chlorides
- 3. Nergui Uranbileg**, PhD, *Mongolian Academy of Sciences, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Ulaanbaatar*
Amorphous Electron Donors with Cyclohexylmethyl Side Chain for Non-fullerene Polymer Solar cells
- 4. Георгий Викторович Голубцов**, *НГУ, Новосибирск*
Широкополосные электромагнитные свойства композитов на основе полиметилметакрилата и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами серебра
- 5. Марко Иванович Гонгола**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Комплексы меди с дииминовыми лигандами: синтез и каталитические свойства
- 6. Александр Игоревич Горшков**, *ОГУ, Оренбург*
Каталитическое окисление нефти на тонких пленках синтетических алюмосиликатов, модифицированных наночастицами MnO_2
- 7. Максим Владимирович Григорьев**, *ТюмГУ, Тюмень*
Кристаллическая структура соединений $AGdCuTe_3$ ($A = Sr, Eu$)
- 8. Максим Владимирович Григорьев**, *ТюмГУ, Тюмень*
Магнитные свойства четверных халькогенидов $EuErCuTe_3$ и $EuScCuSe_3$
- 9. Ян Владиславович Демьянов**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Люминесцентные координационные полимеры на основе CuI , трифениларсина и N,N' -дитопных лигандов
- 10. Данил Александрович Еселевич**, к. х. н., *ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург*
Воздействие геля V_2O_5 на сплавление Al порошка, используемого в технологиях 3Д-печати
- 11. Владислав Александрович Ионин**, *ИХХТ СО РАН, Красноярск*
Теплоизолирующие карбонизованные твердые пены на основе танина
- 12. Ольга Сергеевна Каймиева**, к. х. н., *УрФУ, Екатеринбург*
Композиционные материалы на основе оксида висмута
- 13. Полина Петровна Калинина**, *НГУ, Новосибирск*
Синтез комплексов кобальта: $[Co(NH_3)_5(NO_2)](I)(NO_3)$ и $[Co(NH_3)_5(NO_2)](Br)(NO_3)$
- 14. Анастасия Михайловна Кондранова**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Синтез массивов ориентированных УНТ на металлических подложках
- 15. Антон Иванович Костюков**, к. х. н. *ИК СО РАН*
Особенности лазерного испарения оксидных нанопорошков с контролируемой конденсацией в газовой фазе
- 16. Артем Борисович Кузнецов**, к. х. н., *ИГМ СО РАН*
Поиск новых редкоземельных боратов изотипных карбонатным минералам
- 17. София Юрьевна Кулагина**, *Самарский университет, Самара*
Изучение свойств нанокompозита пористого кремния с гидроксипатитом

18. **Юлия Анатольевна Ларичева**, к. х. н., *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Новые комплексы Mn(II) с редокс-активными аценафтен ди- и моноиминами
19. **Давид Гурамяевич Маглакелидзе**, *СКФУ, Ставрополь*
Синтез и исследование агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных дидецилдиметиламонния хлоридом
20. **Максим Олегович Мазурин**, *ИЕНиМ УрФУ, Екатеринбург*
Синтез и кристаллическая структура пентахлоркупрата диглицина
21. **Татьяна Андреевна Максимова**, *ИК СО РАН, Новосибирск*
Разработка методов «one-pot»- и пост-функционализации для синтеза N-содержащих углеродных нановолокон
22. **Максим Александрович Михайлов**, к. х. н., *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Люминесцентные свойства анионных и катионных галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама
23. **Дмитрий Андреевич Нестеров**, *Самарский университет, Самара*
Исследование свойств окисленного пористого кремния, допированного эрбием
24. **Эрик Алексеюсович Рихтер**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Синтез и исследование летучих разнолигандных комплексов магния для получения пленок MgF₂ методом single-source MOCVD
25. **Анастасия Вячеславовна Сартакова**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Синтез и исследование летучего комплекса Pd(II) с тетраденатным β-иминокетонатом на основе этилендиамина и 3,5-гептандиона
26. **Сергей Владимирович Семиколонов**, *ИК СО РАН, Новосибирск*
Модификация углеродного материала окисью азота
27. **Александр Вадимович Сотников**, к. х. н., *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Термоэлектрические материалы SmS@Y₂O₂S и Y₂O₂S@SmS с наноструктурой типа core-shell: синтез и свойства
28. **Марина Дмитриевна Тайгина**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Синтез, строение и исследование люминесцентных свойств комплексов галогенидов меди(I) с дифенилфосфино-(пиримидин-2-ил)-амином
29. **Павел Дмитриевич Тишин**, *Самарский университет, Самара*
Исследование влияния методов изготовления на свойства пористого кремния
30. **Павел Андреевич Ткаченко**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Формы существования платины в сернокислых растворах гидроксида платины (IV)
31. **Андрей Александрович Федоров**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Теплостойкие полимерные композиты с одностенными углеродными нанотрубками
32. **Дионис Демокритович Филиппов**, *СКФУ, Севастополь*
Синтез наноразмерного силиката цинка в среде незаменимых аминоксилот
33. **Елизавета Александровна Филиппова**, *ИНХ СО РАН, Новосибирск*
Катехолатные производные цирконо- и гафноценов
34. **Дарья Михайловна Храмова**, *ИГМ СО РАН, Новосибирск*
Синтез твердых растворов Ca(Mo,W)O₄
35. **Екатерина Дмитриевна Шейченко**, *ИОНХ РАН, Москва*
Слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные малонатами d-металлов и фосфорилпорфиринами
36. **Анастасия Михайловна Яковлева**, *НГУ, Новосибирск*
Рост кристаллов оксида гадолиния и исследование их свойств

**ТЕЗИСЫ
ПРИГЛАШЕННЫХ
ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ**

Исследование процессов ассоциации серебра(I) в органических средах с помощью полиоксометаллатов

П. А. Абрамов^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_001

Взаимодействие ионов металлов с молекулами растворителя весьма многообразны и специфичны. В водных растворах такие процессы тесно связаны с обменом протонами между молекулами воды, что приводит к появлению аква-, гидроксо- и оксолигандов в координационной сфере металла. Таким образом, изменяя pH раствора можно контролировать наличие тех или иных комплексных форм, которые могут вступать в различные химические реакции как между собой, так и с другими лигандами. В качестве примера такого типа процессов можно рассматривать образование полиоксометаллатов – полиядерных комплексов металлов, в которых атомы металла связаны только оксо- или гидроксолигандами. Изучение физико-химических свойств таких объектов является очень актуальным направлением современной неорганической химии.

Однако, в органических растворителях ситуация значительно сложнее, поскольку процессы сольволиза нельзя так легко контролировать. В связи с этим изучение сольваток комплексов металлов представляет собой сложную и очень интересную задачу. В данной работе мы использовали полиоксометаллаты для структурного исследования комплексов серебра с молекулами амидов и нитрилов. Была показана принципиальная разница между типами сольваток комплексов (КЧ, геометрия), обнаруженных в результате кристаллизации продуктов из растворов амидов и нитрилов.

В литературе описано взаимодействие полимерных тиолатов серебра с Ag^+ в органических растворителях, приводящее к формированию полиядерных комплексов, которые могут включать до нескольких сотен атомов металла. В данном исследовании удалось установить строение новых тороидальных комплексов серебра с ядром $\{\text{Ag}_{20}\text{S}_{10}\}$ (рис. 1).

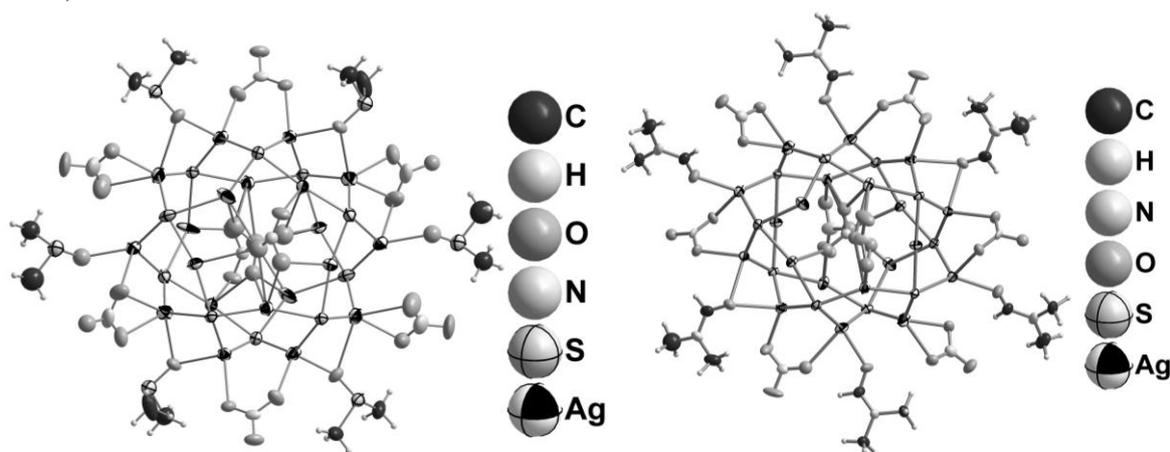


Рис. 1. Строение $[\text{NO}_3@\text{Ag}_{20}(\text{tBuS})_{10}(\text{NO}_3)_6(\text{S})_6](\text{NO}_3)_3$ (S = DMF и DMSO).

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект МД-396.2021.1.3).

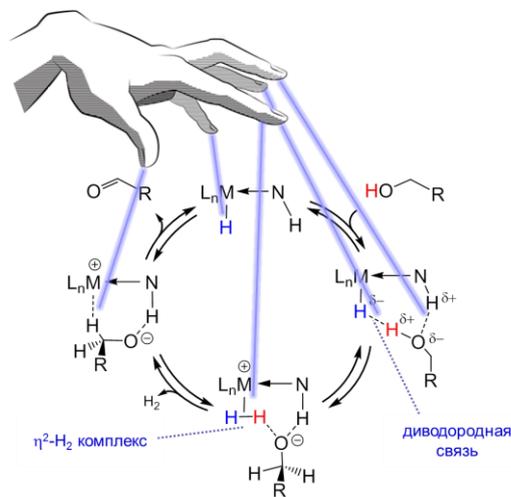
Водородная связь и другие нековалентные взаимодействия в химии гидридов металлов

Н. В. Белкова^a

^aИНЭОС РАН, ул. Вавилова 28 стр. 1, Москва 119334
nataliabelk@ineos.ac.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_002

Водородные связи и другие нековалентные взаимодействия играют существенную роль в химии и биохимии, в каталитических и стехиометрических реакциях, при проектировании супрамолекулярных систем и материалов. Гидриды переходных металлов и элементов главных групп – важный класс неорганических/координационных соединений. Они широко используются в качестве восстановителей, предшественников различных материалов или катализаторов, которые позволяют получать разнообразные продукты, важные с фундаментальной и практической точек зрения. В настоящее время много работ посвящено гидридным металлокомплексам, содержащим так называемые «кооперативные» лиганды, участвующие в обратимых превращениях молекулы катализатора. Во всех этих реакциях нековалентные взаимодействия с участием различных центров играют важную роль, определяя направление реакции и структуру интермедиатов. В лекции мы обсудим критерии водородных связей, а также методы их исследования, включая водородные связи самого необычного и интересного типа – с гидридным лигандом (т.н. диводородные связи) [1], проанализируем свойства водородных связей $M-H^{\delta-} \cdots \delta^+ HA$, $M-H^{\delta-} \cdots B$ и взаимодействий металлокомплексов с кислотами и основаниями Льюиса [2], покажем важную роль, которую они играют в реакциях с участием гидридов переходных металлов [3,4], в т.ч. бифункциональных.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №19-13-00459П.

- [1] N. V. Belkova, L. M. Epstein, O. A. Filippov, E. S. Shubina, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8545.
[2] E. S. Osipova, O. A. Filippov, E. S. Shubina, N. V. Belkova, *Mend. Comm.* **2019**, *29*, 121.
[3] N. V. Kireev, A. S. Kiryutin, A. A. Pavlov, A. V. Yurkovskaya, E. I. Musina, A. A. Karasik, E. S. Shubina, K. L. Ivanov, N. V. Belkova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 4265.
[4] E. S. Osipova, E. S. Gulyaeva, E. I. Gutsul, V. A. Kirkina, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, A. Rossin, M. Peruzzini, L. M. Epstein, N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. S. Shubina, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3682.

Эффективные катализаторы на основе высокоориентированного диоксида титана

О. В. Бойцова^a

^aМГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва, 119991
boytsova@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_003

Всплеск интереса к явлению самоорганизации неорганических материалов в последние 3-5 лет произошел благодаря развитию приемов структурообразования с помощью сурфактантов, матриц полимеров и жидких сред. Тренд сборки сложных микрообъектов из наночастиц несферической формы с помощью ПАВ был подхвачен не только группами, развивающими материалы для медицинских и биологических применений, но и самыми передовыми научными коллективами мира, создающими последнее поколение материалов для фотовольтаических ячеек на основе перовскитов. Уникальная возможность удерживать метастабильные состояния поверхности для несферических наночастиц и собирать их в мезокристаллы с усиленными физическими свойствами позволило некоторым передовым научным коллективам мира сделать колоссальные шаги, приблизившие фундаментальные исследования к реальным устройствам. В докладе будут представлены существующие неорганические мезокристаллы, включая примеры новых подклассов мезокристаллов, и способы их получения. На примере мезокристаллов диоксида титана будут продемонстрированы способы усиления фотоактивных свойств материала. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в синтезе материалов TiO_2 с контролируемым фазовым составом, формой и размерами мезокристаллов, формой и упорядочением составляющих мезокристалл нанокристаллитов, поскольку именно эти параметры могут в значительной степени влиять на свойства материалов диоксида титана [1].

Проведенный анализ существующих публикаций показал перспективность исследований мезокристаллов диоксида титана, материалов на его основе, допированного диоксида титана. На настоящий момент других исследований по получению допированных ванадием мезокристаллов диоксида титана, кроме работ нашей группы, не найдено [2].

То же можно сказать и об исследовании влияния ультразвукового воздействия на такие системы. В работе показано, что допирование мезокристаллов, полученных в присутствии полиэтиленгликоля, небольшим количеством ванадия увеличивает фотокаталитическую активность по сравнению с мезокристаллами анатаза без добавок. Впервые экспериментально с помощью мягкого ультразвукового воздействия на материал установлено, что в фотокаталитической реакции разложения кристаллического фиолетового участвует вся поверхность мезокристаллов диоксида титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-29-00963).

[1] A. A. Sadovnikov, A. V. Garshev, A. A. Eliseev et al, *Catalysis Today*, **2021**, 378, 133.

[2] O. V. Boytsova, O. A. Drozhzhin, D. I. Petukhov et al, *Nanotechnology*. **2022**, 33, 055603.

Направленный дизайн лантанидных комплексов нитроксильных радикалов – перспективных молекулярных наномагнитов

К. Э. Вострикова^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_004

История молекулярных наномагнитов (МНМ) начинается с 1993 года, когда впервые было обнаружено, что высокоспиновые молекулы переходных металлов способны сохранять намагниченность в отсутствие внешнего поля [1]. В отличие от обычных ферромагнетиков, для которых намагниченность – это результат фазового перехода, приводящего к упорядочению спинов на уровне доменов, содержащих тысячи атомов, для МНМ она является свойством самой молекулы. Такие материалы могут быть использованы для хранения информации на молекулярном уровне, что обеспечит гораздо большую плотность записи и беспрецедентную скорость обработки больших массивов данных, причем квантовые свойства таких систем уже сейчас тестируются в прототипах элементов спинтроники и в квантовом компьютере.

Магнитная бистабильность в МНМ связана с внутримолекулярной магнитной анизотропией, приводящей к возникновению барьера U_{eff} , разделяющего состояния с проекциями спина: $M_s = -S$ и $M_s = +S$. Характерное для 4f-элементов сочетание высоких значений спина и размороженного орбитального момента при сильном спин-орбитальном взаимодействии способно обеспечить высокие U_{eff} при подходящей симметрии поля лигандов Ln^{3+} . Резко возросший интерес к комплексам Ln , привел к получению металлоценового комплекса $[Cr^{\prime}Cr^{\prime\prime}Dy]B(C_6F_5)_4$, имеющему рекордные параметры $T_b=80$ К и $U_{eff}=1541$ см⁻¹ [2]. Из литературных данных следует, что основные усилия целесообразно направить на дизайн комплексов Dy и Tb с высокой аксиальностью координационной сферы [3]. Наряду с этим, оказалось эффективным использование парамагнитных лигандов, поскольку диффузные спиновые орбитали радикала взаимодействуют с экранированными 4f-орбиталями,

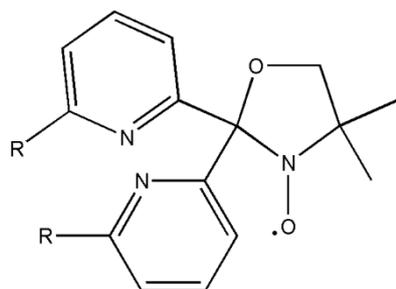


Рис.1. Триподальный радикал.

что иллюстрирует комплекс $[(Cr_2Tb)_2\mu N_2]^+$, с мостиковым радикалом $N_2^{\cdot 3-}$, отличающегося рекордной величиной взаимодействия Ln-радикал ($J=-23$ см⁻¹) и гигантской коэрцитивностью [4]. Однако подобные лантанидно-ценовые комплексы неустойчивы, что делает их непригодными в качестве квантовых магнитных материалов. Поэтому в нашей работе мы сосредоточили внимание на дизайне устойчивых комплексов Ln^{3+} с триподальным нитроксильным радикалом (рис. 1).

Для направленного дизайна координационной сферы Ln^{3+} , оптимального состава и геометрии, приходится учитывать целый комплекс факторов. Стереохимическая жесткость и предсказуемый способ координации являются основными, но не единственными требованиями к парамагнитным лигандам.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проекты № 121031700321-3 и 121031700321-8.

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141.
- [2] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14236.
- [3] A. V. Pavlischuk, V. V. Pavlischuk, *Theor. Exp. Chem.*, **2021**, 57, 3, 163–190.
- [4] S. Demir, M.I. Gonzalez, L.E. Darago, W.J. Evans, J.R. Long, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 2144.

Развитие методов синтеза и роста кристаллов халькогенидных соединений

К. А. Кох^{а,б}

^аИГМ СО РАН, пр. Коптюга, 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск 630090

DOI: 10.26902/ICFM_2022_005

Синтез и рост кристаллов являются ключевыми этапами научных исследований в экспериментальной минералогии и получении функциональных материалов. Лабораторное моделирование минералообразования значительно обогащает наши знания о процессах в недрах Земли. С другой стороны, теория и практика роста кристаллов до сих пор остаются областями первостепенной важности для материаловедения – обширной мультидисциплинарной науки. Это легкообъяснимый факт, т.к. электронные, оптические, магнитные и другие эффекты в кристаллах являются основой работы почти всех современных устройств. Эффективность работы зависит от качества полученного кристалла, что определяется, в свою очередь, техническими возможностями методов его выращивания. Таким образом, являются актуальными не только поиск новых соединений, кристаллы которых демонстрируют улучшенные показатели для конкретных применений, но и разработка подходов к оптимизации процессов выращивания уже известных кристаллов.

Широкое практическое использование ТГц диапазона длин волн началось только в 21 веке и в настоящее время затруднено в связи с отсутствием эффективных и недорогих источников излучения. Проблема широкого применения в этом качестве кристаллов GaSe вне лабораторных стендов связана с низкими механическими свойствами недопированных кристаллов. В докладе будет показано, что допирование кристаллов GaSe некоторыми химическими элементами способно повысить не только прочность кристалла, но и улучшить оптические свойства и, тем самым, эффективность генерации ТГц излучения на нем. Дальнейшие работы по отработке методик синтеза и кристаллизации GaSe обеспечили результат, который способен перевести этот кристалл в ранг перспективных и широкоиспользуемых материалов для генерации ТГц излучения.

Другой объект исследований - материалы со структурой тетрадимита ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$). Их исследование возобновилось в последнее десятилетие с новой силой, в связи с открытием в них свойств топологических изоляторов (ТИ), став одной из самых динамично развивающихся областей в физике твердого тела. Нами впервые в мире был проведен успешный эксперимент по выращиванию кристалла топологического изолятора Bi_2Te_3 , который содержал в себе *p/n* переход, обеспечивший значительное, на 2 порядка, уменьшение концентрации свободных носителей заряда в зоне перехода, что позволило говорить об экспериментальном подтверждении возможности оптимизации свойств ТИ в объемных кристаллах. Разработанные методики дали возможность выращивать низкодефектные кристаллы ТИ, которые имели абсолютную стойкость к окислению при комнатных условиях. Этим была показана возможность функционирования будущих устройств на основе ТИ без необходимости защиты от кислорода и паров воды в воздухе.

В то же время, работы по синтезу и росту кристаллов способны дать вклад не только в развитие функциональных материалов, но и в понимание природных процессов минералообразования. Например, изучение халькогенидов благородных металлов позволило продвинуться в понимании формирования золоторудных месторождений. Помимо уточнения пределов устойчивости фаз в системах Fe-Ag-Au-S и Ag-Au-S-Se, проведенные исследования показали, что халькогенидные формы благородных металлов могут быть устойчивыми на магматической стадии формирования месторождения, являясь источником Au и Ag в дальнейших процессах рудоотложения. Таким образом, был сделан шаг в сторону решения одной из фундаментальных проблем рудообразования – выявление форм нахождения рудных компонентов в месторождениях полезных ископаемых.

Глубокое машинное обучение для анализа микроскопических изображений функциональных материалов

А. В. Нартова^{а,б}, М. Ю. Машуков^б, А. В. Матвеев^б, Н. Н. Санькова^{а,б}, В. Ю. Кудинов^б,
А. Г. Окунев^б

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

nartova@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_006

Исследование функциональных материалов микроскопическими методами является важной частью их характеризации. Поиск объектов, формирующих структуру материала, – сложная трудоемкая задача, требующая анализа сотен объектов, как правило, в ручном режиме. В связи с этим появление доступного и простого в использовании инструмента для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях является актуальной задачей. Применение глубокого машинного обучения (искусственного интеллекта) весьма перспективно для этих целей.

В представленной работе глубокое машинное обучение было использовано для поиска объектов на изображениях, полученных методами сканирующей зондовой и просвечивающей электронной микроскопией [1–4]. С использованием данного подхода созданы уникальные сервисы для анализа микроскопических изображений: веб-сервис ParticlesNN (<http://particlesnn.nsu.ru>) и облачный сервис DLgram (t.me/nanoparticles_nsk). Результаты распознавания изображений – определение объектов и измерение их размеров – предоставляются пользователям в виде изображений с размеченными контурами, а также таблиц с данными по всем найденным объектам, которые могут использоваться для статистического анализа в зависимости от целей исследования. DLgram позволяет пользователям самостоятельно тренировать нейронную сеть Cascade Mask-RCNN. Сервис применим к изображениям, полученным методами оптической микроскопии, всеми видами зондовой и электронной микроскопий [4]. Преимущества обоих сервисов: 1) обрабатываются любые изображения вне зависимости от качества; 2) не требуются навыки программирования; 3) высокая скорость анализа; 4) возможность корректировки пользователем результатов автоматического поиска объектов с применением сторонних инструментов. Использование нейронных сетей позволяет улучшать качество распознавания объектов по мере накопления данных.

Разработанные сервисы ParticlesNN и DLgram делают применение глубокого машинного обучения простым для пользователей вне зависимости от их опыта. Сервисы бесплатны и доступны для любых пользователей по всему миру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

[1] A. G. Okunev, A. V. Nartova, A. V. Matveev, *IEEE 2019 International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences (SIBIRCON)*. IEEE. **2019**, 0940.

[2] A. V. Nartova, M. Y. Mashukov, R. R. Astakhov, V. Y. Kudinov, A. V. Matveev, A. G. Okunev, *Catalysts*, **2022**, *12*, 135.

[3] A. G. Okunev, M. Y. Mashukov, A. V. Nartova, A. V. Matveev, *Nanomaterials*. **2020**, *10*, 1285.

[4] A. V. Matveev, M. Y. Mashukov, A. V. Nartova, N. N. Sankova, A. G. Okunev, *Phys Chem Asp study Clust nanostructures Nanomater.*, **2021**, *13*, 300.

Пиразолат-анион: мостиковый лиганд и противоион в химии металлов 11 группы

А. А. Титов^а

^аИИЭОС РАН, ул. Вавилова 2 стр. 1, Москва 119334
tit@ineos.ac.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_007

Пиразолат-анион играет важную роль в химии переходных металлов. Основная особенность подобных соединений – способность одновременно выполнять роль мостикового лиганда и противоиона, что позволяет получать нейтральные комплексы. В случае одновалентных металлов 11 группы возможно получение нейтральных монолигандных циклических трех- и четырехъядерных комплексов (рис. 1). Использование биспиразолов позволяет получать циклические комплексы, которые образуют распространенные металлоорганические каркасы.

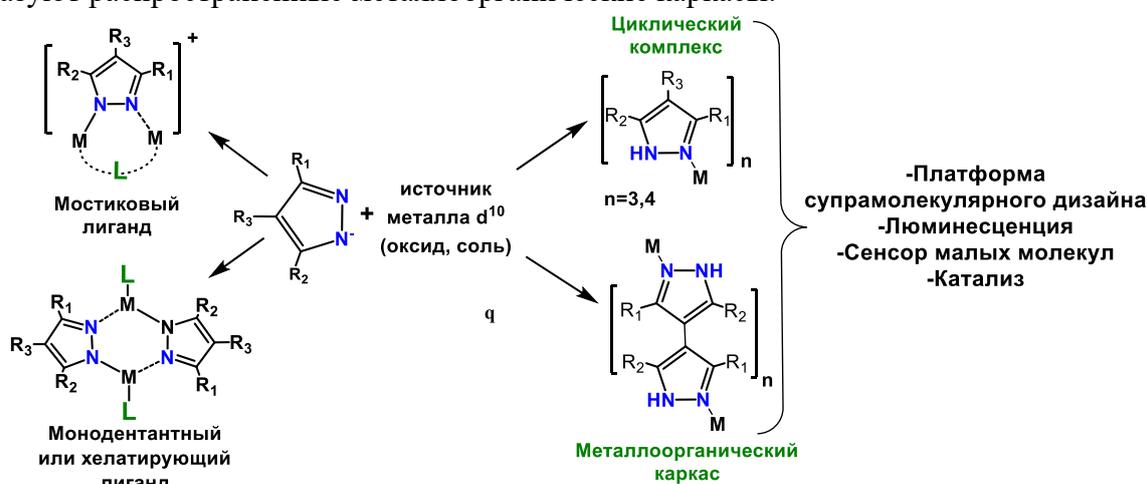


Рис. 1. Различные пути образования пиразолатных комплексов металлов 11 группы

Плоское строение трехъядерных комплексов позволяет вступать во взаимодействие с основаниями различного строения, что открывает возможности образования широкого круга супрамолекулярных систем [1, 2]. Высокое сродство трехчленных пиразолатов Cu(I) и Ag(I) к аренам позволяет использовать их в качестве сенсоров на ароматические системы. Способность макроциклов координировать органические соединения, открывает возможности использования подобных систем в катализе за счет активации координированной группы [3]. Важным свойством пиразолатных комплексов является яркая фотолюминесценция, которая может управляться за счет заместителей в пиразоле и/или введения дополнительных лигандов. [4, 5]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-73-10130).

- [1] A. A. Titov, O. A. Filippov, L. M. Epstein, N. V. Belkova, E. S. Shubina, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 470, 22.
- [2] J. Zheng, Z. Lu, K. Wu, G. H. Ning, D. Li, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 9675.
- [3] V. A. Larionov, A. R. Stashneva, A. A. Titov, A. A. Lisov, M. G. Medvedev, A. F. Smol'yakov, A. M. Tsedilin, E. S. Shubina, V. I. Maleev, *J. Catal.* **2020**, 390, 37.
- [4] A. A. Titov, O. A. Filippov, A. F. Smol'yakov, I. A. Godovikov, J. R. Shakirova, S. P. Tunik, I. S. Podkorytov, E. S. Shubina, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8645.
- [5] Y. Watanabe, B. M. Washer, M. Zeller, S. Savikhin, L. V. Slipchenko, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 10186.

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена, включенные в матрицу диоксида кремния: от синтеза к биомедицинскому применению

М. А. Шестопалов^а, Ю. А. Воротников^а, Е. Д. Новикова^а, Т. Н. Позмогова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

shtopy@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_008

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{Mo_6I_8\}L_6]^n$ привлекают внимание современных исследователей ввиду наличия ярко-выраженных люминесцентных свойств в красной/ближней-инфракрасной области спектра наряду со способностью выступать в качестве фотосенсибилизатора процесса генерации синглетного кислорода при возбуждении ультрафиолетовым и видимым светом и рентгеновским излучением. Данные свойства позволяют рассматривать такие комплексы в качестве потенциальных клеточных красителей и/или фотосенсибилизаторов для люминесцентной визуализации и фотодинамической терапии. Однако подавляющее большинство известных на сегодняшний день представителей данного класса соединений обладают низкой гидролитической устойчивостью, т.е. взаимодействуют с молекулами воды, тем самым теряя исходные оптические и химические свойства, что препятствует их прямому использованию в биологических системах.

Один из путей решения данной проблемы заключается во включении кластерных комплексов в устойчивую неорганическую матрицу. Такой подход позволил получить серию фотоактивных частиц диоксида кремния $\{Mo_6I_8\}@SiO_2$ различного размера (50, 500 нм), изучить их фотолюминесцентные и фотосенсибилизационные свойства, а также биологическую активность против раковых клеток. В связи с возможностью химически модифицировать поверхность частиц диоксида кремния были получены конъюгаты с модельным белком GFP (Зеленый флуоресцентный белок), а также с антителами С7b и Trastuzumab, селективными к клеточным рецепторам, преобладающим в некоторых раковых культурах. Таким образом изучено клеточное проникновение частиц диоксида кремния, содержащих кластерный комплекс, а также придана им селективность по отношению к некоторым раковым клеткам.

Для улучшения терапевтического эффекта фотоактивных наночастиц $\{Mo_6I_8\}@SiO_2$ предложено получить серию частиц, содержащих ядро из металлического золота различной формы (сфера или стержень). Для предложенной системы детально изучено влияние расстояния между «золотым» ядром и кластерным комплексом на фотофизические свойства полученных частиц $Au@(\{Mo_6I_8\}@SiO_2)$. В результате проведенных исследований показано, что включение ядра из золота в частицы $\{Mo_6I_8\}@SiO_2$ существенно усиливает их фотосенсибилизационные свойства, сохраняя возможность поверхностной модификации частиц целевыми антителами.

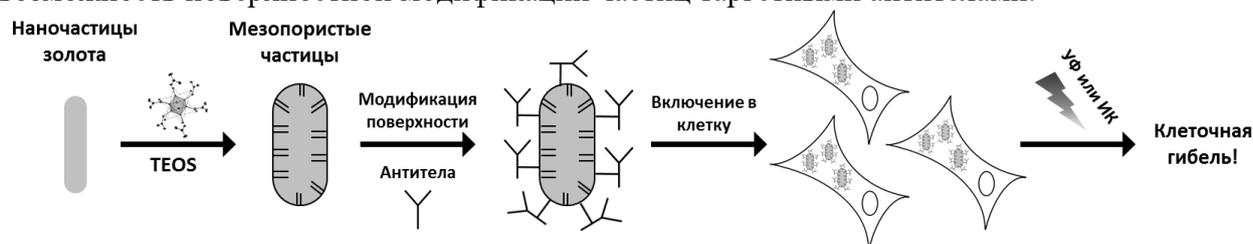


Рис. 1. Схематическое представление получения гибридных наночастиц $Au@(\{Mo_6I_8\}@SiO_2)$ и их воздействия на раковые клеточные культуры

**ТЕЗИСЫ
УСТНЫХ ДОКЛАДОВ**



Dynamic supramolecular structures based on Keplerate {Mo₁₃₂} and 5,10,15,20-tetrakis(4-methylpyridyl)porphyrin

K. V. Grzhegorzhevskii^a, M. Haouas^b, A. S. Vashurin^c, C. Falaise^b, A. D. Denikaev^a, E. Cadot^b

^aUFU, 19 Mira st., Yekaterinburg, 620002

^bILV CNRS, UVSQ, Université Paris-Saclay, Versailles, France, 780350063

^cISUCT, 7 Sheremetievskiy av., Ivanovo, 153000

kirillvalentinovich@urfu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_009

The application of template synthesis approaches to production of hybrid supramolecular structures are the prospective strategy of functional materials design. In current work, we firstly study an interaction between the nanoscale (3 nm) polyoxomolybdate (POM) with tosylate (TOS) salt of 5,10,15,20-tetrakis(4-methylpyridyl)porphyrin (H₂TMPyP) in aqueous media by means of techniques: SAXS, NMR (¹H), UV-Vis and steady-state fluorescence (including time-resolved spectroscopy). Obtained data showed the template behavior of POM on which surface the planar porphyrin molecules participate in dynamic process of polymeric supramolecular structures formation in solution. Mentioned process is governed via simple POM:porphyrin ratio (Fig. 1), wherein, in accordance with NMR data, definitely, the tosylate anions strongly participate in formation of porphyrin bilayer onto POM's surface due to π -stacking, above 1:20 molar ratio. Analysis of POM-porphyrin system by means of Langmuir adsorption isotherm and Stern-Volmer technique allowed us to determine the maximal porphyrin sorption (18.5 ± 0.5 per {Mo₁₃₂}) and binding constant for POM- H₂TMPyP ($- 58.8$ kJ·mol⁻¹). Fluorescence decay curves confirmed the static quenching mechanism for porphyrin associated with POM. Using IR and Raman spectroscopy for solid state sample obtained at isoelectric point (POM: H₂TMPyP=1:10), we found the evidence of planar interaction of porphyrin with POM surface and absence of tosylate anions and ammonium cations in this supramolecular ensemble. Thus, {Mo₁₃₂}-H₂TMPyP system can be applied for production of photocatalytic materials with fine tune of photophysical properties via the supramolecular structure control.

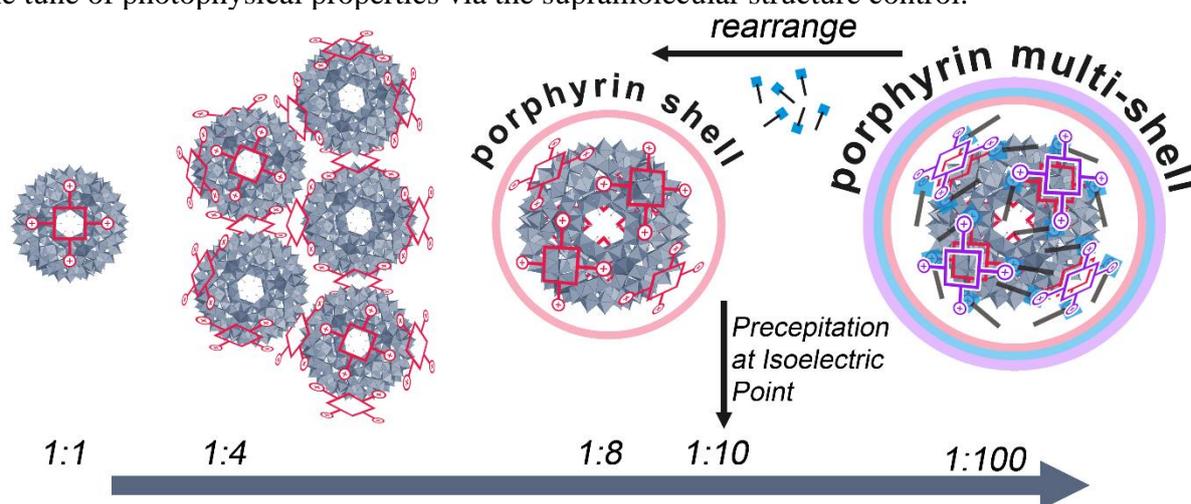


Fig. 1. Evolution of supramolecular structures in depend on POM:porphyrin ratio

This work was supported by Russian Science Foundation: Project No. 21-73-00311.

Координационные полимеры кобальта(II) с алициклическим мостиком: строение, синтез, магнитные свойства и сорбция иодид-анионов

К. Д. Абашеева^{a,б}, П. А. Демаков^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

k.abasheeva@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_010

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это класс соединений, построенных на основе металлоцентра и связанного с ним мостикового органического лиганда. Главной особенностью данного класса является пористость. МОКП обладают высокой удельной площадью поверхности по сравнению с другими неорганическими соединениями и имеют широкие перспективы применения в катализе, сорбции и разделении газов, очистке воды, в сенсорах и многих других областях.

Мостиковые N,N'-диоксиды являются редким примером класса электронейтральных O-донорных лигандов, способных образовывать устойчивые координационные решетки. В ходе данной работы нами были оптимизированы условия синтеза 4 новых соединений на основе магнитного иона кобальта(II) и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида (odabco): $[\text{Co}_3(\text{odabco})_2(\text{OAc})_6]$ (1), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2] \cdot \text{odabco}$ (2), $[\text{Co}_2(\text{odabco})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_3 \cdot 3.65\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Co}_2(\text{DMF})_2(\text{odabco})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4). Кристаллические структуры **1** – **4** установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного СНН, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии. Торсионные углы Co-O_{odabco}-O_{odabco}-Co изменяются в широком диапазоне от 0 до 180° за счет конформационной подвижности N-оксидного лиганда, что обуславливает различные размерности получаемых соединений: одномерные цепочки в **1**, двумерные слои в **2** и трехмерные пористые катионные каркасы в **3** и **4**.

Магнитные измерения для **1** показывают наличие антиферромагнитных димеров {Co₂} при T < 60 К, что согласуется с его структурой, содержащей биядерные блоки вида «китайский фонарик». Соединения **2** – **4** демонстрируют парамагнитное поведение без каких-либо фазовых переходов в диапазоне температур от 2 К до 300 К.

Положительно зараженный каркас **3** содержит крупные каналы размерами 4 Å × 6 Å, заполненные нитрат-анионами. Проведены эксперименты по замещению нитратов иодид-анионами. Степень замещения NO₃⁻ на I⁻ для порошковых образцов **3** достигает 20 %, а замещение приводит к увеличению стабильности аддукта, что перспективно для удаления радиоактивных изотопов иода из загрязненных образцов. Получены монокристаллы и установлена структура аддукта с полным замещением $[\text{Co}_2(\text{odabco})_5(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{I}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Показано, что движущей силой сорбции иодид-анионов является взаимодействие с алициклическим остовом мостиковых лигандов odabco.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-20179.

[1] L. Chen, Q. Ji, X. Wang, Q. Pan, X. Cao, G. Xu, *CrystEngComm*, **2017**, 19(39), 5907.

Синтез, структура и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов

З. Д. Абрамов^a, Д. С. Суслов^a, М. В. Быков^a, М. В. Пахомова^a, А. В. Сучкова^a

^aИГУ, ул. Карла Маркса 1, Иркутск 664003
Murasakibara_atsushi@bk.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_011

Процессы каталитической теломеризации диеновых углеводородов, открытые в 1967 г. [1], в настоящее время привлекают не только пристальное внимание исследователей, но и химические и нефтехимические компании. Это обусловлено, прежде всего, возможностью получать широкий ассортимент востребованных продуктов и полупродуктов для химической промышленности [1].

Реакция теломеризации представляет собой каталитическую реакцию линейной димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила (рис. 1). Наилучшими катализаторами для такого типа реакций являются соединения палладия [1].

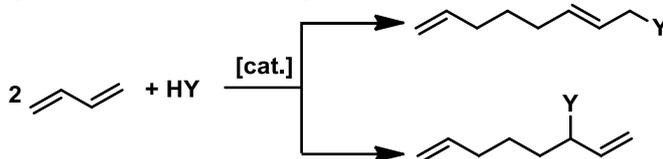


Рис. 1. Общая схема реакции теломеризации

Ранее показано [2], что каталитические системы на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия являются эффективными для теломеризации бутадиена с диэтиламинол [3]. В докладе обсуждаются результаты по синтезу серии новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами и исследованию их каталитических свойств в реакции теломеризации бутадиена и изопрена с метанолом.

Были получены новые ацетилацетонатные комплексы палладия состава $[(acac)Pd(L)_n]BF_4$ (где L = фосфорорганический лиганд, $n = 1,2$). Соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР- спектроскопии. Методами РСА были охарактеризованы комплексы с L = PPh_2Cu , $PPhCu_2$, $P(2-furyl)_3$ и $P(NEt_2)_3$ [4,5]. Установлено, что наибольшей каталитической активностью и производительностью в теломеризации бутадиена и изопрена с метанолом в ряду изученных катионных ацетилацетонатных комплексов палладия обладают соединения с объемными и фенилсодержащими фосфорорганическими лигандами.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022). Абрамов З.Д. выражает благодарность ИГУ за финансовую поддержку (Грант ИГУ для молодых ученых № 091-22-310 «Каталитическая теломеризация изопрена в присутствии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия»).

[1] A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48(20), 3598.

[2] D. S. Suslov, M. V. Pakhomova, M. V. Bykov, I. A. Ushakov, V. S. Tkach, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 752, 37.

[3] D. S. Suslov, M. V. Bykov, Z. D. Abramov, I. A. Ushakov, T. N. Borodina, V. I. Smirnov, G. V. Ratovskii, V. S. Tkach, *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 923, 121413

[4] М. В. Быков, З. Д. Абрамов, Т. С. Орлов, М. В. Пахомова, Т. Н. Бородин, В. И. Смирнов, Д. С. Суслов, *Журн. структур. химии*, **2021**, 62(8), 1218.

[5] М. В. Быков, З. Д. Абрамов, М. В. Пахомова, Т. Н. Бородин, В. И. Смирнов, Д. С. Суслов, *Журн. структур. химии*, **2022**, 63(1), 125.

Квантово-химическое моделирование взаимодействия лития с азот-допированным MoS₂

В. А. Алексеев^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

v.alekseev@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_012

Сульфид молибдена (MoS₂) – широко известный графитоподобный материал, находящий применение в литий-ионных батареях. Современные синтетические возможности позволяют получить не только чистый сульфид молибдена, но и его допированные производные. Так бомбардировка атомами азота или восстановление в атмосфере аммиака позволяют получить азот допированный монослой MoS₂ [1]. Изменения электронных свойств, изменения поведения атомов лития над таким образцом при допировании азотом вызывают интерес, поскольку влияют на электрохимическую производительность. Целью работы является квантово-химическое исследование допированного азотом монослоя MoS₂, выявление структурных особенностей взаимодействия лития с монослоем, влияния азота на электронные свойства.

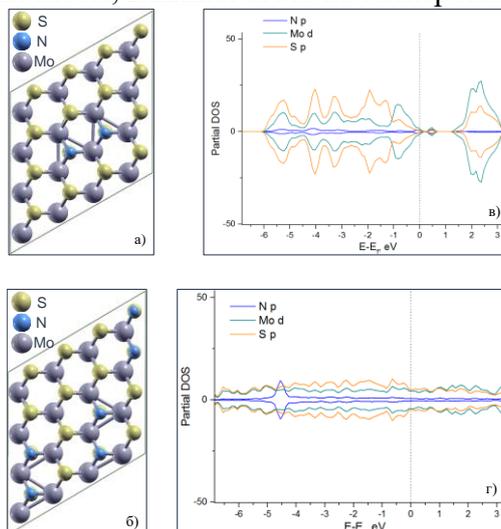


Рис. 1. Некоторые модельные структуры азот-допированного сульфида молибдена (а, б) и соответствующие им парциальные плотности состояний (в, г)

В работе для изучения систем использован квантово-химический пакет программ Quantum ESPRESSO [2], в основе которых лежит формализм плоских волн. Все структуры моделировали в суперячейке монослоя MoS₂ 4x4x1, геометрия всех структур оптимизирована.

Рассматривался ряд азот-допированных моделей MoS₂, для каждой структуры оценивалась энергетическая стабильность. На построенных парциальных плотностях состояний видно, что при малых концентрациях азот выступает в качестве р-допанта, а при увеличении концентрации атомов азота электронная структура материала приобретает металлический характер. В расчетах также было показано, что атомы Li связываются с вакансиями азота существенно сильнее, чем с чистым MoS₂. При насыщении допированного монослоя атомами Li деградация материала наступает при меньших концентрациях, чем для чистого монослоя. Полученные результаты полезны для понимания процессов, происходящих при использовании азот-допированного монослоя MoS₂ в электрохимических ячейках.

[1] K. Le, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 44427.

[2] P. Giannozzi, et al. *J. Phys. Condens. Matter.*, **2009**, 21, 395502.

Наночастицы полиуретана, допированные кластерным комплексом вольфрама

В. А. Бардин^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_013

Октаэдрические кластерные комплексы вольфрама с общей формулой $[\{W_6X_8\}L_6]^n$ (X галоген, L внешний лиганд) являются перспективными с точки зрения использования в функциональных материалах как активных компонентов. Они обладают такими свойствами как фото- и рентгенолюминесценция [1], фотосенсибилизация генерации активных форм кислорода (АФК) [2], рентгеноконтрастность. Эти особенности открывают возможности их использования в медицине в качестве агентов для фотодинамической терапии и рентгенографии, визуализационных и сенсорных технологиях. Однако их реальное применение ограничено достаточно высокой токсичностью и слабой гидролитической стабильностью. Для ослабления влияния негативных сторон данных комплексов, предлагается использовать включение в полимерные матрицы. В качестве такой матрицы в данной работе используется полиуретан – гетероцепный полимер, получаемый из полиолов (HO-R₁-OH) и диизоцианатов (OCN-R₂-NCO). Характеристики данного полимера можно варьировать, используя разные мономеры: чем длиннее алифатическая составляющая в мономерах, тем более гибким и рыхлым будет материал. Одним из главных качеств полиуретана для данной работы является биосовместимость [3], что позволяет использовать их в медицинских приложениях.

В данной работе был получен октаэдрический кластерный комплекс $(choline)_2[\{W_6I_8\}I_6]$ (choline – триметилэтанолламмоний), который в дальнейшем был включен в наночастицы полиуретана. Включение происходило путем сополимеризации полиэтиленгликоля (M_n = 600), глицерина и комплекса с диизоцианатогексаном в ацетоне с дальнейшим наноосаждением в воде. Согласно снимкам, полученным с помощью ПЭМ, наночастицы имеют размер 20-40 нм (Рис. 1). Для оценки стабильности образцов в водных средах они были вымочены в воде в течение 2 недель. Для всех образцов были изучены люминесцентные фотосенсибилизационные свойства. В ходе работы также были проведены реакции конъюгации частиц с модельным белком.

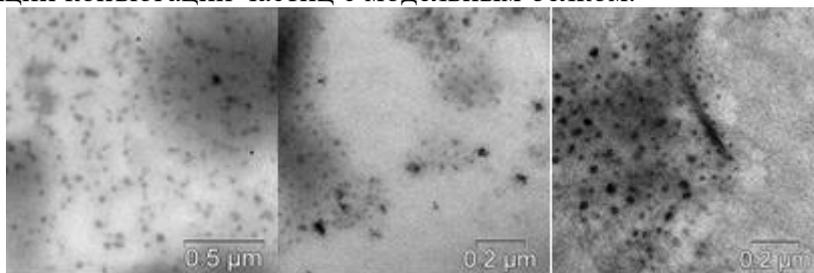


Рис. 1. Снимки, полученные с помощью ПЭМ, частиц полиуретана без комплекса (слева), с содержанием комплекса 0.1 масс.% (центр) и 0.5 масс.% (справа)

Автор благодарит научных руководителей Шестопалова М. А. и Воротникову Н. А.

[1] D. V. Evtushok, et al., *Dalton Trans.*, **2017**, 46(35), 11738.

[2] M. Ströbele, H. J. Meyer, *Dalton Trans.*, **2019**, 48(5), 1547.

[3] P. C. Lee, et al., *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, 32(4), 645.

Комплексы золота(III) с тетраарилпорфиринами: синтез и физико-химические свойства

Е. Э. Бардина^а, Е. В. Макотченко^а, А. Л. Гущин^а, К. П. Бирин^б, Ю. Г. Горбунова^б

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

^бИФХЭ РАН, Ленинский пр. 31, корп. 4, Москва 119071

bardina@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_014

Комплексные соединения золота(III) являются перспективными объектами для исследования благодаря широкой области применения. Одной из интересных областей является возможность использования таких соединений в качестве противоопухолевых препаратов [1]. Однако способность золота в степени окисления +3 к восстановлению в биологической среде до Au(I) и Au(0) ограничивает их использование. Данную проблему можно решить путем заключения золота в жесткую структуру порфирина, которая стабилизирует Au(III) [2]. Недавние исследования показали, что комплексные соединения золота с порфириновыми лигандами могут быть использованы в фотодинамической терапии, благодаря их способности генерировать активные формы кислорода [3].

В данной работе был синтезирован комплекс золота(III) с 5,10,15,20-тетраakis-(4-бутоксифенил)порфирином, структура которого представлена на рисунке 1.

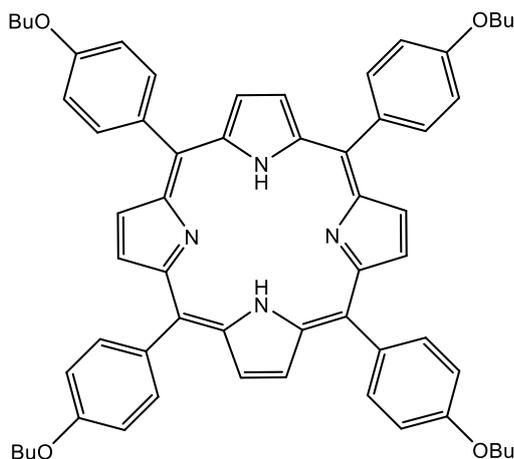


Рис. 1. Структура 5,10,15,20-тетраakis-(4-бутоксифенил)порфирина

Полученное соединение было исследовано с помощью различных физико-химических методов. С помощью рентгеноструктурного анализа была установлена структура соединения и показано наличие аурофильных взаимодействий. С помощью цикловольтамперометрии были обнаружены обратимые окислительно-восстановительные процессы в растворе комплекса.

[1] B. Bertrand, M. R. M. Williams, M. Bochmann, *Chem. A Eur. J.*, **2018**, 24(46), 11840.

[2] K. C. Tong, et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2020**, 117(3), 1321.

[3] X. Wang et al., *Nano Lett.*, **2021**, 21(8), 3418.

Синергетическая экстракция лития изопропиловым эфиром салициловой кислоты и триоктилфосфин оксидом

А. А. Бездомников^а, В. Е. Баулин^а, Л. И. Демина^а, Ю. И. Рогачева^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аИФХЭ РАН, Ленинский проспект 31 корп. 4, Москва 119071

bezdomnikovaa@phych.ac.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_015

Литий и литийсодержащие соединения широко используются во многих областях химии и аэрокосмической промышленности, а также в медицине и ядерной энергетике. Растущая важность электромобилей и портативных электронных устройств требует увеличения добычи сырья для производства соединений, используемых в высокоэффективных литий-ионных батареях.

Из-за нехватки минеральных ресурсов и падения рентабельности их переработки приходится рассматривать альтернативные варианты, например, природные растворы (рассолы соленых озер, геотермальные воды и морская вода) и промышленные отходы, которые в совокупности содержат большую часть запасов лития на Земле. Однако высокая гидратация катиона лития и наличие большого избытка катионов, близких к литию по своим физико-химическим свойствам, делают извлечение лития из многокомпонентных растворов сложной задачей. Поэтому разработка технологий извлечения лития из природных и технологических растворов является важной проблемой, связанной с повышением эффективности производства и утилизацией отходов.

Нами было установлено [1], что изопропиловый эфир салициловой кислоты может быть использован как более дешевый и эффективный аналог 1,3-дикетонатов в качестве ключевого компонента для селективного разделения катионов щелочных металлов. Проведенное DFT-моделирование комплексов изопропилового эфира салициловой кислоты и 1,3-дикетоната с катионами щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+), показало образование шестичленные металлоциклов, стабильность которых уменьшается в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$, что приводит к повышенному сродству к литию. Экстракционная способность изопропилсалицилата проявляется лишь в присутствии триоктилфосфин оксида (ТОРО), который самостоятельно не способен экстрагировать литий, что указывает на синергетическую экстракцию. Полученные комплексные соединения изопропилсалицилата с катионами щелочных металлов, а также их экстракты в смеси с ТОРО охарактеризованы с помощью ИК-Фурье, Раман и ЯМР спектроскопии. Эксперименты по экстракции показали чрезвычайно высокие коэффициенты разделения для пар Li/Na и Li/K при экстракции из модельного многокомпонентного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

[1] A. Y. Tsivadze, A. A. Bezdornikov, V. E. Baulin, L. I. Demina, K. P. Birin, D. V. Baulin, Y. I. Rogacheva, *Molecules*, **2022**, 27(10), 3051.

Координационные соединения железа(III) с анионами замещенных малоновых кислот

Д. О. Блинов^а, Ю. К. Воронина^а, Е. Н. Зорина-Тихонова^а, М. А. Кискин^а, И. Л. Еременко^а

^аИОХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991
daniil.blinou@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_016

Координационные полиядерные соединения парамагнитных 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот активно исследуются в связи с проявляемыми ими магнитными свойствами [1]. Особый интерес вызван возможностью изменять строение и свойства образующихся соединений, варьируя заместители в метиленовой группе малоновой кислоты, а также путем введения в состав комплекса иных по своей электронной природе ионов металлов. На данный момент собрано большое количество данных по синтезу, особенностям строения и свойствам комплексов переходных металлов с анионами замещенных малоновых кислот [2], за исключением железа.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры десяти новых координационных соединений железа(III): $[\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})_3]_n$ (1), $[\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})_3]_n$ (2), $\{(\text{NEt}_4)[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})_2]\}_n$ (3) $[\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ (4), $[\text{RbFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ (5), $[\text{CsFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ (6), $\{[\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{cbdc})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (7), $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$ (8), $\{[\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{cpdc})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (9), $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4]_n$ (10) (mal^{2-} , cbdc^{2-} и cpdc^{2-} - анионы малоновой, циклобутан-1,1-дикарбоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты, соответственно).

При взаимодействии нитрата железа(III) с соответствующей солью малоновой или замещенной малоновой кислоты образуются 2D- и 3D-полимерные координационные соединения. В полученных соединениях атом железа(III) находится в окружении двух (для соединений 3-6, 10) или трех (для 1, 2, 7-9) хелатно координированных малонат-анионов. Показательным примером влияния радиуса s-металла на строение образующихся соединений являются комплексы 4-6, в которых в зависимости от размера 1s-металла образуются цис- или транс-изомеры. Отдельно стоит упомянуть соединение 10, в котором два бисхелатных фрагмента $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_2\}^-$ объединены в тетраанион $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{cpdc})_4\}^{4-}$ двумя мостиковыми гидроксогруппами. Предполагается использование данного соединения в качестве прекурсора для получения гетерометаллических комплексов M(II)-Fe(III) (M(II) = Mn(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и т.д.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181-П).

[1] E. Zorina-Tikhonova, A. Matyukhina, I. Skabitskiy, M. Shmelev, D. Korchagin, K. Babeshkin, N. Efimov, M. Kiskin, I. Eremenko, *Crystals*, **2020**, *10*, 1130.

[2] Е. С. Бажина, Н. В. Гоголева, Е. Н. Зорина-Тихонова, М. А. Кискин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, *Журн. Структур. Химии*, **2019**, *60*, 893.

Синтез, строение и противомикробные свойства комплексов Cu^{II} и Zn^{II} с триазолсодержащими основаниями Шиффа

А. А. Бовкунова^а, Е. С. Бажина^а, М. А. Шмелев^а, А. А. Зубенко^б, М. А. Кискин^а,
И. Л. Еременко^а

^аИОНХ РАН, пр. Ленинский 31, Москва 119991

^бСКЗНИВИ, ш. Ростовское 0, Новочеркасск 346421

bovkunovaanna@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_017

Триазолсодержащие органические молекулы обладают широким спектром противомикробных свойств [1, 2] и составляют основу многих известных лекарственных препаратов. Однако в связи с появлением устойчивых к их действию штаммов микроорганизмов необходим поиск новых биоактивных соединений. Синтез азотиновых производных 4-амино-1,2,4-триазола позволяет вводить в молекулу дополнительные фармакофорные фрагменты, способные улучшить её противомикробные свойства, а координация ионами жизненно важных 3d-металлов – повысить биодоступность и усилить терапевтический эффект получаемых веществ [3]. В настоящей работе получены новые соединения Cu^{II} и Zn^{II} с азотиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола и различных альдегидов (схема 1), изучено их строение и противомикробная активность в отношении бактерий *E. faecium*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli* и грибов рода *Candida* и *Penicillium*.

Найдено, что взаимодействие нитрата Cu^{II} с L^1 в смеси растворителей H_2O -EtOH приводит к трансформации исходного лиганда с образованием H_2L^{1*} (схема 2) и формированию кристаллов 1D-координационного полимера $\{[\text{Cu}_3(\text{L}^{1*})(\text{atr})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, а в реакции хлорида Cu^{II} с L^1 в системе DMSO-EtOH удаётся выделить комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]_n$, в состав которого входит исходный лиганд L^1 . Взаимодействием ацетатов Cu^{II} и Zn^{II} с L^1 - L^3 в MeCN синтезированы 1D-полимеры $\{[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^2)] \cdot 2\text{MeCN}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{L}^2)]_n$ и молекулярные комплексы $[\text{Zn}_3(\text{OAc})_6(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^3)_2] \cdot 2\text{MeCN}$. С использованием медленной диффузии MeCN в раствор исходных реагентов в DMSO получены кристаллы соединений $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2]$, $\{\text{Zn}(\text{L}^4)_2\}_n$ и $[\text{Zn}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Установлено, что добавление HCl в реакции хлорида Zn^{II} с HL^4 или HL^5 в MeOH приводит к образованию комплексов $[\text{ZnCl}_2(\text{HL})_2]$. Полученные в работе комплексы Cu^{II} и Zn^{II} продемонстрировали лучшую антибактериальную и противогрибковую активности по сравнению с некоординированными лигандами.

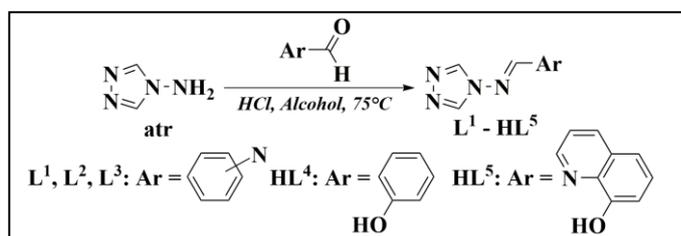


Схема 1.

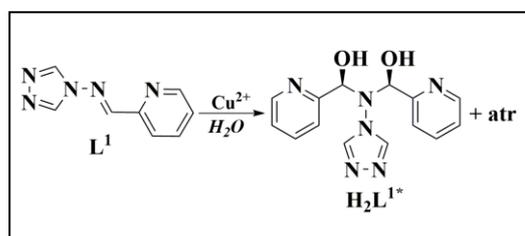


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10199).

[1] M. Strzelecka, P. Świątek, *Pharmaceuticals*, **2021**, 14, 224.

[2] W.-N. Wu, Y.-M. Jiang et al, *J. Heterocyclic Chem.*, **2020**, 57, 1379.

[3] A. K. Renfrew, *Metallomics*, **2014**, 6, 1324.

Иодзамещённые ароматические карбоксилаты Cu(II) и Zn(II): разнообразии структурных типов

М. А. Бондаренко^{a,b}

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

^bЮУрГУ, пр. Ленина 76, Челябинск 454080

bondarenko@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_018

Карбоксилатные комплексы составляют один из наиболее изученных классов координационных соединений, отличающийся разнообразием структурных типов. Часто в качестве лигандов используются ароматические карбоксилаты, среди которых можно выделить производные галогензамещенных кислот. Мы предполагаем, что такие лиганды могут выступать как строительные блоки, способные к супрамолекулярной ассоциации за счет галогенной связи (ГС), что представляет особый интерес, поскольку это открывает дополнительные возможности для направленного дизайна функциональных материалов, особенно сенсорных.

В данной работе нами получена серия комплексов меди и цинка с анионами 2-иодбензойной (2-IBA) [1], 3,5-дииодсалициловой (DISA) [2] и пентаиодбензойной (PIBA) [3] кислот. Показано, что, в зависимости от прекурсора и условий синтеза, в случае DISA могут образовываться моно-, ди-, три- (пример показан на рис. 1 – $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$) или тетраядерные комплексы, а также одномерные координационные полимеры. В случае PIBA комплексы образуют сильные ГС в твердом теле. Все полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ТГА, а также для образцов с ГС проведены квантово-химические расчёты.

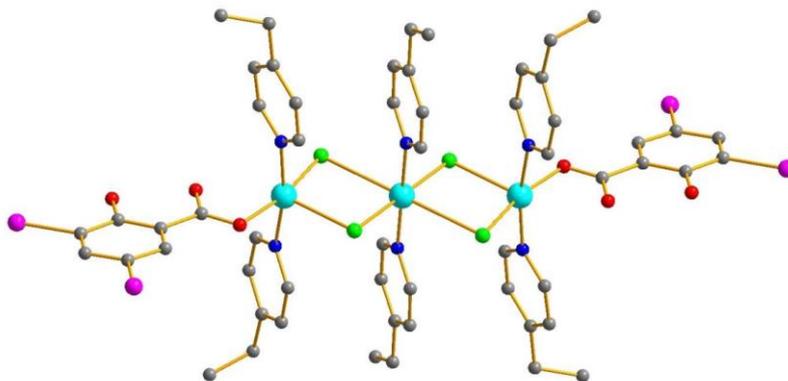


Рис. 1. Структура полученного $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант №21-73-20019). Автор благодарит научного руководителя в.н.с., д.х.н. С. А. Адонина.

[1] М. А. Bondarenko, A. S. Novikov, I. V. Korolkov, M. N. Sokolov, S. A. Adonin, *Inorg. Chim. Acta*, **2021**, 524, 120436.

[2] М. А. Bondarenko, A. S. Novikov, T. S. Sukhikh, I. V. Korolkov, M. N. Sokolov, S. A. Adonin, *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1244, 130942.

[3] М. А. Bondarenko, P. A. Abramov, A. S. Novikov, M. N. Sokolov, S. A. Adonin, *Polyhedron*, **2022**, 214, 115644.

Галогензамещенные фталоцианины металлов: кристаллическая структура и сенсорные свойства

Д. В. Бонегардт^a, Д. Д. Клямер^a, А. С. Сухих^a, Т. В. Басова^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_019

Среди органических полупроводников фталоцианины металлов привлекают интерес исследователей благодаря комплексу уникальных свойств, таких как химическая и термическая стабильность, способность возгоняться в вакууме без разложения в сочетании с уникальными электрофизическими свойствами. Для создания полупроводниковых слоев в электронике необходимо строго соблюдать условия нанесения, толщину, ориентацию и упорядоченность фталоцианиновых пленок. Благодаря возможности сублимироваться в вакууме без разложения пленки фталоцианинов могут быть получены методами физического осаждения из газовой фазы (PVD) или органического молекулярно-лучевого осаждения (OMBD).

Тонкие пленки фталоцианинов способны изменять свою проводимость в зависимости от состава газовой фазы и обладают адсорбционно-резистивным сенсорным откликом на газы-доноры или акцепторы электронов.

Ранее было показано, что введение атомов фтора в периферийное положение фталоцианина приводит к значительному увеличению величины отклика на аммиак, а также существенно сказывается на структуре и морфологии тонких пленок [1]. Однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии типа и положения атома галогена на сенсорные характеристики. В данной работе исследована структура, спектральные характеристики и сенсорные свойства фторированных фталоцианинов металлов с атомом фтора в непериферийном положении макроцикла (MPcF₄-np, где М – Pb, VO, Zn, Co, Fe, Cu), а также некоторых хлорзамещенных соединений.

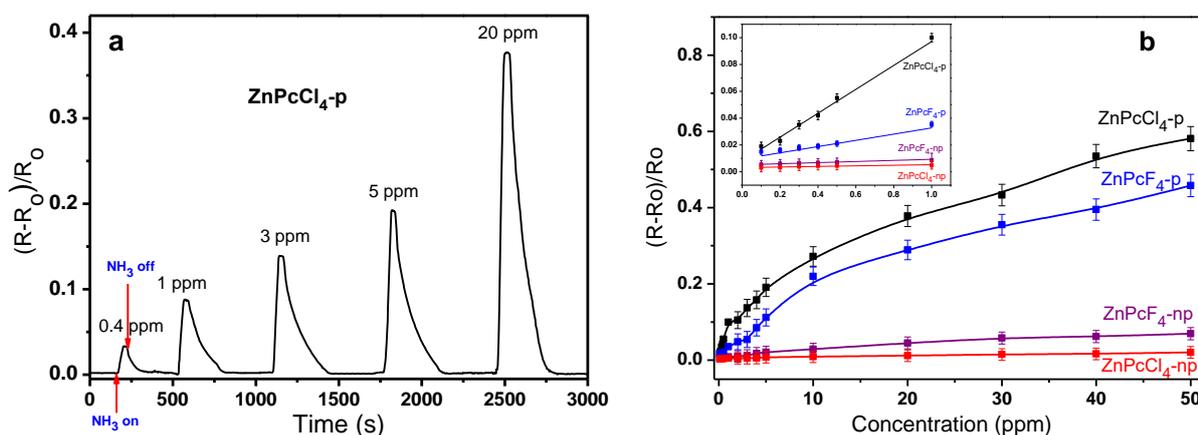


Рис. 1. (а) Типичный график изменения проводимости пленок при напуске различных концентраций аммиака (б) сравнение величины сенсорного отклика тетрахлор- и тетрафторзамещенных фталоцианинов цинка

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-73-00145).

[1] D. D. Klyamer, A. S. Sukhikh, S. A. Gromilov, P. S. Krasnov, T. V. Basova, *Sensors*, **2018**, *18*, 2141.

Синтез и исследование гетерометаллических координационных полимеров лантаноидов(III) и *d*-металлов на основе N,O-донорных фосфиноксидов

Ю. А. Брылева^а, М. И. Рахманова^а, А. В. Артемьев^а, Л. А. Глинская^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_020

Получение гетерометаллических координационных соединений (КС) трёхвалентных лантаноидов (Ln) и одновалентных ионов подгруппы меди вызывает большой интерес не только из-за проявляемого структурного разнообразия, но и из-за того, что эти КС могут проявлять удивительные люминесцентные свойства, возникающие вследствие непосредственной близости ионов разнородных металлов. Высокие координационные числа и гибкая координационная геометрия ионов Ln³⁺ затрудняют контроль получения гетерометаллических КС, поэтому выбор подходящих мостиковых лигандов имеет решающее значение. Мультидентатные лиганды, содержащие одновременно N- и O-донорные атомы, в частности, N,O-донорные фосфиноксиды, являются подходящими мостиковыми лигандами для создания 4*f-d*-гетерометаллических КС ввиду оксофильности Ln(III) и сродства упомянутых *d*-металлов к атомам N.

Используя данную стратегию, были получены Ln(III)-Cu(I) и Ln(III)-Ag(I) гетерометаллические координационные 1D-полимеры на основе *tris*(пиридин-2-илметил)фосфиноксида (Pic₃PO) и *tris*(пиридин-2-ил)фосфиноксида (Py₃PO) (рис. 1). В полученных КС фосфиноксиды координируются к атомам Ln(III) через атомы O групп P=O, а к атомам *d*-металла – атомами N пиридиновых фрагментов.

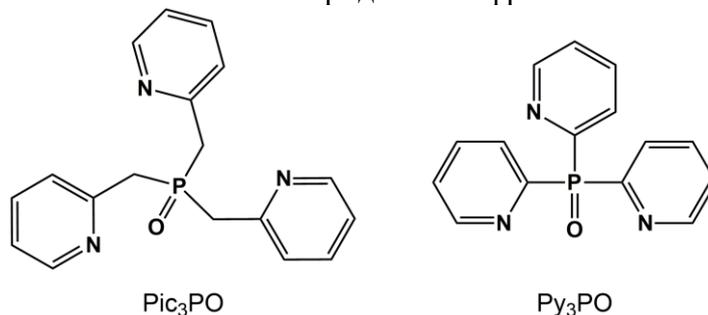


Рис. 1. Фосфиноксиды, использованные для получения гетерометаллических КС

Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных КС. Рассмотрено влияние типа лантаноида, входящего в состав соединения, условий регистрации фотолюминесценции, а также типа противоиона на фотофизические свойства полученных гетерометаллических КС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-1939.2022.1.3).

Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных полимеров Lu(III) и In(III) с гибким мостиковым лигандом

А. А. Васильева^{a,б}, П. А. Демаков^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.vasileva2@ngs.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_021

Металл-органические каркасы (МОК) – гибридные кристаллические пористые материалы, состоящие из ионов металлов или кластеров, связанных органическими лигандами. Для металл-органических каркасов характерно уникальное структурное разнообразие, благодаря которому достигается успешный контроль топологии, пористости и функциональности каркаса [1]. В последнее время широко исследуется использование МОК в качестве люминесцентных сенсоров благодаря их высокой кристалличности, регулируемой пористости и химической природе [2]. Каркасы на основе трехвалентных индия и лантана достаточно мало изучены, но представляют большой интерес за счет высокой химической и термической стабильности, а также возможных каталитических свойств и люминесценции.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы новые координационные полимеры с формулами $[\text{Lu}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{chdc})] \cdot \text{DMF}$ (**1** – **2**; phen = 1,10-фенантролин; H_2chdc = *транс*-1,4-циклогександикарбоновая кислота) и $[\text{In}_2(\text{phen})_2(\text{chdc})_3] \cdot x\text{G}$ (G = 2DMF для **3** или 3DMF·1.5H₂O для **4**). Полиморфные структуры **1** и **2** содержат слои одинаковой топологии *sql*, но имеют разную упаковку слоёв. Соединения индия(III) содержат изомерные координационные решетки разных размерностей – двумерные слои в **3** или одномерные «лестничные» цепочки в **4**.

Кристаллические структуры **1** – **4** были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного СНН, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии. Соединения являются пористыми с удельным объемом пустот от 20 % до 40 %, а методики синтеза успешно оптимизированы для их получения в чистом виде. Для всех соединений **1** – **4** выявлена люминесценция в твердом состоянии, что делает их перспективными для использования в качестве люминофоров и химических люминесцентных сенсоров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-20179.

[1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Letters to Nature*, **1999**, 402, 276.

[2] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1126.

Синтез и исследование «красных» люминофоров на основе комплексов марганца(II) и полидентаных фосфиноксидов

К. А. Виноградова^{a,б}, М. Т. Тайгина^{a,б}, Р. М. Хисамов^a, А. С. Берёзин^a, Т. С. Сухих^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

kiossar@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_022

С развитием современной техники увеличивается потребность в веществах (эмиттерах), которые способны преобразовывать электрическую энергию в световую. Они используются при создании дисплеев и осветительных приборов, при этом крайне важно, чтобы они были эффективными и устойчивыми при длительной эксплуатации. Одной из проблем в этой области является создание «красных» люминофоров с высокими квантовыми выходами. В настоящее время в основном известны «красные» эмиттеры на основе соединений Cu(I), Ir(III) и Pt(II). Обычно излучающие в красной области спектра комплексы меди(I) имеют низкие квантовые выходы, а очевидным недостатком соединений иридия и платины является их высокая стоимость. Решением проблемы могут стать соединения марганца, который значительно дешевле иридия и платины. При этом люминесцентные свойства соединений Mn(II) сильно зависят от его координационного окружения. Так, комплексы Mn(II) в тетраэдрическом окружении проявляют интенсивную зеленую люминесценцию, тогда как октаэдрические комплексы могут проявлять либо синюю люминесценцию за счет внутрелигандных переходов, либо красную за счет $d-d$ переходов. Однако значительно чаще ион Mn^{2+} является тушителем люминесценции. На основании недавних публикаций можно отметить две группы люминесцирующих соединений Mn(II): содержащие анион $[MnX_4]^{2-}$ (X — галогенид) и комплексы с координированными молекулами фосфиноксидов $R_3P=O$.

В настоящей работе использовались лиганды типа $R_2(Het)P=O$, в которых атом фосфора содержит ароматический N-гетероцикл, что даёт дополнительный координационный центр для реализации октаэдрического окружения Mn(II). Такие лиганды получены из различных производных аминов (Het-NH₂) в две стадии: 1) реакция с PPh_2Cl , 2) реакция окисления до фосфороксида (Рис. 1). Эти фосфиноксиды использовались для синтеза комплексов хлорида, бромиды и перхлората марганца(II). Было показано, что выделенные комплексы марганца(II) в твёрдом состоянии обладают интенсивной люминесценцией в красной области спектра.

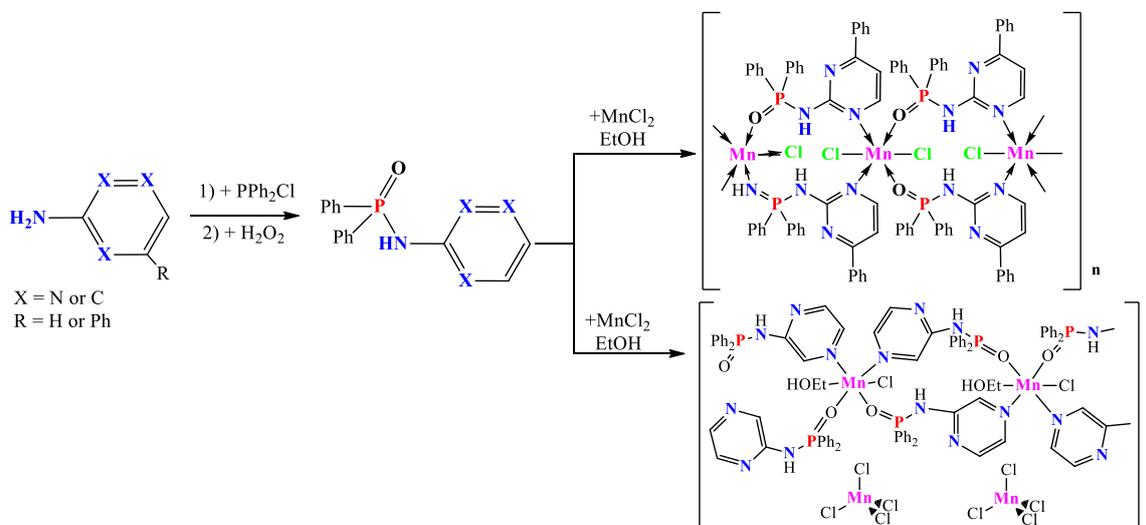


Рис. 1. Синтез лигандов типа $R_2(Het)P=O$ и комплексов Mn(II) на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области.

(MeNH₃)₂{Mo₆I₈}I₆} как удобный прекурсор для получения тонких пленок кластерных комплексов

Ю. А. Воротников^а, Е. Д. Новикова^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_023

Октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена [$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6\text{]}^n$ (L – органический или неорганический лиганд) достаточно давно привлекают внимание ученых благодаря наличию большого разнообразия свойств, включая (i) стабильное кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$; (ii) лабильные внешние лиганды; (iii) богатую электрохимию; (iv) высокую экстинкцию и широкий профиль спектров поглощения (до ~650 нм); (v) ширины запрещенной зоны в диапазоне ~1,7-2,5 эВ; (vi) высокую рентгеновскую контрастность; (vii) яркую долгоживущую люминесценцию в красной и ближней инфракрасной областях спектра (550-850 нм) с высокими значениями квантовых выходов; (viii) способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Все это объясняет заинтересованность исследователей в данных соединениях. Стоит отметить, что в современных работах все чаще и чаще встречается демонстрация возможности практического применения подобных соединений. Новым направлением применения кластерных комплексов является фотовольтаика, то есть использование комплексов в качестве компонентов солнечных ячеек. В настоящее время было использовано всего два метода нанесения активного слоя комплекса – пропитка и электрофоретическое осаждение из раствора. Таким образом, развитие альтернативных простых методов нанесения комплексов является актуальной задачей.

Одним из наиболее простых методов является распыление раствора на горячую подложку. В данной работе в качестве прекурсора для данного метода предлагается использовать комплекс $(\text{MeNH}_3)_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$, имеющий в своем составе термически нестабильный катион, который при нагревании разлагается на летучие продукты. Данный комплекс был получен путем замены катиона из $\text{Cs}_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$. Изучение термического разложения методом синхронного термического анализа показало, что при нагревании происходит разложение катиона с выделением летучих продуктов MeNH_2 , HI , NH_3 и MeI , однако также происходит окисление комплекса до MoO_3 . Тем не менее, удаление катиона теоретически позволяет внедрить в состав иной катион, который может способствовать сохранению состава строения. В качестве такого катиона был использован Pb^{2+} . Так, путем нагрева раствора $(\text{MeNH}_3)_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$ и PbI_2 в ДМСО при 250°C был получен комплекс состава $\text{Pb}\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$. Состав соединения был подтвержден методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Изучение оптических свойств твердого комплекса показало наличие рекордно широкого спектра поглощения вплоть до ~1800 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны ~0,7 эВ, что делает его перспективным кандидатом на роль фотоактивного слоя в солнечных ячейках. Для демонстрации возможности использования данной системы для создания тонких пленок раствор комплекса с солью свинца в ДМСО был нанесен методом распыления на горячую подложку (250°C). Было показано, что имеется возможность получать пленки требуемой толщины с сохранением оптических свойств комплекса $\text{Pb}\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6$. Таким образом, данная система открывает возможность получения пленок соединения $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_6]^{2+}$ с любым катионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия № СП-3328.2021.1).

Фотокатализатор на основе диоксида титана и октаэдрических кластерных комплексов молибдена

Н. А. Воротникова^а, В. А. Бардин^а, Ю. А. Воротников^а, М. А. Шестопапов^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_024

Разработка эффективных систем очистки воды является актуальной проблемой современной науки ввиду постоянно растущей потребности в чистой воде и отсутствии универсальных методов ее очистки. Различные органические молекулы, в частности, красители, являются одними из самых опасных загрязнителей питьевой воды.

В данной работе октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ ($\text{L} = -\text{NO}_3^-$, $-\text{OTs}^-$ ($n\text{-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$)) рассмотрены в качестве фотоактивной добавки к широко известному катализатору – диоксиду титана в фазе анатаз. Диоксид титана применяется для фотокаталитического разложения различных красителей, однако, его использование ограничено поглощением света в УФ области спектра вплоть до 400 нм. Добавление кластерных комплексов, имеющих поглощение до 550-600 нм позволят получить перспективные фотокатализаторы, проявляющие эффективность при белом и солнечном свете.

В ходе выполнения работы были получены наноразмерные частицы (13 ± 4 нм) диоксида титана в фазе анатаз и пропитаны растворами кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (**1**) (рис. 1, слева) и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]^{2-}$ (**2**) в ацетоне с концентрацией 1 и 10 масс. %. Было показано, что внешнее лигандное окружение не оказывает заметного влияния на константу разложения модельной молекулы бромфенолового синего (БФС). Это, вероятно, происходит из-за связывания комплексов с TiO_2 посредством координации ОН-групп или образования водородных связей. Также было показано, что под действием белого света (400-800 нм) наблюдается увеличение константы разложения на полтора порядка и для наиболее концентрированного образца составляет $0,87 \text{ мин}^{-1}$ (рис. 1, справа).

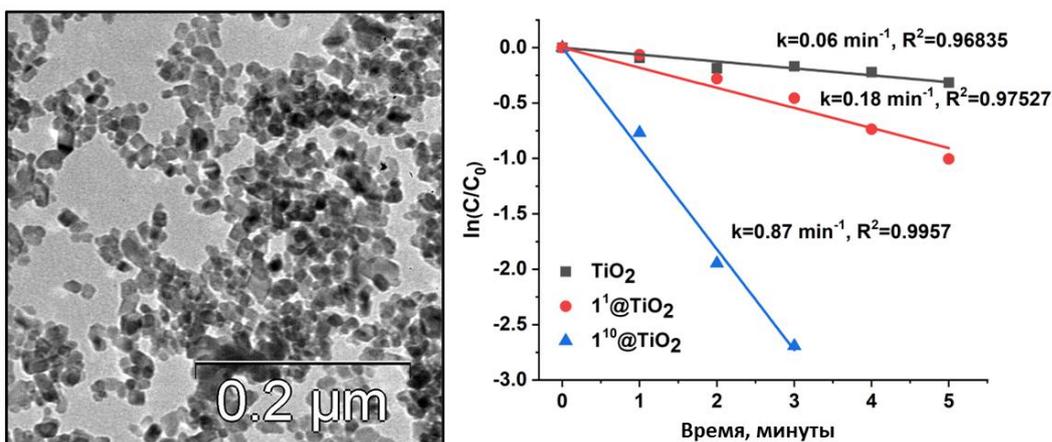


Рис. 1. Изображение ПЭМ частиц $1^{10}@TiO_2$ (слева), кинетические кривые разложения БФС под белым светом в присутствии образцов TiO_2 , $1^1@TiO_2$ и $1^{10}@TiO_2$

В исследовании показано сохранение фотокаталитических свойств в течение 5 циклов облучения белым и УФ светом. Также на основании нескольких методов сделано предположение о реализации S-схемы взаимодействия двух полупроводников с образованием высокоактивных радикалов OH^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet-}$. По данным масс-спектрометрии были предложены схемы распада БФС и подтверждена минерализация красителя вплоть до простых органических и неорганических молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-73-10174) и стипендии Президента РФ СП-3498.2021.4

Гибридные материалы на основе красного фосфора и однослойных углеродных нанотрубок для анодов литий-ионных аккумуляторов

А. А. Ворфоломеева^а, С. Г. Столярова^а, Л. Г. Булушева^а, А. В. Окотруб^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_025

Элементарный фосфор привлекает внимание в качестве многообещающего анодного материала для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой теоретической емкости 2596 мА·ч/г. Среди всех аллотропов красный фосфор является легко получаемым и коммерчески доступным материалом, обладает высокой химической стабильностью и является наиболее распространенным. Ограничения в применении красного фосфора в ЛИА связаны с его низкой электропроводностью и сильным объемным расширением при циклировании, что приводит к быстрой потере емкости, низкой кулоновской эффективности и разрушению электрода. Для решения этих проблем используется углеродная матрица, которая позволяет защитить и/или стабилизировать фосфор при работе ЛИА. Внутренние полости однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) могут служить контейнером для предотвращения контакта фосфора с молекулами окружающей среды, быстрой деградации материала и снижения скорости разрушения фосфора при циклировании.

В нашей работе для синтеза гибридных материалов мы использовали технологию испарения-конденсации. Для этого в одну часть Н-образной ампулы помещали предварительно открытые ОУНТ, а в другую – красный фосфор. Ампулы откачивали, запаивали и нагревали в муфельной печи до 800 °С в течение 48 ч для получения образца Р@ОУНТ/Р. Поскольку в процессе синтеза фосфор как проникает во внутреннюю полость ОУНТ, так оседает на поверхности ОУНТ, нами была разработана эффективная методика очистки от поверхностного фосфора в растворе гидроксида натрия (полученный образец обозначен Р@ОУНТ). Исследование материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что очистка в NaOH снижает содержание фосфора в образце с ~16 ат% до ~8 ат%.

Фосфор на поверхности значительно отличается от фосфора внутри, что может привести к существенному влиянию на электрохимические характеристики материала в ЛИА. Для оценки влияния внешнего фосфора использовали ОУНТ с закрытыми концами трубок, на которые фосфор осаждался только снаружи (ОУНТ/Р, содержание фосфора ~17 ат% по данным РФЭС).

Образец без очистки от поверхностного фосфора (Р@ОУНТ/Р), содержащий более 63% окисленного фосфора, продемонстрировал значения емкости 579 и 275 мАч/г при плотностях тока 0.1 и 5 А/г соответственно, что с учетом вклада в емкость фосфора дает значения 900 и 486 мАч/г. Для образца после очистки в NaOH (Р@ОУНТ), в котором преобладающей формой был элементный фосфор (более 75% от общего содержания фосфора), значения емкости составили 609 и 328 мАч/г при плотностях тока 0.1 и 5 А/г. Однако по емкостному вкладу фосфора они дали 1545 и 1006 мАч/г соответственно. Гибридный материал ОУНТ/Р показал самые низкие значения удельной емкости при всех приложенных плотностях тока (< 250 мАч/г), что связано с преобладанием окисленного фосфора и «незащищенным» фосфором на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-13-00219).

Синтез, структура и свойства новых тетраядерных селеноиодидов ванадия с ядром $\{V_4OSe_8I_6\}$

Р. Р. Галиев^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_026

Халькогалогенидами переходных металлов называют соединения состава $M_xQ_yHal_z$ (M = переходный металл, Q = O, S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I). Этот класс соединений характеризуется многообразием структур и свойств из-за большого числа возможных сочетаний элементов в составе, типов координационного массива и нуклеарностей. Халькогалогениды металлов пятой группы ранее изучались в основном для M = Ta, Nb и в течение долгого времени единственным детально описанным халькогалогенидом ванадия был комплекс $V_4S_9Br_4$ [1], чьи необычные магнитные и термические свойства стали объектом изучения.

Слабая изученность халькогалогенидов ванадия привлекла нас, и мы начали поиск в системах V-Q-Hal. Результатом нашей работы стало получение первого O-центрированного селеноиодида ванадия с формулой $V_4OSe_8I_6 \cdot I_2$ [2]. В структуре тетраядерного комплекса $V_4OSe_8I_6$ располагается ядро V_4O , где атомы ванадия располагаются по вершинам искажённого тетраэдра вокруг кислорода и между собой соединяются мостиковыми μ_2 -(Se₂) и μ_2 -I группами, оставшиеся координационные места заполняются терминальными I. В ходе дальнейших исследований была получена серия новых комплексов различной размерности, содержащих аналогичный тетраядерный фрагмент: 0D – $V_4OSe_8I_6 \cdot I_2$ (β), $V_4OSe_8I_6 \cdot C_5N_2H_8$, 1D – $V_4OSe_8I_5$, 2D – $V_4OSe_6I_3$ и соединение, совмещающее два структурных фрагмента с гибридной структурой – $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$.

В ходе работы были оптимизированы синтезы некоторых из представленных соединений, изучены кристаллические структуры и физико-химические свойства. Квантовые расчёты методом DFT для молекулярного комплекса показали отсутствие связей V-V в тетраядерном фрагменте, а магнитные измерения подтвердили парамагнитную природу некоторых из соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00274). Автор благодарит научного руководителя к.х.н. С. Б. Артёмкину.

- [1] Y. V. Mironov, S. S. Yarovoi, D. Y. Naumov, S. G. Kozlova, V. N. Ikorsky, R. K. Kremer, A. Simon, V. E. Fedorov, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 23804.
[2] S. B. Artemkina, R. R. Galiev, P. A. Poltarak, V. Y. Komarov, Y. M. Gayfulin, A. N. Lavrov, V. E. Fedorov, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 17627.

Получение высокодисперсных алюминатов кальция со стехиометрией майенита аэрогельным методом

Ю. Ю. Герус^{a,б}, А. Ф. Бедило^a, Е. В. Ильина^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

yurygerus@yandex.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_027

Необычные электрофизические и химические свойства майенита ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ или C12A7) были впервые описаны в работах группы Хосоно [1]. В состав майенита входит положительно заряженный каркас состава $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и варьруемая анионная подрешётка, состав которой можно выразить записью 4X^- . Наибольший интерес с точки зрения катализа представляют материалы, в состав подрешетки которых входят анионы H^- , O^- , O_2^- , а также электрон-замещенная форма майенита. Возможность стабилизации химически активных радикальных форм кислорода на решетке майенита представляет значительный интерес с точки зрения использования подобных материалов в качестве катализаторов или носителей при проведении процессов окисления.

Аэрогельный метод синтеза высокодисперсных материалов позволяет в значительной степени сохранить пористую структуру промежуточно получаемого геля за счет удаления растворителей в автоклаве при сверхкритических условиях и получать материалы с высокими удельной поверхностью и пористостью [2]. В настоящей работе в качестве прекурсоров при получении аэрогелей алюминатов кальция использовались метилат кальция и изопропоксид алюминия. Реакционную смесь подвергали гидролизу добавлением варьруемого количества воды с последующим перемешиванием в течение 16 часов и сушили в автоклаве при температуре $270\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 80 атм.

В зависимости от использованного на стадии гидролиза количества воды, удельная поверхность образцов сразу после сушки в автоклаве варьровалась от 450 до $90\text{ м}^2/\text{г}$. Методом РФА было подтверждено образование окристаллизованной фазы майенита сразу после сушки в автоклаве при использовании на стадии гидролиза пятикратного по сравнению со стехиометрическим количеством избытка воды. Материалы с высокой удельной поверхностью (до $280\text{ м}^2/\text{г}$) были получены после прокаливания образцов аэрогелей при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке воздуха.

Методом ЭПР с использованием спиновых зондов было показано наличие на поверхности образцов алюминатов кальция, прокаленных при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$, существенных концентраций активных радикальных форм кислорода, а также умеренно сильных электроноакцепторных центров, способных ионизировать фенотиазин.

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

[1] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **2002**, 419, 462.

[2] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4243.

Влияние дихромовой кислоты на электрохимические свойства углеродных наноматериалов

В. В. Головахин^а, О. Н. Новгородцева^{а,б}, А. Г. Баннов^а

^аНГТУ, просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск 630073

^бИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630090
golovaxin-valera@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_028

Функционализация углеродных наноматериалов ведет к образованию различного рода функциональных групп, которые можно использовать в различных областях: суперконденсаторы, газовые сенсоры, биосенсоры, мембраны и т.п. Влияние природы окислителя по-разному сказывается на функционализации углеродных наноматериалов.

Нами было изучено влияние обработки многостенных углеродных нанотрубок в растворе дихромовой кислоты, полученной растворением хромового ангидрида (CrO_3). Концентрация составила 3 М в пересчете на CrO_3 . Были получены данные удельной емкости многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от времени функционализации. Для многостенных углеродных нанотрубок марки МУНТ-1020 и МУНТ-4060 влияние времени сказывается одинаково. Несмотря на то, что МУНТ-1020 были очищены от катализатора, а МУНТ-4060 нет. При обработке в течение 2-х часов достигается наибольшая удельная емкость. На рисунке представлены графические зависимости удельной емкости от времени обработки (рис. 1).

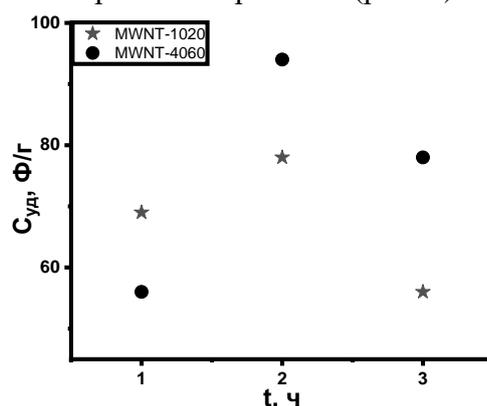


Рис.1. График зависимости удельной емкости от времени обработки

Отмечается, что для очищенных от катализатора МУНТ-1020 обработка в 3М растворе дихромовой кислоты приводит к увеличению емкости до 78 Ф/г (2 мВ/с). Для МУНТ-4060 – 95(2 мВ/с) Ф/г. Дальнейшая обработка приводит к деградации структуры углеродных нанотрубок, из чего следует уменьшение емкости. Данные удельной емкости получены с помощью циклической-вольтамперометрии с использованием 3,5М серной кислоты в качестве среды. Для исходных образцов удельная емкость не превышает 0,2 Ф/г (2 мВ/с).

Ранее было отмечено, что на изменение свойств влияет образование функциональных групп. Для образцов, обработанных в течение 2 ч, количество кислорода на поверхности углеродного наноматериала достигает 3,6 ат. % для МУНТ- 1020 и 2,3% для МУНТ-4060. Отмечается наличие хрома в количестве не более 0,2 ат. %, что также может сказаться на изменении удельной емкости.

Обработка в дихромовой кислоте положительно сказывается на функционализации многостенных углеродных нанотрубок, что в свою очередь улучшает электрохимические свойства материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Функционализация многослойных углеродных нанотрубок как способ управления электрокаталитической активностью нанесенных оксидных FeCo наночастиц

Г. В. Голубцов^{a,b}, М. А. Казакова^a, А. Г. Селютин^a, А. В. Ищенко^a, Р. И. Квон^a,
Б. А. Колесов^b, D. M. Morales^c, W. Schuhmann^c

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

^cRuhr University Bochum, Universitätsstr. 150, 44780 Bochum, Germany
ggv@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_029

В последние годы разработка возобновляемых экологически чистых источников энергии является одной из ключевых научно-технических задач в мире. Использование водородных источников энергии, таких как обратимые топливные элементы и металл-воздушные батареи, позволит значительно сократить потребление природных ресурсов в энергетической отрасли. Основная проблема в производстве этих устройств заключается в изготовлении бифункциональных кислородных электродов с высокой производительностью реакции выделения кислорода (РОВ) и восстановления кислорода (РВК), которые являются кинетически медленными и приводят к образованию промежуточных продуктов. Большинство известных на сегодняшний день бифункциональных каталитических систем обладают большим перенапряжением между РОВ и РВК, а также низкой стабильностью или высокой стоимостью.

В данной работе была предложена эффективная стратегия улучшения бифункциональной активности нанесенных FeCoO_x наночастиц в РВК/РОВ через оптимизацию функционального состава и структурных характеристик носителя на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [1]. Предложенная стратегия основана на легировании МУНТ азотом в ходе их синтеза в присутствии различных концентраций аммиака в реакционной среде и их последующей окислительной обработкой в азотной кислоте. Контроль характеристик МУНТ в зависимости от типа функциональной обработки осуществляли методами физической адсорбции азота, ПЭМ, СКР, РФА и РФЭС. Установлено, что увеличение концентрации NH₃ в реакционной смеси с 2 до 8 об. % приводит к росту содержания азота в N-МУНТ с 0.2 до 1 ат.%, а также появлению структурных дефектов и как следствие к более низкому перенапряжению в РВК/РОВ. Окислительная обработка приводит к изменению состава функциональных групп, а также позволяет дополнительно управлять текстурными характеристиками и дефектностью N-МУНТ, что способствует улучшению дисперсности FeCoO_x наночастиц за счет гидрофильных свойств поверхности N-МУНТ-Ох. Выявлено, что FeCoO_x/N(6%)-МУНТ-Ох образец продемонстрировал более избирательное восстановление кислорода до OH⁻ через 4-х электронный путь по сравнению с N-МУНТ-Ох. Кроме того, FeCoO_x/N(6%)-МУНТ-Ох показал лучшую стабильность во время РВК (-1 мА см⁻²) и РОВ (+10 мА см⁻²) по сравнению с FeCoO_x/MWCNT-Ох, а также наибольшую бифункциональную РВК/РОВ активность среди всех исследованных образцов (ΔE = 0.78 В), сопоставимую с высокоактивными бифункциональными электрокатализаторами, описанными в литературе.

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

[1] M. A. Kazakova, A. Koul, G. V. Golubtsov, A. G. Selyutin, A. V. Ishchenko, R. I. Kvon, B. A. Kolesov, W. Schuhmann, D. M. Morales, *ChemElectroChem*, **2021**, 8(15), 2803.

Термическое поведение комплексных солей Co(III)-Fe(III), нанесенных на Al(OH)₃

А. Н. Гостева^а, Ю. П. Семушина^а, Н. С. Цветов^а

^аИХТРЭМС КНЦ РАН, ул. Академгородок 26а, Апатиты 184209
angosteva@list.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_030

Известно, что природа координированных лигандов оказывает большое влияние на термическую устойчивость двойных комплексных соединений (ДКС) и каталитическую активность продуктов их термодеструкции [1]. На практике, как правило, ДКС наносят на носитель, природа которого оказывает существенное влияние на термическую устойчивость и каталитическую активность.

Цель данной работы – показать влияние носителя на физико-химические свойства каталитических композиций ДКС+Al(OH)₃. Для получения каталитических композиций использованы ДКС [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] (**I**), [Co(en)₃][Fe(CN)₆] (**II**), [Co(NH₃)₆][Fe(C₂O₄)₃] (**III**), [Co(en)₃][Fe(C₂O₄)₃] (**IV**) и свежесажженный гидроксид алюминия, смешанные в соотношении 1:6. Проведен динамический и статический термический анализ композиций в токе аргона. Для продуктов термодеструкции проведены элементный, рентгенофазовый и ИК-спектрометрический анализы, определены величины удельной поверхности и пористая структура.

Композиции устойчивы при нагревании до ~80 °С, затем наблюдается 3-4 ступени потери массы. При сравнении термической устойчивости в токе аргона ДКС без носителя и композиций с носителем видно, что появление носителя приводит к снижению термической устойчивости на 25 °С (ДКС **III**) - 250 °С (ДКС **II**) и к росту величины удельной поверхности от 100 м²/г – без носителя до 200-250 (ДКС **I**, **III**, **IV**) и до 400 м²/г (ДКС **II**). По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты деструкции композиций **I**, **II**, **IV** состоят из смеси CoFe и AlCo₂Fe, для композиции **III** – CoFe₂O₄, Co₃O₄, CoO (оксид алюминия, вероятно, в аморфной фазе).

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР № FMEZ-2022-0017 и Совета по грантам Президента РФ в рамках научного проекта МК-5323.2021.1.3.

[1] E. Filatov, Yu. Semushina, A. Gosteva, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2018**, 134, 355.

In silico скрининг металл-органических каркасных структур для адсорбционного и мембранного разделения смесей гелия и азота

И. В. Гренев^a

^aНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090
greneviv@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_031

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективным классом кристаллических пористых материалов для применения в технологиях адсорбционного и мембранного разделения газов. В литературе представлено большое количество сообщений об успешном синтезе МОКП, однако только для малой части полученных структур проведены экспериментальные исследования адсорбции и диффузии простых газов. При отсутствии возможности экспериментального измерения селективности, адсорбционной емкости и проницаемости, моделирование адсорбционных и диффузионных свойств позволяет оценивать пригодность конкретных структур МОКП для разделения целевых газовых смесей. В данной работе проведен in silico скрининг более 5000 структур МОКП для поиска наиболее перспективных структур для мембранного и адсорбционного разделения газовой смеси N₂/He.

Для проведения in silico скрининга МОКП использовались методы Монте-Карло и равновесной молекулярной динамики, а в качестве первоначальной базы структур была использована база данных CoRE MOF 2019. В работе рассмотрен ряд моделей процессов газоразделения He и N₂, включающий модели вакуумной и напорной короткоциклового безнагревной адсорбции (КЦА), а также модель мембранного разделения. В результате скрининга определен диапазон структурных параметров МОКП, соответствующий наиболее эффективным адсорбентам для разделения газовой смеси N₂/He. Полученные результаты для наиболее перспективных МОКП сопоставлены с метриками для цеолитных материалов, а в случае с мембранным разделением, результаты также сопоставлены с “верхней границей” для полимерных мембран. Полученные результаты могут служить базисом для дальнейшего поиска и синтеза перспективных материалов для задачи селективного разделения гелия и азота.

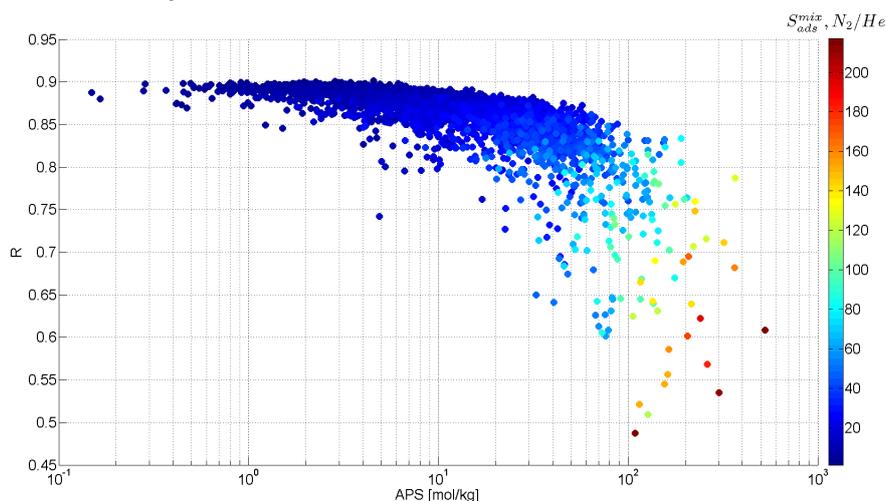


Рис. 1. Взаимосвязь метрики эффективности адсорбента (APS), коэффициента регенерации адсорбента (R) и адсорбционной селективности (S_{ads}) для 5156 структур МОКП в модели разделения смеси N₂/He методом напорной КЦА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60087.

Ковалентная модификация {Mo₁₃₂} для создания нановезикул и проведения клик-реакций

К. В. Гржегоржевский^а, А. Д. Деникаев^а, Е. В. Скорб^б, А. Г. Быков^в, Ю. В. Кузнецова^г,
А. Ю. Жилияков^а

^аУрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002

^бИТМО, пр. Кронверкский 49/А, Санкт-Петербург 197101

^вСПбГУ, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург 199034

^гИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург 620990

kirillvalentinovich@urfu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_032

В рамках разработанной нами стратегии по ковалентной модификации поверхности Кеплерата {Mo₁₃₂} молекулами аминопропилтриметоксисилана (АПТМС)[1], на этапе постфункционализации через NHS-эфир стеариновой кислоты были синтезированы ПОМ с привитыми углеводородными хвостами (C18). На основе данных конъюгатов по оригинальной методике были получены наноразмерные (100 нм) везикулы, в которые были инкапсулированы молекулы эриохрома черного Т (ЕСВ) из смеси вода-ацетонитрил (50:50). Проведенные исследования зависимости размера везикул и электрокинетического потенциала от концентрации ЕСВ показали, что молекулы красителя входят в состав мембраны везикулы, приводя к ее стабилизации. Сами везикулы аттестованы методами ПЭМ, КР-спектроскопии, ДРС, флуоресцентной микроскопии. Введение в раствор везикул в ацетатном буфере (рН=4.88) ионов Ca²⁺ привело к гелеобразованию в определенном концентрационном диапазоне. Подобные гели могут найти применение для рН-зависимого высвобождения молекул, инкапсулированных в везикулы, в частности, в условиях *in vivo*.

Попытка использования указанной стратегии для модификации ПОМ винильными группами через винилтриметоксисилан (ВТМС) в метаноле привела к очень низкому выходу реакции (эффективность модификации ~10%). Для повышения степени модификации нами были использованы катализаторы – первичный амин (н-бутиламин) и третичный амин (DABCO). По предварительным данным, введение н-бутиламина привело к многократному повышению степени модификации ПОМ молекулами ВТМС. Полученный продукт может быть использован для последующей функционализации молекулами тиолов через тиол-еновую реакцию.

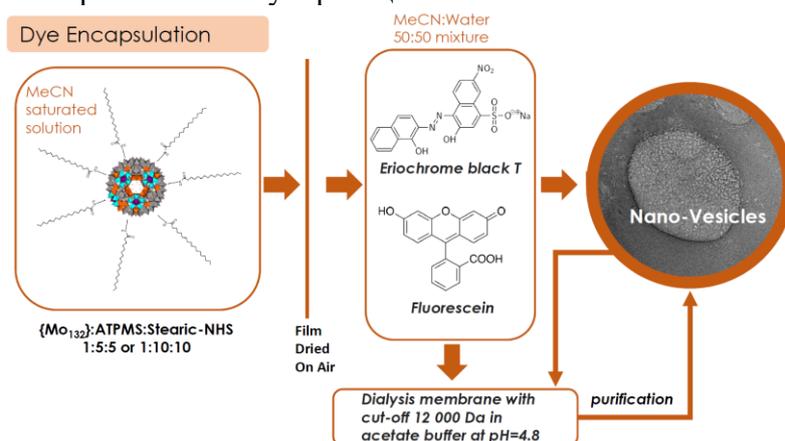


Рис. 1. Иллюстрация подхода к инкапсулированию красителей в везикулы на основе ПОМ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-00311.

[1] K. V. Grzhegorzhevskii, A. D. Denikaev, M. V. Morozova, et al., *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9, 1541.

Механические и нейтронно-физические свойства композиционной керамики на основе карбида бора

Т. С. Гудыма^а, Ю. Л. Крутский^а, А. О. Семенов^б

^аНГТУ, пр. К. Маркса 20, Новосибирск 630073

^бТПУ, ул. Ленина 30, Томск 634050

gudymatan@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_033

Карбид бора В₄С является перспективным материалом для изготовления керамики благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости. Керамика на его основе нашла применение в производстве легкой брони [1]. Также за счет большого сечения поглощения нейтронов, такая керамика перспективна для применения в области атомной энергетики [2]. Ограничением в производстве и применении керамики В₄С является плохая спекаемость шихты и невысокие значения трещиностойкости материала. Одним из способов улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкости В₄С является применение модифицирующих добавок ZrB₂ и TiB₂.

В настоящей работе композиционные материалы В₄С–ZrB₂ и В₄С–TiB₂ были получены карбидоборным методом. В качестве реагентов были использованы высокодисперсный карбид бора, диоксиды циркония и титана, а также нановолокнистый углерод. Спекание композиционных материалов проводили на установке горячего прессования при давлении 25 МПа и температуре около 2100 °С. Содержание модифицирующих добавок в исследуемых образцах составило 10-30 мол. %.

Наибольшее значение относительной плотности (~99 %) было достигнуто для образцов керамики, содержащих 30 мол. % диборидов. Также для этих составов было характерно наибольшее значение трещиностойкости (более 4 МПа·м^{0,5}). В полученной керамике наблюдалось отклонение трещин вблизи фазы диборидов переходных металлов (рис.1).

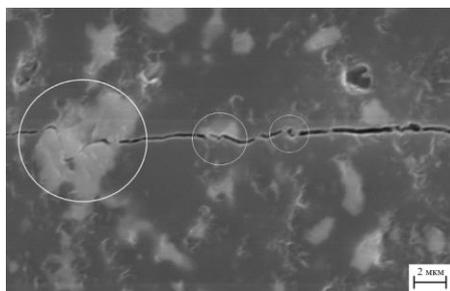


Рис. 1. Отклонение трещины на зёрнах и агломератах диборидов

По данным анализа сечения поглощения нейтронов керамики установлено, что оптимальная толщина материала-поглотителя, изготовленного из чистого карбида бора, составила 1,5 см. Для образцов, содержащих 30 мол. % TiB₂ и ZrB₂, это значение составило 1,1 и 1,2 см, соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

[1] С. Wu, Y. K. Li, C. L. Wan, *Rare Met.*, **2020**, 39, 529.

[2] I. J. Shon, *Ceram. Int.*, **2016**, 42(16), 19406.

[3] Н. R. Baharvandi, A. M. Hadian, A. Alizadeh, *Appl. Compos. Mater.*, **2006**, 13, 1918.

[4] R. He, L. Jing, Z. Qu, Z. Zhou, S. Ai, W. Kai., *Mater. Des.*, **2015**, 71, 56.

Люминесцентное детектирование с помощью динамического МОКП и структурная характеристика аддуктов

П. А. Демаков^а, Д. Н. Дыбцев^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_034

Динамические МОКП, способные претерпевать обратимые структурные переходы при гостевом обмене или физико-химических воздействиях, представляют особый интерес как основа функциональных материалов нового поколения. «Подстройка» координационной решетки под размер и химическую природу адсорбата создает возможность для значительного изменения свойств каркаса-хозяина в аддукте, по сравнению с исходным сорбентом [1–3]. В частности, аналитические сигналы, такие как магнитные и люминесцентные, могут быть модулированы структурной динамикой каркаса-хозяина.

С другой стороны, структурная динамика координационных полимеров является фактором, осложняющим как их синтез, так и их характеристику, а также она может оказывать влияние на процессы с участием гостевых молекул, инкорпорированных в подвижную координационную решетку, в том числе на направление и стереохимию химических реакций. Структурная характеристика аддуктов дышащих МОКП с различными гостями является актуальной непростой задачей.

В работе проведено исследование люминесцентного отклика дышащего металл-органического каркаса $[\text{Eu}_2(\text{DMF})_4(\text{ttdc})_3]$ ($\text{DMF} = \text{N,N}$ -диметилформамид, $\text{ttdc}^{2-} = \text{транс-тиенотиофендикарбоксилат}$) на включение различных гостевых молекул, а также установлены кристаллические структуры этих аддуктов методом РСА монокристаллов. Замещение DMF на диметилсульфоксид приводит к повышению квантового выхода люминесценции, в то время как включение фенилэтанола или коричневого альдегида приводит к значительному снижению квантового выхода красной эмиссии Eu^{3+} , что может быть использовано для обнаружения данных субстратов в растворах. Успешно проведены реакции фотоиндуцируемого [2+2]-циклоприсоединения в порах $[\text{Eu}_2(\text{DMF})_4(\text{ttdc})_3]$ на примере фотодимеризации 2-циклопентенона и изомеризации норборнадиена, установлены кристаллические структуры продуктов. Выявлен люминесцентный отклик металл-органического каркаса-хозяина на фотодимеризацию гостевых молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 18-13-00203.

[1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.

[2] C. R. Murdock, B. C. Hughes, Z. Lu, D. M. Jenkins, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 258, 119.

[3] N. Aljammal, C. Jabbour, Z. Lu, S. Chaemchuen, T. Juzsakova, F. Verpoort, *Catalysts*, **2019**, 9, 1.

[4] P. A. Demakov, A. A. Ryadun, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *J. Struct. Chem.*, **2020**, 61, 1965.

Гетеро-*d/f*-металлические полифосфидные комплексы лантаноидов: разработка и развитие синтетических подходов

А. Г. Дёмкин^а, М. Ю. Афонин^а, Т. С. Сухих^а, С. Н. Конченко^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_035

Основным методом получения гетеро-*d/f*-металлических полифосфидных комплексов лантаноидов является восстановление полифосфидных комплексов *d*-металлов комплексами двухвалентных лантаноидов. В работах [1,2] было показано, что взаимодействие пентаметилпентафосфаферроцена с циклопентадиенильными комплексами Ln^{2+} приводит к образованию гетерометаллических полифосфидных комплексов различной нуклеарности (рис. 1).

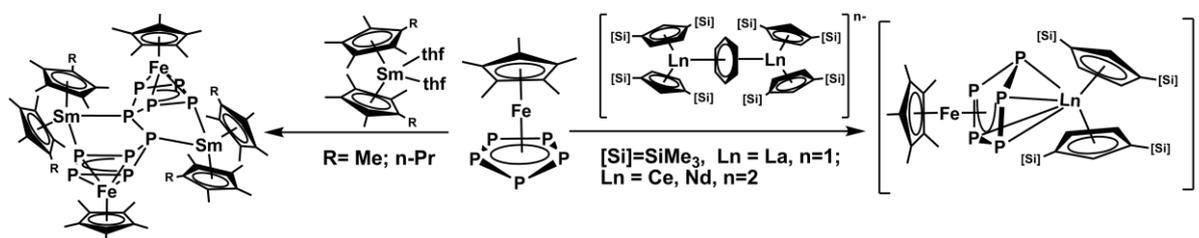


Рис. 1. Методы синтеза гетеро-*d/f*-металлических полифосфидных комплексов лантаноидов

Однако разнообразие лантаноидов, вовлеченных в подобные гетерометаллические системы, ограничено возможностью получения и устойчивостью исходных Ln^{2+} -комплексов. В данной работе в качестве развития приведенного подхода предлагается использование циклопентадиенильных комплексов двухвалентных тулия и диспрозия. В качестве альтернативы ему предлагаются два подхода с использованием комплексов $\text{Ln}(\text{III})$. Первый заключается в использовании в качестве восстановителя комплексов $\text{Ln}(\text{III})$, содержащих редокс-активный лиганд в восстановленной форме. Второй основан на применении комбинации комплекса $\text{Ln}(\text{III})$ со слабокоординированным лигандом и стороннего восстановителя KC_8 . В докладе обсуждаются особенности изученной химии и строение полученных гетеро-*d/f*-металлических комплексов.

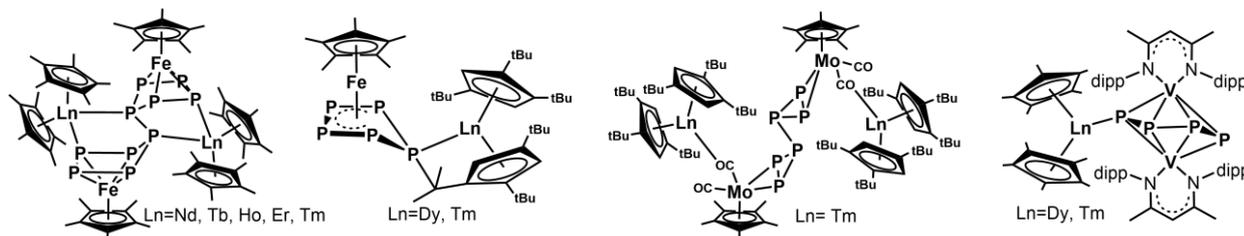


Рис. 2. Строение полученных гетеро-*d/f*-металлических полифосфидных комплексов

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-00183) и РФФИ (проект 19-03-00568).

[1] T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2183.

[2] N. Reinfandt, N. Michenfelder, C. Schoo, R. Yadav, S. Reichl, S. N. Konchenko, A. N. Unterreiner, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. – A Eur. J.*, **2021**, 27, 7862.

Металл-органический каркас на основе тиофенсодержащего лиганда: синтез, структура и сорбционные свойства

В. А. Дубских^а, А. А. Лысова^а, Д. Н. Дыбцев^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_036

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются относительно новым и быстро развивающимся в последние десятилетия классом соединений. Использование в качестве линкеров карбоксилатных лигандов с гетероциклическими фрагментами, в частности с тиофеновыми, приводит к улучшению сорбционных характеристик МОКП за счет дополнительных индукционных диполь-дипольных взаимодействий между молекулами субстрата и легко поляризуемым атомом серы. С другой стороны, богатые электронами тиофеновые фрагменты могут быть каналами для обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [1].

В настоящей работе был синтезирован трёхмерный координационный полимер $[Zn_2(ttdc)_2(bpy)]$ (H_2ttdc – тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновая кислота, bpy – 4,4'-бипиридил). Структура соединения установлена с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. МОКП охарактеризован рядом физико-химических методов, подтверждающих его фазовую и химическую чистоту.

В основе данного каркаса находится известный двухъядерный вторичный строительный блок типа «китайский фонарик» $\{Zn_2(RCOO)_4\}$. Эти фрагменты соединяются друг с другом через мостиковые органические лиганды, что приводит к образованию трехмерного пористого каркаса. В связи с значительной длиной лигандов структура является дважды взаимопроросшим рис. 1), но несмотря на это в каркасе имеется свободный объем, занятый гостевыми молекулами. Были проведены сорбционные измерения изотерм адсорбции N_2 , CO_2 и CH_4 при различных температурах. Рассчитана селективность адсорбции для бинарных газовых смесей по модели IAST.

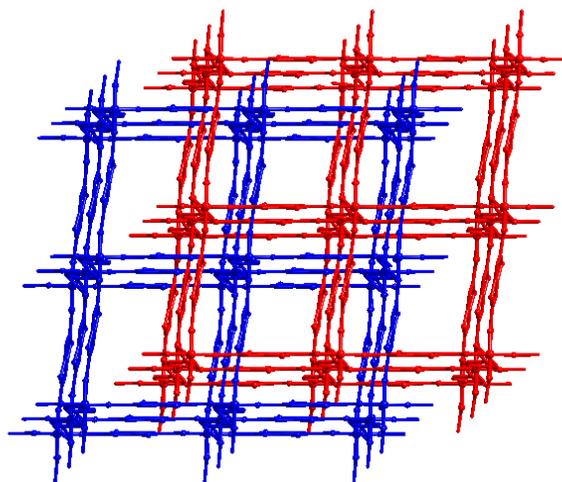


Рис. 1. Фрагмент каркаса $[Zn_2(ttdc)_2(bpy)]$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-13-00203, <https://rscf.ru/project/18-13-00203/>).

[1] V. A. Dubskikh, A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, A. N. Lavrov, K. A. Kovalenko, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin. *Molecules*, **2021**, 26, 1269.

Октаэдрические бромидные кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение свойств

Д. В. Евтушок^а, А. А. Уланчиков^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_037

Галогенидные октаэдрические кластерные комплексы $[M_6X_8Y_6]^{n-}$ ($M = Mo, W; X, Y = Cl, Br, I$) используют в качестве активного компонента для создания различных функциональных материалов, такие как: люминесцентные наночастицы для ФДТ [1], тонкие пленки как датчики определения состояния окружающей среды [2], жидкие кристаллы для оптоэлектронных приборов [3] и др. Такое многообразие применений возможно, поскольку кластерные комплексы обладают люминесцентными, рентгеноконтрастными свойствами, способны участвовать в процессах генерации синглетного кислорода.

Среди октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама соединения с ядром $\{W_6Br_8\}^{4+}$ изучены хуже всего. Есть лишь несколько примеров соединений с замещенными внешними лигандами и отсутствуют примеры материалов на их основе. Это связано в том числе с более трудоемкими и дорогими методами получения исходных соединений в сравнении с молибденовыми аналогами.

В докладе представлен новый метод синтеза октаэдрического кластерного комплекса $(TBA)_2W_6Br_{14}$ в граммовых количествах. Это соединение было использовано нами в качестве исходного для синтеза кластерных комплексов с замещенными внешними лигандами и получения окисленных 23-элементных кластерных комплексов.

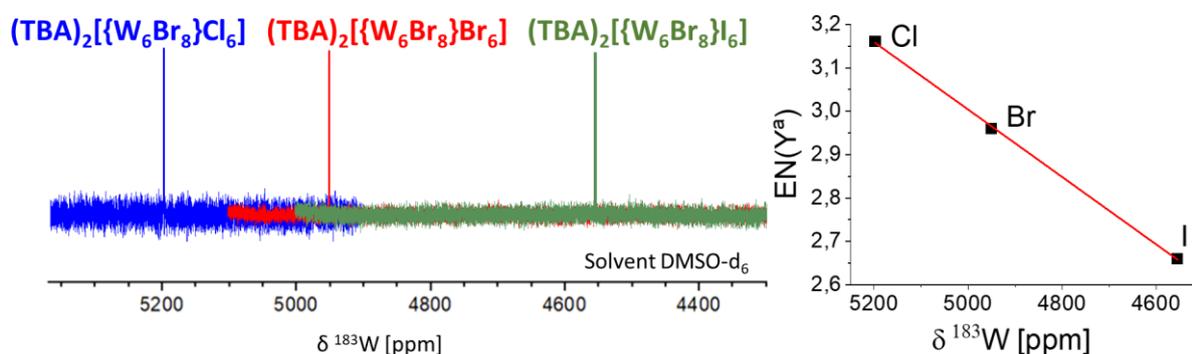


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{183}W для $(TBA)_2\{W_6Br_8\}X_6$ ($X = Cl, Br, I$) в ДМСО- d_6 (слева), зависимость $\delta(^{183}W)$ от электроотрицательности внешнего лиганда $EN(Y^a)$ (справа)

Для серии соединений $(TBA)_2W_6Br_8Y_6$ ($Y = Cl, Br, I$) изучены оптические свойства и влияние внешних лигандов на смещения хим. сдвига в ^{183}W ЯМР спектрах в ДМСО- d_6 . Получены спектры ЭПР и измерена магнитная восприимчивость для окисленных комплексов $(TBA)W_6Br_8Y_6$ ($Y = Cl, Br$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-73-10174.

- [1] T. Aubert, F. Cabello-Hurtado, M.-A. Esnault, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(39), 20154.
- [2] K. Harada, T. K. N. Nguyen, F. Grasset, et al. *NPG Asia Mater.*, **2022**, 14(1), 1.
- [3] M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S. Manna, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(20), 5152.

Синтез смешанного нестехиометрического гидроксида родия и стронция

А. А. Еремеева^{а,б}, С. Н. Бердюгин^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.eremeeva@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_038

Смешанные оксиды родия и щелочноземельных металлов представляют интерес, как вещества, потенциально содержащие парамагнитные центры Rh(IV). Традиционным методом синтеза этих соединений является спекание родия или оксида родия (III) с источниками щелочноземельных металлов (оксидами, пероксидами или карбонатами) при температуре более 1000°C [1,2]. Основными недостатками такого способа синтеза является высокая температура и длительное время, необходимые для протекания твердофазной реакции.

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

Чтобы не допустить появления ЩМ в осадке, была разработана методика, в которой использовались вещества, не содержащие их: $(2\text{-PicH})_3[\text{RhCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, в качестве источника родия, и ТМАОН в качестве альтернативного основания. В результате обмена лигандов в растворе генерируется $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, который затем осаждается добавлением нитрата щелочноземельного металла.

Эксперименты, проводимые со стронциевыми солями показали, что при добавлении $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в соотношении Sr:Rh = 1:1 происходит образование осадка, однако часть родия и стронция остается в растворе, а соотношение этих элементов в осадке по данным элементного анализа составляет 1,34:1, что значительно меньше, чем в соли $\text{Sr}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$. Таким образом, использование нестехиометрического соотношения Sr:Rh действительно позволяет увеличить содержание родия в осадке, что в дальнейшем позволит синтезировать нестехиометрические оксиды родия и стронция путем термоллиза при значительно более низких (500-700°C) температурах.

Б.С.Н. благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за предоставление стипендии Президента РФ.

[1] G. B. Wilson-Short et al., *Phys. Rev. B.*, **2007**, 75(3), 035121.

[2] K. Yamaura et al., *Phys. Rev. B.*, **2002**, 66(13), 134431.

Разнолигандные комплексы никеля(II) с 1Н-тетразол-5-уксусной кислотой и 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их производными

Е. А. Ермакова^{a,б}, Ю. А. Голубева^{a,б}, Л. С. Ключова^б

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

^бНИИМББ – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, Новосибирск, 630060
ermakovaea@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_039

Никель, как и многие 3d-металлы, является жизненно необходимым элементом и вовлечен во множество биологических процессов в организме человека. Его роль заключается в структурной организации и функционировании таких компонентов, как ДНК, РНК и белков, а также он участвует в гормональной регуляции. Предполагается, что комплексы никеля должны обладать рядом различных биологических свойств: антибактериальными, противогрибковыми, противовоспалительными, антиоксидантными, противоопухолевыми и другими. Нашей научной группой продолжается проведение исследований по синтезу комплексных соединений никеля(II) с биологически активными лигандами – 1Н-тетразол-5-уксусная кислота (H_2L) и 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen) и его производным – 1,10-фенантролин-5,6-дионом (phendione), которые относятся к классу олигопиридинов (olygo).

Была получена серия комплексов никеля(II) с общей формулой $[Ni(olygo)L] \cdot xH_2O$ ($x = 1,5-3$). Все соединения охарактеризованы набором физико-химических методов (элементный, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия). Для комплекса $[Ni(phen)_2L] \cdot 5H_2O$ установлена структура с помощью рентгеноструктурного анализа

Для исходных лигандов, ацетата никеля(II) и полученных соединений была изучена цитотоксическая активность на клеточной линии HepG-2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы человека) с помощью окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst 33342 и пропидий йодид. Полученные комплексы с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином не продемонстрировали цитотоксической активности, в то время как $[Ni(phendione)L] \cdot 1,5H_2O$ проявил выраженную цитотоксичность ($IC_{50} = 9,3 \pm 0,2$ мкМ).

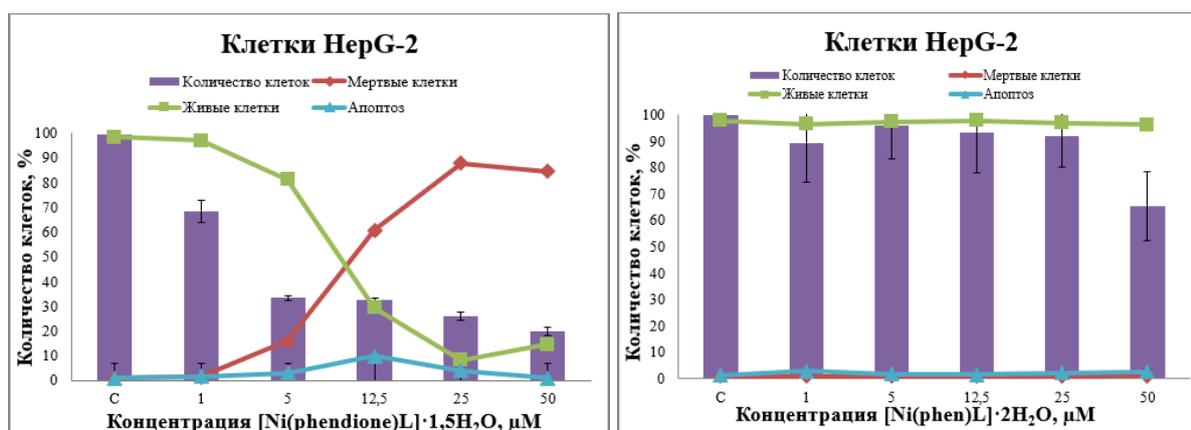


Рис. 1. Цитотоксический эффект комплексов $[Ni(phendione)L] \cdot 1,5H_2O$ (слева) и $[Ni(phen)L] \cdot 2H_2O$ (справа)

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-73-10207). Авторы благодарят научного руководителя к.х.н. Лидер Е.В.

Получение и исследование свойств карбидо-кремниевой керамики, модифицированной иерархическими системами «многослойные углеродные нанотрубки – кремний»

А. В. Заворин^{а,б}, С. И. Мосеенков^а, А. Н. Серкова^а, В. Л. Кузнецов^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

zavorin@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_040

В настоящее время керамические материалы на основе карбидных матриц имеют широкий спектр применения в повседневной жизни, от различных уплотнений и дисков регуляторов в водопроводных кранах и клапанах, до тепло- и бронепластин, которые применяются в аэрокосмической и военной отраслях [1]. Вместе с тем, высокая хрупкость керамики ограничивает её использование во многих приложениях в качестве конструкционного материала. Одним из возможных способов улучшения физико-механических свойств керамических материалов, является добавление армирующих компонентов в керамическую матрицу. Наиболее перспективным направлением является их армирование многослойными углеродными нанотрубками или их продуктами превращения (например: образование армирующих частиц карбида кремния). В силу уникальности свойств углеродных нанотрубок [2], [3], их введение в керамическую матрицу позволит повысить трещиностойчивость, прочность, улучшить трибологические свойства получаемых композитов, а также позволит добиться появления электропроводности таких модифицированных материалов [4]. Как правило, изменение свойств композитов обусловлено межзеренным модифицированием композита. Наиболее важным аспектом при создании композитов с нанотрубками является природа интерфейсов между компонентами керамической матрицы и поверхностью МУНТ, поскольку именно она определяет основные свойства композита (прочностные и электрофизические). В качестве примера может служить синтез высокопрочной керамики на основе карбида бора, где образованные частицы карбида кремния из МУНТ обеспечивают увеличение прочности исходной керамики на изгиб в 1.5 раза до 585 МПа [5].

Целью данной работы была разработка научных основ получения функциональной карбидо-кремниевой керамики, модифицированной иерархическими системами МУНТ-Si, для использования в качестве функциональных материалов.

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

[1] Y. Jing, X. Deng, J. Li, C. Bai, W. Jiang, *Ceram.* **2014**, *40*, 1329.

[2] F. V. Ferreira, W. Franceschi, B. R. C. Menezes, A. F. Biagioni, A. R. Coutinho, L. S. Cividanes, Elsevier, **2019**, 1.

[3] F. Kreupl, A. P. Graham, M. Liebau, G. S. Duesberg, R. Seidel, E. Unger, *IEEE International Electron Devices Meeting*, **2004**, 683.

[4] S. S. Samal, S. Bal, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, **2008**, *4*, 355.

[5] G. R. Karagedov, R. A. Shutilov, B. A. Kolesov, V. L. Kuznetsov, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2021**, *12*, 5782.

Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот: синтез, строение и свойства

А. С. Загузин^{а,б}

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

^бЮУрГУ, пр. Ленина 76, Челябинск 454080

zaguzin@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_041

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) активно изучается около двух последних десятилетий. Благодаря своим уникальным свойствам они рассматриваются в качестве перспективных материалов в хранении и разделении газов, адресной доставки лекарств, различных сенсорных устройствах, катализе, и др. Одной из важнейших задач является поиск новых «строительных блоков» для координационных полимеров, которые будут определять как физико-химические свойства, так и области применения МОКП. Можно предположить, что использование строительных блоков, способных к образованию галогенной связи может быть перспективным подходом к решению ряда задач. Во-первых, это сорбция диiodа, представляющая интерес с точки зрения эффективного удаления радиоактивного ¹³¹I. Во-вторых, это селективная сорбция галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, винилхлорид, полихлорированные бифенилы и др.) являются опасными поллютантами.

В данной работе нами был синтезирован ряд МОКП на основе иодзамещённых дикарбоновых кислот – 2-иодтерефталевой (2-I-bdc), 2,5-дииодтерефталевой (2,5-I₂-bdc) и 5-иодизофталевой (5-I-ipa): [Zn₂(2-I-bdc)₂dabco] (1) (dabco = 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан), [M₂(2-I-bdc)₂bpe] (M = Zn (2), Co (3)) (bpe = 1,2-бис(4-пиридил)этан), [Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] (ThioTerPy = 4`-(тиофен-2-ил)-4,2`:6`,4``-терпиридин) (4), [Zn₂(2,5-I₂-bdc)₂bpe] (5), [Zn₂(2,5-I₂-bdc)₂bpen] (6) (bpen = 1,2-бис(4-пиридил)этилен), [Zn(5-I-ipa)] (7). Данные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Изучена селективность сорбции трехмерных координационных полимеров по отношению к смесям органических соединений и их способность сорбировать диiod (I₂) из газовой фазы[1–3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №21-73-20019). Автор благодарит научного руководителя проф. РАН, д.х.н. С. А. Адонина.

[1] A. S. Zaguzin, G. Mahmoudi, T. S. Sukhikh, I. F. Sakhapov, D. A. Zherebtsov, F. I. Zubkov, K. S. Valchuk, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, S. A. Adonin, *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1255, 132459.

[2] A. S. Zaguzin, T. S. Sukhikh, B. A. Kolesov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, S. A. Adonin, *Polyhedron*, **2022**, 212, 115587.

[3] A. S. Zaguzin, T. S. Sukhikh, I. F. Sakhapov, V. P. Fedin, M. N. Sokolov, S. A. Adonin, *Molecules*, **2022**, 27(4), 1305.

Исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и производных фталоцианина цинка

В. Н. Иванова^а, Т. В. Басова^а

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

vivanova@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_042

Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок (CNT) и полиароматических молекул, таких как производные фталоцианинов металлов (MPc), представляют большой научный интерес в связи с синергетическим сочетанием свойств двух компонентов, что значительно увеличивает технологические возможности их применения. Гибридные материалы на основе CNT и MPc широко используются в качестве активных слоев химических сенсоров. Согласно литературным данным, сенсорный отклик материала зависит не только от центрального атома металла фталоцианина, но и от заместителей во фталоцианиновом кольце [1], [2]. Следовательно, варьируя заместители во фталоцианиновом кольце можно улучшить не только растворимость материала в органических растворителях, но и сенсорные свойства материала.

В настоящей работе гибридные материалы были получены путем нековалентной функционализации SWCNT производными фталоцианина цинка, содержащими от 0 до 4 оксипириновых заместителей. Полученные гибридные материалы охарактеризованы методами КР-спектроскопии, СЭМ и ИСП-АЭС. Исследовалось влияние количества оксипириновых заместителей во фталоцианиновом кольце на адсорбционно-резистивные сенсорные свойства материала на аммиак (1-100 ppm). Показано, что гибридные материалы с фталоцианином цинка(II), содержащим четыре оксипириновых заместителя, проявляют максимальный сенсорный отклик на аммиак с пределом обнаружения 0.3 ppm. Продемонстрировано, что чувствительность гибридных материалов к аммиаку значительно выше, чем к парам CO₂, H₂, H₂S, CH₄, этанола, ацетона и дихлорметана, однако окисляющий газ, такой как NO₂, является мешающим газом для определения аммиака. Дополнительно были исследованы свойства сенсора при различных температурах (25-80 °C) и относительной влажности (0-75%).

Таким образом, было показано влияние природы заместителей во фталоцианиновом кольце на сенсорные свойства гибридного материала.

[1] H. Karakas, V. Ivanova, G. G. Çelik, D. Atilla, A.G. Gürek, D. Klyamer, T. Basova, *Synth. Met.*, **2021**, 281, 116924.

[2] P. Krasnov, V. Ivanova, T. Basova, *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 547, 149172.

Получение новых фотолюминесцентных комплексных соединений лантанидов(III) с дифенилфосфиновой кислотой

Е. А. Иванова^а, К. С. Смирнова^а, И. П. Поздняков^б

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

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

ivanovae@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_043

Комплексы лантанидов(III) известны своими ярко выраженными люминесцентными свойствами, вследствие чего могут использоваться в качестве компонентов излучающего слоя OLED-материалов. Поэтому получение и исследование новых комплексных соединений на основе редкоземельных металлов является актуальным направлением координационной химии.

В данной работе синтезированы новые комплексные соединения лантанидов(III) с дифенилфосфиновой кислотой (**L**) с общей формулой $[LnL_3]$, где $Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+}$. Все соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Методом рентгенофазового анализа определено, что при механохимическом и растворном синтезе образуются изоструктурные соединения.

Исследованы фотолюминесцентные свойства всех соединений – получены данные о квантовых выходах люминесценции и временах жизни возбужденных состояний. В спектре эмиссии лиганда наблюдается однополосная флуоресценция в ультрафиолетовой области с максимумом на 270 нм (рис. 1).

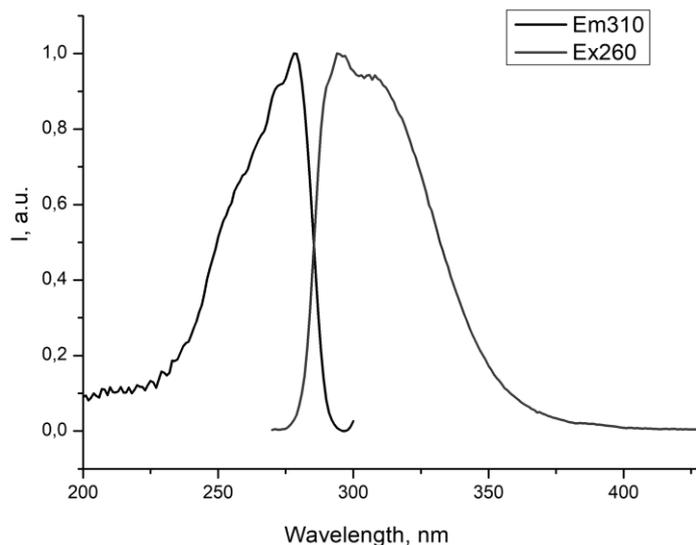


Рис. 1. Спектр возбуждения $\lambda_{em} = 310$ нм и эмиссии $\lambda_{ex} = 260$ нм дифенилфосфиновой кислоты (**L**)

В спектрах изучения комплексов европия(III) и тербия(III) наблюдаются характерные узкие полосы для лантанидов(III). В спектре излучения комплекса самария(III) наблюдается широкая полоса лиганда. При комплексообразовании увеличиваются времена жизни возбужденных состояний и квантовые выходы люминесценции. Квантовый выход в случае комплекса $Eu(III)$ составляет 31%, а для комплекса $Tb(III)$ – 46%.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-73-10207). Авторы благодарят научного руководителя к.х.н. Лидер Е.В.

Галогенидные кластеры молибдена с гетероциклическими лигандами

А. А. Иванов^a, К. С. Козлова^{a,б}, Ю. В. Савина^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ivanov338@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_044

Октаэдрические кластерные соединения переходных металлов (Mo, W, Re и др.) представляют собой перспективный класс соединений, зачастую обладающий широким спектром свойств: рентгеноконтрастность (за счет тяжелых элементов в кластерном ядре), люминесценция по действию УФ-, видимого и рентгеновского излучения, способность к фотосенсибилизации процессов образования активных форм кислорода, обратимые окислительно-восстановительные переходы и др. Галогенидные кластерные комплексы молибдена $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ ($X = Cl, Br, I; L =$ органический или неорганический лиганд) являются одними из детально исследованных кластерных соединений. Несмотря на большое число синтезированных соединений с различными органическими лигандами (в основном с кислотными остатками карбоновых кислот), комплексы с гетероциклическими лигандами в литературе практически не представлены. Структурное разнообразие, возможность химической модификации, а также проявляемые биологические свойства гетероциклических соединений могут значительно расширить свойства и области применения получаемых кластерных комплексов.

В докладе будут представлены последние результаты в области получения новых галогенидных кластерных соединений молибдена с лигандами азольного ряда (пиразол, имидазол и др.). Будет продемонстрировано, что в зависимости от условий ампульного синтеза (температура, время выдержки), исходных соединений и введения новых компонентов (вода, элементарная сера и др.) могут быть получены катионные комплексы $[\{Mo_6I_8\}(pzH)_6]^{4+}$, анионные $[\{Mo_6I_8\}(pz)_6]^{2-}$ и халькогалогенидные кластеры $[\{Mo_6X_6S_2\}(pzH)_6]^2$. Полученные соединения детально охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа.

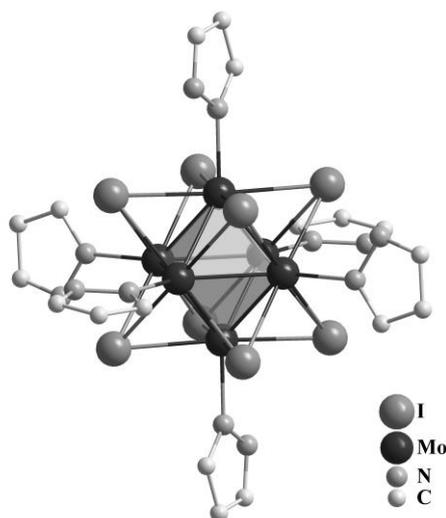


Рис. 1. Структура кластерного аниона $[\{Mo_6I_8\}(pz)_6]^{2-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-87.2022.1.3).

Летучие комплексы Ir(I) с β -дикетонатными производными: синтез, термические свойства, получение покрытий медицинского назначения

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

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

red_garden@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_045

Покрытия на основе иридия находят применение в медицинской области благодаря высокой коррозионной стойкости и биосовместимости. Данная работа направлена на получение Ir покрытий на электродах, использующиеся в кардиостимуляции, и материалах имплантатов. Поскольку медицинские изделия непланарны, а материалы разнообразны, стоит задача осаждать покрытия на широком спектре подложек. Перспективным методом для решения этой задачи является химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD). Главную роль в нем играет соединение-предшественник.

В последнее время возрастает интерес к комплексам Ir(I), как предшественникам, из-за синтетической доступности и термодинамических свойств. Таким образом, данная работа направлена на получение металлических покрытий на электродах кардиостимуляторов и металлических материалах имплантатов с использованием соединений этого класса. Для этой цели изучены комплексы Ir(I) с общей формулой $[Ir(Q)_n(L)]$, где Q = 1,5-циклооктадиен или карбонилы, а L = производные β -дикетоната. Исследовали влияние нейтрального и анионного лигандов на структуру и термические свойства соединений. Изучено 20 комплексов с различным сочетанием терминальных заместителей (алкильные, объемные, фторированные, ароматические, метокси) и донорных групп (O, N-алкил) в анионном лиганде.

Проведено комплексное исследование структуры и термических свойств комплексов как в конденсированной, так и в газовой фазах с помощью РСА, РФА, термогравиметрии, метода потока и *in situ* масс-спектрометрии. На основании полученных данных выбраны наиболее подходящие соединения и оптимальные условия осаждения.

Для получения покрытий фрактальной морфологии на медицинских электродах выбраны два циклооктадиенильных соединения с β -дикетонатным и β -иминокетонатным лигандом. МОСVD эксперименты проводились в окислительной атмосфере при температурах осаждения 200–360°C. Изучалось влияние температуры осаждения и испарителя, а также концентрации газа реагента на характеристики покрытий. Электрохимические свойства полученных плёнок исследованы методом циклической вольтамперометрии. Показано, что ёмкость накопления заряда (CSC) образцов в фосфатном буферном растворе (PBS) составляет 11–78 мКл/см² (100 мВ/с), что сравнимо или превосходит данные для покрытий Ir, полученных методом магнетронного распыления (2–46 мКл/см²).

Для осаждения плёнок на материалы медицинских имплантатов выбрано карбонильное соединение с ацетилацетонатным лигандом. В качестве газа-реагента также применяли кислород. Исследовано влияние температуры осаждения (290–350°C) и количества вводимого кислорода (2–8 л·ч⁻¹) на состав и микроструктуру образцов. Это позволило впервые получить покрытия Ir методом МОСVD на сплавах на основе Ti. Для оценки биосовместимости исследовали цитотоксичность образцов Ir/Ti и Ir/TiNi по отношению к мононуклеарным клеткам периферической крови человека как наиболее чувствительным. Полученные результаты объяснены с привлечением результатов анализа микроструктуры покрытий Ir.

Исследование комплексов и образцов покрытий на Ti носителях выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-15-00222.

Изучение свойств супрамолекулярных соединений лантаноидов с кукурбитурилом

Е. А. Коваленко^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_046

Моноядерные комплексы ряда лантаноидов с СВ[6] получены в виде супрамолекулярных аддуктов с общими формулами: $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)\}_2\text{CB}[6]](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для лантаноидов начала ряда Ln = Pr(1), Nd(2), Sm(3), Eu(4), Gd(5), Tb(6) и $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CB}[6] \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ для лантаноидов конца ряда Ln = Dy(7), Ho(8), Er(9), Yb(10).

По данным РСА, в структурах 1-6 образуются «супрамолекулярные направленные цепочки», построенные за счет водородных связей из катионных комплексов $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)\}_2\text{CB}[6]]^{4+}$, вдоль одной из кристаллографических осей (рис. 1а). В соединениях 7-10 образование направленных цепочек происходит за счет связывания молекул кукурбитурила и кристаллизационной воды через водородные связи. Макроциклы располагаются друг над другом так, что образуется колонна. Аквакатионы лантаноидов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ находятся в пространстве между цепями и не имеют связывания с кукурбитурилом (рис. 1б).

Соединения охарактеризованы набором физико-химических методов: РФА, ИК-спектроскопией, элементным анализом. По данным термогравиметрического анализа соединения 1-10 теряют часть кристаллизационной воды при 100°C, полное разложение происходит при 350°C.

Изучены флуоресцентные свойства супрамолекулярных соединений 1-10. При УФ облучении твердых образцов соединений 1 и 5 не наблюдается свечения. Однако при добавлении в реакцию смесь 1 и 5 нитратов европия и тербия в соотношении $\text{Ln}^1:\text{Ln}^2 = 3:1, 2:1, 1:1$ наблюдается красное и зеленое свечение различной интенсивности, соответственно.

Магнитные свойства соединения 4 показывают идеальное парамагнитное поведение образца.

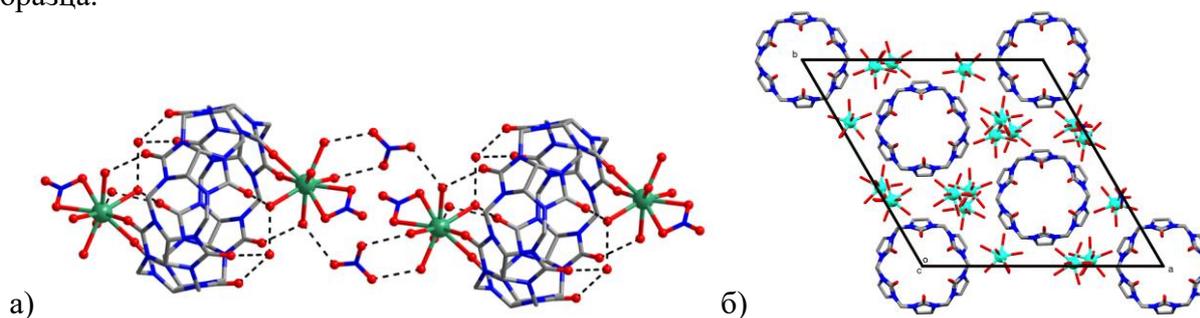


Рис. 1. Строение «направленных цепочек» в структурах (а) 1-6, (б) 7-10

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00176.

Применение солей никеля в каталитическом синтезе ментола из цитраля

Д. А. Корешкова^а, И. Л. Симакова^б

^аНГТУ, пр. К. Маркса 20, Новосибирск 630073

^бИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
24.koreshkova.diana.02@mail.ru, simakova@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_047

Ментол – органическое соединение, которое содержится в мятном эфирном масле ряда растений семейства яснотковые, находит применение в медицине, парфюмерии, фармацевтике и во многих других отраслях. Одним из методов получения ментола является последовательное гидрирование природного цитраля в присутствии бифункционального катализатора, содержащего кислотные центры и гидрирующий металл. Так, Ni катализатор на основе цеолита H-Beta-38, модифицированного глиной, проявляет достаточно высокую активность и селективность в синтезе ментола [1,2]. Целью работы является изучение влияния солей никеля - предшественников активного гидрирующего компонента - на активность в one-pot синтезе ментола из цитраля.

В качестве прекурсоров Ni выбраны кристаллогидраты никеля: ацетат, нитрат, сульфат и хлорид, водными растворами которых пропитывали сухую смесь (H-Beta-38/бентонит=7/3) с последующей сушкой (109°C, 17 час), прокалкой (450°C, 4 час) и восстановлением в водороде (450°C, 6 час). Гидрирование цитраля (Sigma-Aldrich, 95%) в циклогексане (0,086 М) проводили в автоклаве при 70°C, 10 атм H₂. Установлено, что активность Ni катализаторов возрастает в ряду: сульфат < хлорид < ацетат < нитрат (Рис. 1). Катализаторы до и после реакции (из нитрата и сульфата никеля) охарактеризованы физико-химическими методами - низкотемпературной адсорбцией азота, ПЭМВР, РФА и ТПВ. Показано, что применение нитрата никеля обеспечивает формирование высокодисперсных частиц Ni с равномерным корочковым покрытием, обладающих наибольшей активностью и селективностью по ментолу. Низкая активность катализатора из хлорида обусловлена спеканием частиц Ni в ходе их формирования, дезактивация катализатора на основе NiS – блокировкой остаточной серой (EDXA).

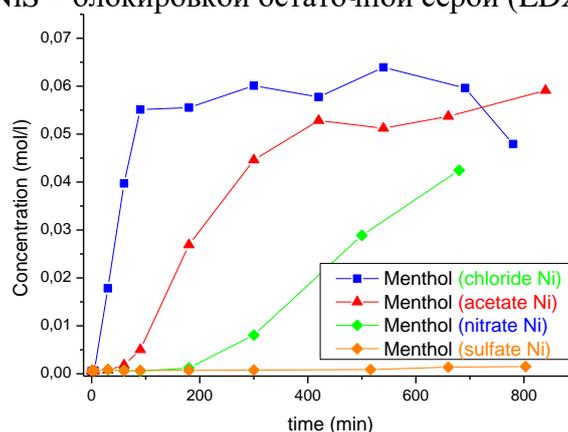


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования изомеров ментола. Условия реакции: 150 мг катализатора, P_{H₂} = 10 атм, T=70°C, C₀ цитраля = 0,086 М в циклогексане, 15 мл

Авторы благодарят к.х.н. Е.Ю. Герасимова за исследование методом ВРПЭМ (ИК СО РАН) и к.х.н. В. Пахарукову за исследование методом РФА (ИК СО РАН), а также д.х.н. Д. Ю. Мурзина (Або Академи, Турку, Финляндия) за помощь в проведении исследований.

[1] A.F. Trasarti, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *J. Catal.*, **2007**, 247, 155.

[2] I. Simakova, P. Mäki-Arvela, M. Martinez-Klimov, et al., *Appl. Catal. Gen.*, **2022**, 636, 118586.

Структурные исследования соединений в системе LiGaSe₂-AgGaSe₂

К. Е. Коржнева^{a,б}, С. И. Лобанов^a, Л. И. Исаенко^{a,б}, С. А. Громилов^в

^aИГМ СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

ksenia_korzheva@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_048

Многокомпонентные халькогенидные нелинейные кристаллы обладают большим структурным разнообразием. Варьирование состава частичным или полным замещением атомов в решетке дает возможность оптимизировать сочетание функциональных свойств. Информация об их структуре обеспечивает эффективный поиск материалов характеризующихся совокупностью свойств, в частности нелинейных параметров, стабильности и области прозрачности. Изменяя состав материалов, мы можем наблюдать эволюцию структуры и создавать соединения с нужными свойствами.

Задачей данной работы было оценить поле стабильности двух структур орторомбической и тетрагональной при замене атомов Ag на Li в решетке AgGaSe₂.

В системе LiGaSe₂-AgGaSe₂ было обнаружено два исходных соединения AgGaSe₂ (Г42d) и LiGaSe₂ (Pna2₁), ряд твердых растворов: в интервале изменения x $0.5 \leq x \leq 0.9$ реализуется тетрагональная структура, переходная фаза (Pna2₁) до 0.98 и орторомбическая $x > 0.98$. Также при $x=0.25, 0.2, 0.135$ была обнаружена другая тетрагональная фаза (Г42d), отличающаяся от AgGaSe₂. У этих соединений наблюдаются другие положения атомов в решетке по сравнению с соединениями AgGaSe₂ и Li _{x} Ag _{$1-x$} GaSe₂ ($0.5 \leq x \leq 0.9$).

Тетрагональная структура Li _{x} Ag _{$1-x$} GaSe₂ ($0.5 \leq x \leq 0.9$) построена из тетраэдров AgSe₄ и GaSe₄ связанных через общие вершины. В работе Н.-М Zhou с соавторами [1] был введен критерий f , отображающий смещение атомов S и искажение тетраэдров относительно идеальной структуры ZnS. Такой же критерий f вводим в своей работе для атомов Se, относительно идеальной структуры ZnSe. Наши исследования показали, что степень искажения в Li _{x} Ag _{$1-x$} GaSe₂ ($0.5 \leq x \leq 0.9$) увеличивается в зависимости от концентрации Li. Увеличение степени искажения является следствием несоответствия размеров и различий в зарядах между атомами Li(Ag) и Ga. Это может приводить к изменению нелинейных свойств соединений.

Орторомбическая фаза, зафиксированная при содержании Li (0.98) является переходной между твердым раствором и чистым LiGaSe₂. Небольшое добавление Ag к LiGaSe₂, сильно искажает LiSe₄ тетраэдр, при этом тетраэдр GaSe₄ практически не меняется. Атом Li(Ag) смещается к линии Se1-Se2 и сильно удаляется от второго Se2 на длину связи 2.9918 Å.

Исследуя зависимость нелинейных коэффициентов и искажения структуры f от содержания Li в кристаллах твердых растворов Li _{x} Ag _{$1-x$} GaSe₂ ($0.5 \leq x \leq 0.9$), было выявлено, что нелинейность хорошо коррелирует со степенью искажения тетраэдров. Максимальное значение коэффициента преобразования лазерного излучения наблюдается при $x=0.8$, что соответствует наибольшему искажению структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-12-00085-П.

[1] Н.-М. Zhou, L. Xiong, L. Chen, L.-М. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 9979.

Изучение природы металл-лигандного взаимодействия дикарбонильных комплексов Rh(I) с хелатообразующими лигандами: β -дикетонатами и иминокетонатами

Е. С. Кормес^а, А. М. Шор^а, А. И. Рубайло^а
^аИХХТ СО РАН, ул. Академгородок 50/24, Красноярск 660036
eskormes@rambler.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_049

Дикарбонильные комплексы родия (I), типа Rh(CO)₂(bident), содержащие различные донорные O,O- и N,O- бидентатные лиганды, являются одними из перспективных соединений для получения новых родиевых катализаторов. Несмотря на широкий интерес к данному типу комплексов, остается открытым вопрос о влиянии лигандного окружения на их каталитические свойства. Данное влияние невозможно оценить без детального изучения электронного строения комплексных соединений.

Целью данной работы является изучение природы металл-лигандного взаимодействия между дикарбонильными комплексами родия (I) и хелатообразующими лигандами ацетилацетонат и иминокетонат методами NBO, QTAIM и ECDA (рис. 1).

Изучение природы металл-лигандного взаимодействия проводилось методами квантовой химии. Все квантово-химические расчеты были выполнены с помощью пакета программ Gaussian. Анализ электронного строения проводился методами NBO, QTAIM и ECDA. Оптимизация изучаемых структур была выполнена методом функционала плотности с функционалом TPSSh.

Всеми методами было показано, что перенос электронной плотности осуществляется непосредственно с лиганда на фрагмент содержащий родий.

Методами NBO и QTAIM удалось установить, что взаимодействие между дикарбонилем родия (I) и лигандом (ацетилацетонатом, иминокетонатом) носит доминирующий ионный характер связывания, однако, присутствует доля ковалентного вклада. Введение атома азота в структуру лиганда усиливает взаимодействие между Rh-N, по сравнению с взаимодействием Rh-O.

В результате фрагментарного анализа было установлено, что в большей степени в образовании связи между фрагментами участвуют р-орбитали кислорода/азота лиганда и р-,d-орбитали родия. Возможность обратного донирования исключается. Так же методом фрагментарного анализа было установлено, что молекулярная орбиталь НОМО-6 является ответственной за перенос электронной плотности (рис. 1).

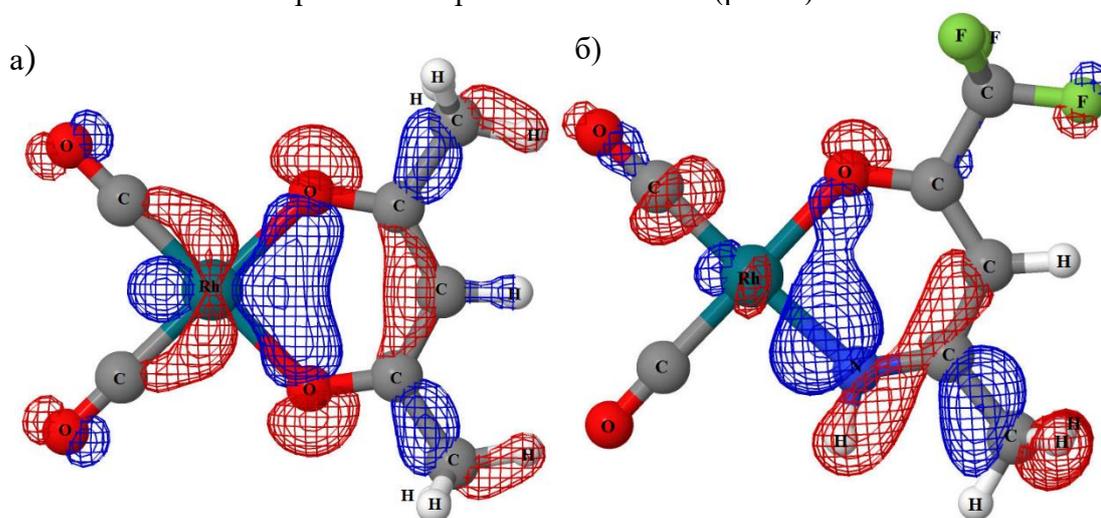


Рис. 1. Орбиталь НОМО-6 комплексов: а) ацетилацетонат-дикарбонил родия (I) и б) 3-фтор-метил-иминокетонат-дикарбонил родия (I)

Новые полииодидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III): синтез и физико-химические свойства

Н. А. Коробейников^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

korobeynikov@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_050

Галогенидные соединения р-элементов представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Структурное разнообразие и полезные физические свойства привлекают внимание ученых со всего мира. Экспериментальные перовскитоподобные фотовольтаические элементы на основе иодида свинца-метиламмония достигли значений КПД, сравнимых с современными солнечными кремниевыми батареями [1,2]. Тем не менее быстрая фотодеградация перовскитных солнечных элементов и высокая токсичность свинца на данный момент ограничивают возможности создания серийных изделий. В связи с этим в качестве альтернативы рассматриваются соединения других р-элементов, например, висмута и сурьмы [3]. Кроме того, ранее было показано, что появление в структуре полигалогенидного фрагмента позволяет значительно понизить ширину запрещенной зоны и изменять размерность анионной подрешетки [4,5]. Именно поэтому получение и исследование новых соединений данного класса актуально.

Данная работа продолжает исследования, направленные на изучение закономерностей формирования полигалогенидных соединений р-элементов. Синтезирован ряд новых полииодидных соединений висмута, в том числе с крупными двухзарядными катионами – производными пиридина. Были получены и охарактеризованы первые представители полииодидов сурьмы. Все соединения были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Из спектров диффузного отражения рассчитаны значения ширины запрещенной зоны. Отмечено, что наличие в структуре полигалогенидных фрагментов приводит к заметному уменьшению ШЗЗ по сравнению с иодовисмутатами и иодоантимонатами соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант №18-73-10040). Автор благодарит научного руководителя с. н. с., к. х. н. А. Н. Усольцева.

- [1] Z. Jin, Z. Zhang, J. Xiu, H. Song, T. Gatti, Z. He, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 16166.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050.
- [3] A. N. Usoltsev, M. Elshobaki, S. A. Adonin, L. A. Frolova, T. Derzhavskaya, P. A. Abramov, D. V. Anokhin, I. V. Korolkov, S. Y. Luchkin, N. N. Dremova, K. J. Stevenson, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, P. A. Troshin, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 5957.
- [4] T. A. Shestimerova, N. A. Yelavik, A. V. Mironov, A. N. Kuznetsov, M. A. Bykov, A. V. Grigorieva, V. V. Utochnikova, L. S. Lepnev, A. V. Shevelkov, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 4077.
- [5] A. V. Novikov, A. N. Usoltsev, S. A. Adonin, A. A. Bardin, D. G. Samsonenko, G. V. Shilov, M. N. Sokolov, K. J. Stevenson, S. M. Aldoshin, V. P. Fedin, P. A. Troshin, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 21988.

Улучшение люминесцентных характеристик Eu-содержащих оксидных наноломинофоров, полученных методом лазерного испарения

А. И. Костюков^а, А. А. Нашивочников^а, В. Н. Снытников^б, М. И. Рахманова^в

^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

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

ant.kostyukov@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_051

Оксидные соединения являются одними из наиболее распространённых матриц для редкоземельных активаторов, излучающих в синей, зеленой и красной областях спектра. Для получения красных люминофоров наиболее часто используется трехвалентный европий [1-3]. Однако в наноразмерном состоянии эффективность излучения таких материалов резко уменьшается. Поэтому разработка наноломинофоров с высоким квантовым выходом остается важной научной и практической задачей. Для решения этой проблемы было проведено комплексное исследование нанопорошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, $ZrO_2:Eu^{3+}$ и $Al_2O_3:Eu^{3+}$, полученных лазерным методом синтеза.

Было показано, что увеличения эффективности люминофоров при лазерном синтезе можно добиться путем добавления оптимальной концентрации кислорода к основному буферному инертному газу и последующему отжигу полученных образцов на воздухе или в атмосфере кислорода. Предварительно определены оптимальные температуры и длительность отжига. Добавление кислорода при испарении на первом этапе является важным шагом к увеличению эффективности оксидных люминофоров, так как позволяет существенно повысить квантовый выход при сохранении фазового состава и размера частиц. Так, добавление кислорода при синтезе $Y_2O_3:Eu^{3+}$ приводит к значительному увеличению квантового выхода фотолюминесценции с 25% до 36%. Дальнейшая термообработка $Y_2O_3:Eu^{3+}$ на воздухе при 750 °С позволила добиться рекордных значений квантового выхода более 60% при возбуждении на длине волны 395 нм.

С использованием широкого набора физико-химических методов было показано, что эффективность наноразмерных люминофоров определяют одновременно такие факторы, как концентрация активатора, размер частиц, температура синтеза и последующей термообработки, степень кристалличности, наличие дефектов и тушителей люминесценции в виде адсорбированных на поверхности ОН- и СО_х-групп.

Предложенные подходы могут быть применены к большому количеству оксидных люминофоров, синтезируемых различными методами, для получения высоких люминесцентных характеристик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-73-00106.

[1] A. I. Kostyukov, V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, A. V. Ishchenko, M. I. Rakhmanova, M. S. Molokeev, A. S. Krylov, A. S. Aleksandrovsky, *Opt. Mater.*, **2020**, 104, 109843.

[2] A. I. Kostyukov, Vl. N. Snytnikov, A. V. Zhuzhgov, S. V. Cherepanova, A. V. Ishchenko, M. G. Baronskiy, V. N. Snytnikov, *J. Alloys Compd.*, **2020**, 815, 152476.

[3] A. I. Kostyukov, V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, M. I. Rakhmanova, N. Y. Kostyukova, A. V. Ishchenko, S. V. Cherepanova, A. S. Krylov, A. S. Aleksandrovsky, *J. Lumin.*, **2021**, 235, 118050.

Наноструктурированные гибридные материалы MoS₂/rGO для Na-ионных аккумуляторов

А. А. Коцун^а, С. Г. Столярова^а, А. В. Окотруб^а, Л. Г. Булушева^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_052

На сегодняшний день, щелочные металл ионные аккумуляторы являются эффективными накопителями энергии для портативных электронных устройств. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) за счет распространенности в природе натрия и его низкой стоимости. Однако большой ионный радиус Na⁺ (1.02 Å), по сравнению с Li⁺ (0.76 Å), влияет на фазовую стабильность и транспортные свойства батареи. В связи с этим актуальной проблемой является подобрать анодный материал, способный стабильно работать и достигать высоких значений емкости.

В данной работе был использован метод термоудара, позволяющий в условиях высокого локального давления выделяющихся газов создать связи между компонентами материала. Композиты MoS₂/rGO получали из тиомолибдата аммония и оксида графита при 400 и 600 °С. MoS₂ является двумерным слоистым материалом с ковалентными связями между атомами в слоях и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между слоями. Слоистая структура и увеличенное межслоевое расстояние способствует диффузии ионов лития и компенсирует изменение объема материала при циклировании. Дисульфид молибдена обладает высокой теоретической ёмкостью 669 мАч/г, что примерно в 2 раза больше чем у стандартного анодного материала – графита (372 мАч/г) [1]. Однако, электроды из объемного MoS₂ страдают от плохой стабильности при циклировании и низкой проводимости из-за которой предлагается использовать гибриды на его основе, например, с восстановленным оксидом графита. Структура и состав композитов MoS₂/rGO были охарактеризованы методами КР-спектроскопии, РФА, РФЭС и CHNS-анализа. Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические элементы с металлическим натрием. Определена удельная емкость образцов и проанализированы циклические вольтамперные кривые.

Использование в качестве анодного материала в НИА наноструктурированного MoS₂/rGO демонстрирует высокие значения емкости 442 и 369 мАч/г при плотности тока 0.1 и 0.5 А/г, соответственно. При увеличении плотности тока до 1 и 2 А/г наилучшую стабильность работы и наибольшую удельную емкость 330 и 300 мАч/г продемонстрировали композиты MoS₂/rGO, синтезированные при 600 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-53-12021).

[1] T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, D. Mitlin, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 209-231.

Полиоксометаллаты, содержащие рутений и серебро: получение, электрохимические свойства и реакционная способность

А. А. Кузнецова^а, П. А. Абрамов^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_053

Интерес к химии полиоксометаллатов, содержащих благородные металлы, обусловлен, в первую очередь, их способностью катализировать широкий ряд окислительно-восстановительных и кислотно-основных превращений. Важным свойством таких полиоксоанионов является способность к обратимому многоэлектронному восстановлению, что позволяет их рассматривать как молекулярные конденсаторы.

Данное исследование было направлено на: 1) изучение координации рутения и серебра к ПОМ разной структуры; 2) изучение трансформаций лигандов при благородном металле в составе ПОМ; 3) изучение электрохимических свойств синтезированных соединений.

Так была продемонстрирована координация серебра к тетраванадату с образованием комплекса $(\text{Vu}_4\text{N})_3[\text{V}_4\text{O}_{12}\text{Ag}_2(\mu\text{-Br})]$, в структуре которого наблюдается аргентофильное взаимодействие $d(\text{Ag}\dots\text{Ag})=2.77\text{\AA}$ и наличие мостикового брома, дополнительно связывающего эти два атома серебра (рис. 1). Ванадониобат $[\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$, образующийся *in situ* в растворе, способен координировать от 3 до 5 металлоорганических фрагментов на основе рутения $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$, причём они связываются как с треугольными, так и с прямоугольными гранями полиоксоаниона.

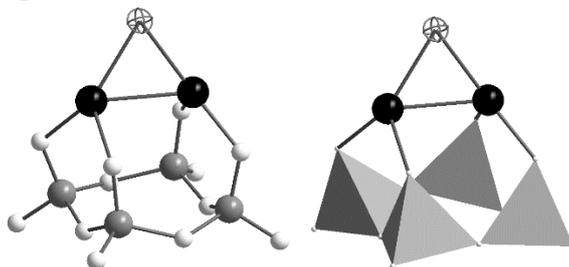


Рис. 1. Структура полиоксоаниона $[\text{V}_4\text{O}_{12}\text{Ag}_2(\mu\text{-Br})]^{3-}$
(V – серые сферы, O – белые, Ag – чёрные, Br – штрихованная сфера)

Показана возможность получения первого примера рутенийсодержащей гетерополикислоты $\text{H}_4[\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$, в которой рутений координирован в лауну полиоксометаллата. Фотолиз раствора соли $(\text{Vu}_4\text{N})_4[\{\text{Ru}(\text{NO})\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ в ацетонитриле приводит к замене нитрозильного лиганда на молекулу CH_3CN . Далее возможна трансформация лиганда в координационной сфере рутения при взаимодействии с азидом натрия. При использовании ацетонитрила в качестве растворителя образуется $[\{\text{RuN}_3\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$, а также $[\{\text{RuN}_4\text{C-CH}_3\}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ как продукт клик-реакции N_3^- и CH_3CN в сфере рутения. В то же время реакция в нитрометане даёт комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{RuN}_2]^{5-}$.

Получены сведения об электрохимических свойствах синтезированных комплексов, что важно для первичной оценки каталитической активности в различных окислительно-восстановительных превращениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых - докторов наук (МД-396.2021.1.3).

Исследование свойств гидридного комплекса палладия (PNP)PdH с пинцетным PNP-лигандом на основе дифениламина для установления механизма и условий разложения муравьиной кислоты

В. А. Куликова^{a,б}, В. А. Киркина^a, Е. И. Гуцул^a, Н. В. Белкова^a, Е. С. Шубина^a

^a ИИЭОС РАН, ул. Вавилова 28 стр. 1, Москва 119334

^б МГУ им. М.В.Ломоносова, ул. Ленинские Горы 1, Москва 119991
kullisa99@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_054

На сегодняшний день крайне актуальной является проблема получения молекулярного водорода как экологичного альтернативного источника энергии. Один из перспективных методов его получения – каталитическое разложение муравьиной кислоты, в частности – комплексами переходных металлов 10 группы с тридентатными PNP-лигандами [1-3]. В связи с этим большую значимость приобретают исследования механизма и интермедиатов реакции для разработки новых более эффективных катализаторов.

В работе будут представлены результаты исследования гидридонодных и протонакцепторных свойств гидридного комплекса (PNP)PdH с пинцетным PNP-лигандом на основе дифениламина. Взаимодействие (PNP)PdH с кислотами Льюиса ($B(C_6F_5)_3$ и BF_3) и различными протодонорами (фторированными спиртами), а также муравьиной кислотой исследовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии в широком диапазоне температур (190-298 К). Кинетика реакции с HCOOH исследована спектральными и вольтометрическими методами. Полученные данные позволили предположить механизм данной реакции (Рисунок 1).

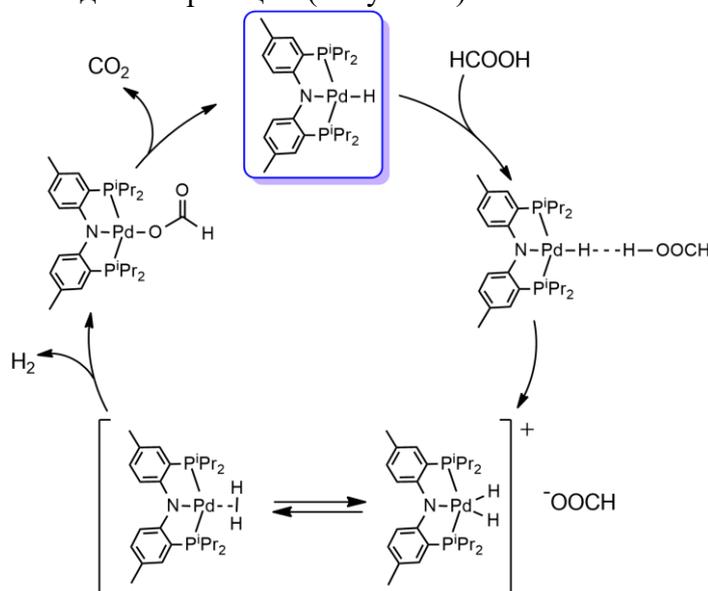


Рис. 1. Предполагаемый механизм каталитического разложения муравьиной кислоты под действием гидридного комплекса палладия (PNP)PdH

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-00302.

[1] K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 372.

[2] S. Cohen, V. Borin, I. Schapiro, S. Musa, S. De-Botton, N. V. Belkova, D. Gelman, *ACS Catal.*, **2017**, *7(12)*, 8139.

[3] S. Kar, M. Rauch, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 193.

Электронная структура и сенсорные свойства гибридного материала на основе ОУНТ и КА\ТКА в отношении NO_2 и NH_3 газовых молекул

С. А. Лаврухина^а, В. И. Сысоев^а, А. Д. Федоренко^а, Г. И. Семушкина^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_055

Диоксид азота (NO_2) один из основных загрязнителей воздуха, 90% которого образуется при сжигании различных видов топлива. Разработка сенсоров для раннего обнаружения диоксида азота в воздухе имеет огромную роль. ОУНТ обладают превосходными электрическими свойствами [1], которые позволяют разрабатывать микроэлектронику с низким энергопотреблением, а одномерная геометрия позволяет разрабатывать массив датчиков высокой плотности в ограниченном пространстве. Каликсарены (КА) являются молекулярными рецепторами, обладающими гидрофобной и гидрофильной полостями способными инкапсулировать газовые молекулы, а также легкость функционализации их верхнего либо нижнего ободов, позволяет создать рецептор с заданными свойствами для определенного аналита [2]. Однако низкая электропроводность КА является основным препятствием для создания хеморезистивного сенсора только лишь на его основе. В этой связи перспективным является использование гибридного материала на основе ОУНТ и КА\ТКА для создания высокоэффективного сенсора, работающего при комнатной температуре.

Параметры сенсорного отклика во многом определяются характером взаимодействия анализируемого газа с чувствительным слоем сенсора. Формирование гибридных структур на основе тонких пленок ОУНТ, и нанесенных на их поверхность КА\ТКА может быть связано со значительным изменением электронной структуры как самой пленки, так и КА\ТКА, что в свою очередь может привести к изменению рецепторных и селективных свойств. Таким образом, необходимой информацией для разработки новых сенсоров является обнаружение взаимосвязи геометрической и электронной структурой чувствительного слоя с параметрами сенсорного отклика для предсказания рецепторных и селективных свойств молекул КА\ТКА.

В данной работе проведено изучение электронной структуры КА\ТКА высоко характеристичными и эффективными методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС), рентгеновской эмиссионной (РЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES) в совокупности с методами квантовой химии. На основании полученных экспериментальных и теоретических данных изучены состав и энергетическое положение ВЗМО и НСМО молекул, определены возможные донорные и акцепторные центры. Теоретически изучено взаимодействия молекул КА\ТКА с донорными (NH_3) и акцепторными (NO_2) газовыми молекулами, а также рассчитана энергия адсорбции. Проведено сопоставление рецепторных, селективных и сенсорных свойств с электронной структурой изучаемых соединений. Была разработана и оптимизирована методика синтеза гибридного материала на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и КА\ТКА. Экспериментально изучены сенсорные отклики гибридных материалов по отношению к электрон-донорным и акцепторным молекулам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-00229). Авторы благодарят д.ф.-м.н. А. В. Окотруба и д.ф.-м.н. Л.Г. Булушеву.

[1] I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko, L. V. Kozhitov, *Mod. Electron. Mater.*, **2016**, 2(4), 95.

[2] Gutsche, C. D.: *Calixarenes Revisited*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**

Люминесцентные комплексы Au(I), Ag(I) и Au(I)-Ag(I) на основе трис(2-пиридилметил)фосфинов: синтез и люминесцентные свойства

У. А. Лаптева^{a,б}, А. Ю. Баранов^a, А. С. Берёзин^a, А. В. Артемьев^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

u.lapteva@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_056

Комплексы металлов подгруппы меди уже долгое время привлекают особое внимание благодаря структурному разнообразию и богатым физико-химическим свойствам. Среди множества органических лигандов P,N-донорные представляют особый интерес, поскольку различная жесткость атомов фосфора и азота позволяет получать уникальные структурные фрагменты. Еще одной интересной особенностью соединений Au(I) и Ag(I) на основе P,N-донорных лигандов является яркая фотолюминесценция при комнатной температуре, за счет которой они могут использоваться в качестве эмиттеров для OLED устройств. Именно поэтому синтез и характеристика комплексов Au(I) и Ag(I) с P,N-донорными лигандами представляет актуальную задачу.

В представленной работе нами исследованы реакции трис(2-пиридилметил)фосфина (L^1) и трис[(6-метилпиридин-2-ил)метил]фосфина (L^2) с солями Au(I) и Ag(I) и синтезирована серия новых комплексов Au(I), Ag(I) и Au(I)-Ag(I). Было показано, что структура лиганда влияет на строение конечного соединения (Схема 1). При использовании L^1 образуется фрагмент $\{Au@Ag_3\}$, тогда как L^2 дает комплексы $\{Au@Ag_2\}$.

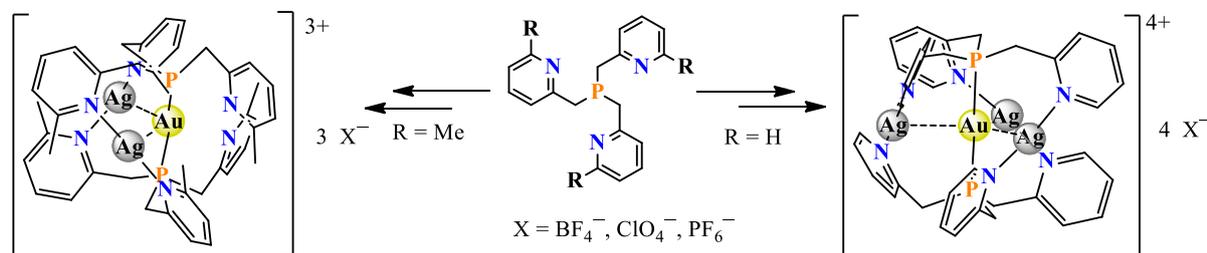


Схема 1. Синтез гетерометаллических соединений Au(I)-Ag(I)

Образцы синтезированных гетерометаллических соединений проявляют при комнатной температуре высокоэффективную флуоресценцию в фиолетовой области ($\lambda_{\text{макс.}} = 410\text{--}442\text{ нм}$) с временами жизни 1-3 мкс и квантовой эффективностью до 96%. [1]

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10110).

[1] A. V. Artem'ev, A. Y. Baranov, A. S. Berezin, U. A. Lapteva, D. G. Samsonenko, I. Y. Bagryanskaya, *Chem. Eur. J.*, **2022**, doi:10.1002/chem.202201563.

Методы определения количества основных центров в Zr-содержащем координационном полимере UiO-66

К. П. Ларионов^{a,b}, В. Ю. Евтушок^{a,b}

^aНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

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

k.larionov@gmail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_057

Zr-содержащие металл-органические координационные полимеры семейства UiO (UiO-66, UiO-67 с формулой $Zr_6O_4(OH)_4L_6$, где L – остаток дикарбоновой кислоты) на сегодняшний день входят в число наиболее перспективных материалов для хранения и разделения газов [1] и катализа [2–4], что во многом обусловлено их высокой термической и гидролитической стабильностью, а также наличием в их структуре Zr-OH/H₂O групп, ассоциированных с дефектами в структуре UiO-66 (**Рис. 1**).

Несмотря на то, что ключевая роль Zr-OH/H₂O групп продемонстрирована не только для различных применений UiO-66, но и в процессах его модификации и функционализации, прямых методов для определения числа Zr-OH/H₂O групп в составе UiO-66 до сих пор не разработано. Все существующие на сегодняшний день методы (ТГА, ЯМР, ИСП-АЭС) являются косвенными и страдают от высоких погрешностей.

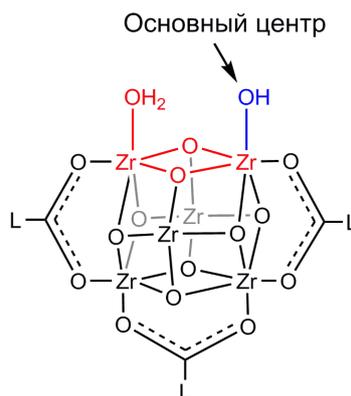


Рис. 1. Zr₆-кластер в составе UiO-66 с дефектом типа “отсутствующий лиганд” и ассоциированный с ним основной центр (для простоты отображены не все лиганды)

В данной работе мы продемонстрировали, что Zr-OH/H₂O группы обладают основными свойствами и, пользуясь этим фактом, обнаружили новый, высокоточный подход к количественному определению их числа, основанный на жидкофазной адсорбции изомасляной кислоты в UiO-66.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-00239).

[1] Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis. Schröder, M., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2010.

[2] H. G. T. Ly, G. Fu, F. de Azambuja, D. E. De Vos; T. N. Parac-Vogt, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, 3(9), 8931.

[3] J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley, P. Ghosh, P. Liao, et al, *Nature Mater.*, **2015**, 14, 512.

[4] O. V. Zalomaeva, V. Y. Evtushok, I. D. Ivanchikova, I. Y. Skobelev, O. A. Kholdeeva, et al, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(15), 10634.

Комплексы редкоземельных элементов с силандиамидными лигандами: синтез и исследование фотолюминесцентных свойств

Д. И. Лашченко^{a,б}, О. А. Миронова^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

d.lashchenko@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_058

N,N'-донорные бидентатные лиганды (Рис.1), в которых два атома азота соединены различными мостиковыми группами, активно используются в координационной химии редкоземельных элементов (Ln). Возможность вводить разные заместители у атомов N позволяет влиять на стерические и донорные характеристики данных лигандов. На сегодняшний день наиболее активно изучается координационная химия Ln с амидинатами и близкими к ним по строению гуанидинатами [1,2]. В отличие от последних, комплексы с силандиамидными лигандами $\{R_2Si(NR')_2\}^{2-}$ остаются малоизученными. В литературе представлено всего несколько работ, посвященных синтезу, исследованию строения и каталитических свойств таких комплексов, и ни в одной из них не изучались люминесцентные свойства соединений Ln (III).

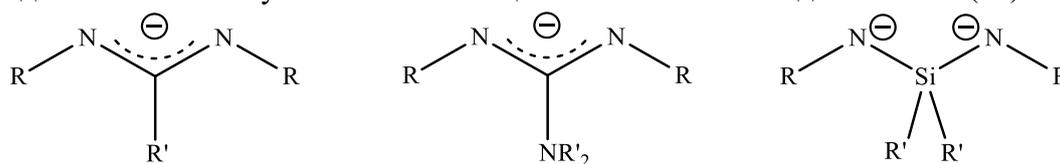


Рис. 1. N,N'-донорные лиганды: амидинаты (слева), гуанидинаты (в центре), силандиамиды (справа)

В данной работе были синтезированы силандиамины $R_2Si(NHAr_yl)_2$, содержащие 2,6-диизопропилфенильные ($R = Me$; $Ar_yl = Dipp$), 2,4,6-триметилфенильные ($R = Me$; $Ar_yl = Mes$) и бензотиазольные ($R = Me, Et$; $Ar_yl = pbt$) заместители у атомов азота. Также были получены комплексы с соответствующими силандиамидами $[\{Ln(Me_2Si(NAr_yl)_2)(thf)_2\}(\mu-Cl)_2]$ ($Ar_yl = Dipp$, $Ln = Y, Gd, Tb, Sm$; $Ar_yl = Mes$, $Ln = Y, Gd, Tb, Dy$), $[Gd(Et_2Si(Npbt)_2)Cl(thf)_2]$ и $[Eu_2(Me_2Si(NMes)_2)_2(thf)_3]$. На примере комплексов $[\{Ln(Me_2Si(NMes)_2)(thf)_2\}(\mu-Cl)_2]$ была показана возможность замещения мостиковых хлорид-ионов на другие лиганды: SPh^- в случае комплекса Tb; BH_4^- в случае комплексов Y и Dy. Строение всех полученных соединений было установлено с помощью РСА.

Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов гадолиния позволило определить триплетные уровни лигандов с заместителями Dipp (20540 см^{-1}) и Mes (26310 см^{-1}). Полученные значения позволяют предположить, что лиганды могут выступать подходящей «антенной» для сенсibilизации люминесценции Tb^{3+} (основной эмиссионный уровень на 20430 см^{-1}), Eu^{3+} (19020 и 17250 см^{-1}) и Sm^{3+} (17800 см^{-1}). Однако, комплекс самария ($Ar_yl = Dipp$) не проявлял метал-центрированной эмиссии, что может быть обусловлено как слишком большим энергетическим зазором между триплетным уровнем лиганда и возбуждённым уровнем самария, так и неподходящей геометрией координационной сферы. Для комплексов тербия была зарегистрирована яркая люминесценция с квантовыми выходами 16 и 19%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-13-00287). Авторы благодарят к.х.н. Д. А. Баширова, к.х.н. Т. С. Сухих и д.х.н. С. Н. Конченко.

[1] F. T. Edelmann, Recent Progress in the Chemistry of Metal Amidinates and Guanidates. Syntheses, Catalysis and Materials, Elsevier Inc., 1st edn., 2013, vol. 61.

[2] G. B. Deacon, M. E. Hossain, P. C. Junk, Coord. Chem. Rev., 2017, 340, 247.

Влияние высокого давления на структуру и магнитные свойства гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами

Г. А. Летягин^a, Г. В. Романенко^a, К. Ю. Марюнина^a, А. С. Богомяков^a, В. И. Овчаренко^a

^aМТЦ СО РАН, ул. Институтская 3а, Новосибирск 630090
gl@tomo.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_059

Дышащие кристаллы гетероспиновых комплексов Cu(II) со стабильными нитроксильными радикалами обладают потенциалом использования в качестве сенсоров внешнего давления или температуры. Их отклик на внешние воздействия обусловлен магнитно-структурными фазовыми переходами, вызванными трансформацией геометрии гетероспиновых обменных кластеров $\{>N-O^{\bullet}-Cu-O^{\bullet}-N<\}$, которая приводит к изменению эффективного магнитного момента (μ_{eff}) и цвета соединения [1-3]. Высокая чувствительность магнитных свойств данных комплексов к давлению важна с точки зрения практического применения и объясняет заинтересованность в экспериментальном установлении компрессионно-индуцированных изменений структуры дышащих кристаллов.

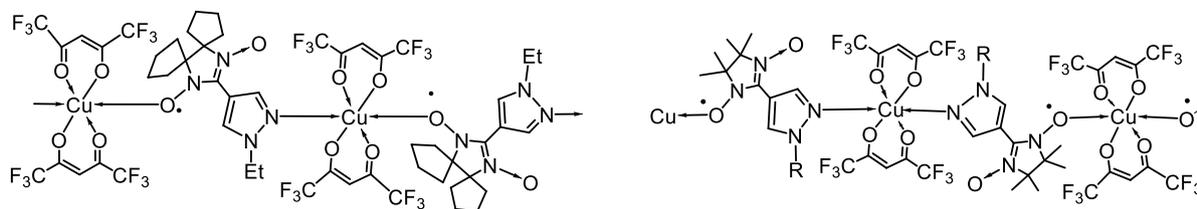


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи с мотивом «голова-хвост» $[Cu(hfac)_2L^*]$ (слева) и с мотивом «голова-голова» $[Cu(hfac)_2L^R]$, где R = Me, Et, Allyl (справа)

В докладе представлены результаты изучения компрессионно-индуцированных изменений структур полимерно-цепочечных комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) $(Cu(hfac)_2)$ со стабильными нитроксилами. Для комплекса с мотивом полимерной цепи «голова-хвост» $[Cu(hfac)_2L^*]$ с нитроксилом L^* со спироциклическими заместителями (рис. 1 слева) обнаружено, что компрессионно-индуцированная и термо-индуцированная трансформации структуры сходны. Тогда как для комплексов с мотивом полимерной цепи «голова-голова» $[Cu(hfac)_2L^R]$ со спин-мечеными алкилпиразолами L^R (R = Me, Et, Allyl, рис. 1 справа) установлены качественные различия между трансформациями структуры при охлаждении и под действием высокого давления. Показано, что спровоцированные приложением давления изменения структур полимерно-цепочечных комплексов согласуются с результатами магнетохимических измерений под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 18-13-00380.

[1] V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya // *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* / Ed. M. A. Halcrow. New York: Wiley-VCH, **2013**. P. 239–280.

[2] K. Yu. Maryunina, X. Zhang, S. Nishihara et al. *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, 3, 7788.

[3] M. V. Fedin, S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289–290, 341.

Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов Cu(I) и Mn(II) с новыми замещенными пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролинами

Ю.А. Малахова^а, А. С. Берёзин^а, В. А. Санникова^б, А. Ю. Воробьев^б, Д. Ю. Наумов^а,
Н. В. Первухина^а, К. А. Виноградова^а

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

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

y.malakhova@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_060

Органические светодиоды показали огромный потенциал при создании дисплеев, осветительные приборы и других устройств. Однако до сих пор существует ряд проблем, связанных с получением синих люминофоров с большим сроком службы и ярких красных люминофоров. 1,10-фенантролин часто используется для синтеза эмиттеров, так как он обладает хорошей координационной способностью и имеет плоское строение, а его функционализация позволяет существенно улучшать эмиссионные свойства получаемых комплексов. Недавно в литературе появилась методика, позволяющая легко синтезировать производные пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролина (рис.1) [1], такой подход позволяет достаточно широко варьировать заместители в положениях 2 и 3 пиразольного цикла. Цель данной работы – синтез серии комплексов Cu(I) и Mn(II) с новыми замещенными пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролинами L¹ и L² (Схема1), их характеристика физико-химическими методами и исследование фотолюминесцентных свойств в твердом состоянии.

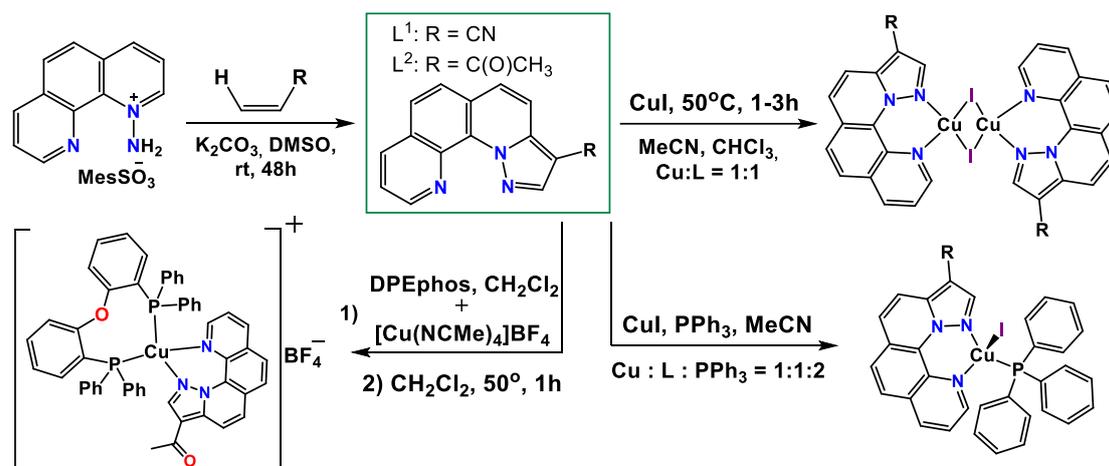


Рис. 1. Схема синтеза соединений L¹ и комплексов Cu(I) на их основе

Фотолюминесцентные свойства полученных комплексов и соединений L¹ были исследованы в твердом состоянии в температурном диапазоне 77-300 К. Положения максимумов в спектрах возбуждения и эмиссии комплексов [Cu(L¹)PPh₃I] и [Cu(L²)PPh₃I] находятся при λ_{em} = 640 нм (λ_{ex} = 420 нм) и λ_{em} = 720 нм (λ_{ex} = 420 нм) соответственно (Рис. 1). Интенсивность эмиссии комплексов [Cu(L¹)PPh₃I] увеличивается с повышением температуры. Биядерные комплексы [Cu₂L¹₂I₂] представляют собой агрегаты наночастиц и не обладают регистрируемой люминесценцией. Комплекс [CuL²DPEphos][BF₄] обладает оранжевой люминесценцией, эффективность которой значительно превосходит интенсивность эмиссии комплексов [Cu(L¹)PPh₃I].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-73-00255).

[1] V.A. Sannikova, I.R. Filippov, et al., *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2020**, 56, 1042.

Исследование закономерностей активации пероксида водорода и реакций селективного жидкофазного окисления в присутствии цирконий-замещенного гетерополивольфрамата структуры Кеггина

С. М. Мариковская^{a,b}, Н. В. Максимчук^a, О. А. Холдеева^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

s.marikovskaya@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_061

В качестве катализаторов селективного окисления используют соединения переходных металлов. Среди них цирконий – достаточно широко распространен в природе и нетоксичен, однако один из наименее изученных в окислительном катализе. Анионные металл-кислородные кластеры – полиоксометаллаты (ПОМ), замещенные переходными металлами, привлекают внимание в качестве полностью неорганических катализаторов селективного окисления [1].

В данной работе был изучен потенциал цирконий-замещенного гетерополивольфрамата структуры Кеггина $(\text{Bu}_4\text{N})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (Zr_2 -ПОМ) в качестве катализатора процессов селективного окисления. Zr_2 -ПОМ был синтезирован по описанной в литературе методике, его структура и состав подтверждены ^{31}P ЯМР, ИК спектроскопией и методом потенциометрического титрования.

Показано, что Zr_2 -ПОМ проявляет высокую каталитическую активность и селективность (>75%) в окислении органических сульфидов, спиртов и алкенов пероксидом водорода. Преимущественное образование эпоксида, диола и 2-кетона при окислении тестового субстрата – циклогексена свидетельствует о преобладании гетеролитического механизма активации H_2O_2 в присутствии Zr_2 -ПОМ.

Изучены кинетические закономерности окисления алкенов пероксидом водорода и непродуктивного разложения H_2O_2 в присутствии Zr_2 -ПОМ. Установлено, что скорость разложения H_2O_2 возрастает при добавлении в реакционную систему воды, и имеет дробный (1–0) порядок по катализатору, что свидетельствует о лимитировании стадии гидролиза димера ПОМ до мономера. Установлено, что добавление HClO_4 в реакционную смесь увеличивает скорость разложения H_2O_2 в присутствии Zr_2 -ПОМ, а добавление ТВАОН замедляет процесс. При добавлении в реакционную смесь ТВАОН максимально достигаемая конверсия циклогексена и эффективность использования H_2O_2 увеличиваются с 34 и 47% до 46 и 59% соответственно, а при добавлении кислоты эти показатели снижаются до 21 % и 38 %.

Методом ИК спектроскопии *in situ* было изучено взаимодействие Zr_2 -ПОМ с H_2O , H_2O_2 . Показано, что добавление HClO_4 в реакционную смесь ускоряет гидролиз димерного Zr_2 -ПОМ с образованием мономерных частиц, а добавление ТВАОН, наоборот, замедляет этот процесс. Таким образом, влияние кислоты и OH^- на скорость непродуктивного разложения связано с влиянием добавок на скорость гидролиза. Добавление 10 моль-экв (на ПОМ) пероксида водорода к раствору ПОМ привело к исчезновению полосы колебаний фрагмента $\text{Zr}-\text{O}(\text{H})-\text{Zr}$ (768 см^{-1}) и появлению полосы, относящейся к образующемуся пероксокомплексу. Данная полоса пропадает после добавления субстрата – МФС в реакционную смесь, при этом восстанавливается полоса на 768 см^{-1} , что свидетельствует о возвращении к исходному состоянию ПОМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект. 22-23-00410).

[1] M. Carraro, et al. *Chem.–A Eur. J.*, **2011**, 17(30), 8371.

Комплексы переходных металлов с 2,1,3-бензотиодиазол-5,6-дитиолатом

П. А. Мартыненко^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

p.martynenko@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_062

Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов – быстро развивающееся направление современной координационной химии. По сравнению с органическими соединениями-флуорофорами их комплексы обладают рядом преимуществ, в частности, более интенсивной эмиссией и изменением её механизма с флуоресцентного на фосфоресцентный. Поэтому разработка методов синтеза координационных соединений с лигандами-флуорофорами, изучение их строения и фотофизических свойств, а также выявление закономерностей состав-строение-свойство являются актуальными задачами координационной химии.

Наши исследования направлены на получение координационных соединений с различными производными 2,1,3-бензотиодиазола (btd). Производные btd находят применение в различных областях материаловедения, благодаря своим фотофизическим и электроноакцепторным свойствам [1, 2], а координационные соединения с ними интересны с точки зрения фотолюминесцентных свойств [3]. В данной работе были получены новые комплексы Zn(II) с 2,1,3-бензотиодиазол-5,6-дитиолатом (btdas²⁻): [Zn(bpy)(btdas)], K₂[Zn(btdas)₂], [Zn(py)₂(btdas)], [Zn(phen)(btdasO₂)] (bpy = 2,2'-бипиридин, py = пиридин, phen = фенантролин). Полученные соединения были охарактеризованы методом РСА (рис. 1) и для части из них изучены фотофизические свойства.

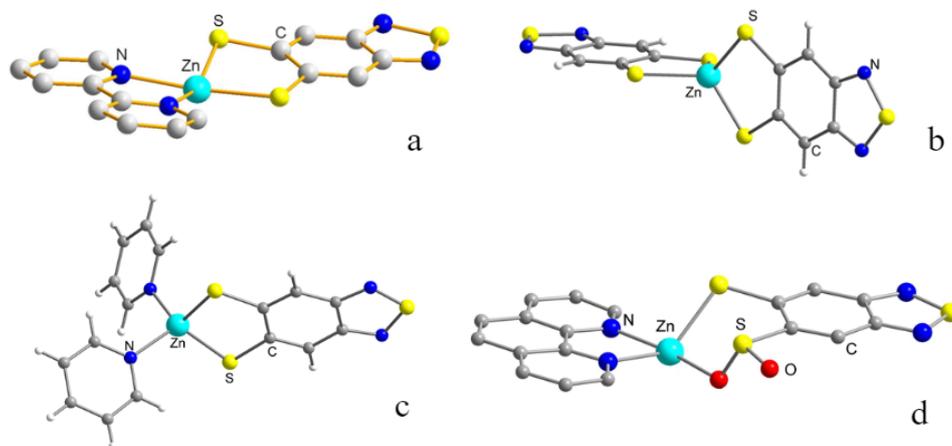


Рис. 1. Строение комплексов: [Zn(bpy)(btdas)] (a), [Zn(btdas)₂]²⁻ (b), [Zn(py)₂(btdas)] (c), [Zn(phen)(btdasO₂)] (d)

Автор благодарит научных руководителей к. х. н. Д. А. Баширова и к. ф.-м. н. А. А. Дмитриева, а также сотрудников ИХХ СО РАН к. х. н. Т. С. Сухих и д. х. н. С. Н. Конченко.

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

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

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

In situ исследования влияния условий прокаливания на микроструктуру и фазовый состав катализаторов $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$ для реакции окислительного дегидрирования этана

А. С. Марчук^{a,b}, Г. А. Зенковец^a, А. А. Шутилов^a, С. В. Цыбуля^{a,b}, О. А. Стонкус^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

alexander.s.marchuk@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_063

Окислительное каталитическое дегидрирование этана в настоящее время является наиболее перспективным способом получения этилена. Основными преимуществами данного метода является низкая температура реакции (400–450°C) и высокая селективность по целевому продукту. Смешанные оксидные системы состава MoVNbTe(Sb)O_x являются наиболее эффективными катализаторами реакции окислительного дегидрирования этана. Как известно из литературных данных, синтез таких катализаторов является сложной задачей, поскольку изменение условий приготовления приводит к снижению каталитической активности вплоть до полного ее исчезновения.

В более ранних исследованиях нами были предложены катализаторы состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$, активность которых не уступает предложенным ранее в литературе аналогам, а стабильность в реакционной среде превосходит сходные системы. Показано, что выход этилена в реакции окислительного дегидрирования этана достигает 74% при селективности в отношении целевого продукта в 92%. С точки зрения стабильности катализаторы не теряли в активности в течение длительных каталитических испытаний [1-2]. Однако сложности в синтезе данных катализаторов вызвали необходимость дополнительных исследований.

Целью данного исследования являлось изучение влияний условий прокаливания на конечный фазовый состав и микроструктуру катализатора состава $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$. Изучение катализаторов проводилось комплексом физико-химических методов, включающих в себя *ex situ* и *in situ* рентгенофазовый анализ и просвечивающая электронная микроскопия. В частности, применение *in situ* рентгенофазового анализа позволяет определять фазовый состав непосредственно в процессе прокаливания. Показано, что для формирования двух активных фаз (M1 и M2) необходимо двухстадийное прокаливание: промежуточная стадия при 350°C и конечная стадия при 600°C. Варьирование температуры промежуточной стадии приводит к образованию крупнокристаллической фазы M2 и наноразмерной фазы M1. Определена оптимальная скорость нагрева в процессе прокаливания и показано, что изменение скорости нагрева может приводить к кристаллизации отдельных простых оксидов, что затрудняет кристаллизацию фазы M1, как наиболее эффективной в катализе.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило образование наноразмерных частиц фазы M1. Обнаружено, что M1 фаза формируется на носителе - шарообразных агломератах аморфного SiO_2 , а фаза M2 находится отдельно. Данное наблюдение позволяет выдвинуть предположение о раздельном формировании фаз M1 и M2, а не в результате расслоения промежуточного соединения.

[1] G. A. Zenkovets, A. A. Shutilov, V. M. Bondareva, V. I. Sobolev, A. S. Marchuk, S. V. Tsybulya, I. P. Prosvirin, A. V. Ishchenko, V. Y. Gavrilov, *ChemCatChem.*, **2020**, 12(16), 4149.

[2] Г. А. Зенковец, А. А. Шутилов, В. М. Бондарева, Л. С. Довлитова, В. И. Соболев, А. С. Марчук, С. В. Цыбуля, И. П. Просвирин, *Кинетика и катализ*, **2021**, 62(2), 263.

рН-чувствительное семейство комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами и их оптические свойства

М. В. Марчук^а, Ю. А. Воротников^а, М. А. Шестопапов^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_064

Октаэдрические кластерные комплексы состава $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$ - внутренние лиганды; L = апикальные лиганды органической/неорганической природы) обладают рядом примечательных свойств, среди которых большой интерес вызывает люминесценция в красной и ближней ИК области. Благодаря данному свойству такие соединения могут быть применимы в различных методах люминесцентного анализа, однако на сегодняшний день природа люминесценции кластерных комплексов, а также факторы, влияющие на нее, изучены в малой степени. Комплексы молибдена $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами являются удобными объектами для изучения влияния различных параметров на их оптические свойства из-за схожего лигандного окружения, а также возможности протонировать/депротонировать апикальные лиганды путем изменения рН раствора.

Таким образом, были получены кластерные комплексы $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](An)_2 \cdot nH_2O$ ($An = NO_3^-$, $n = 3$; $An = OTs^-$ (п-толуолсульфонат), $n = 2$), $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](An)_4 \cdot nH_2O$ ($An = NO_3^-$, ClO_4^- , $n = 2$; $An = OTs^-$, $n = 0$) и нейтрально заряженный $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$. Также для расширения ряда нейтральных комплексов были получены уже известные $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot nH_2O$ ($n = 2, 14$) [1]. Изучение оптических свойств соединений в твердом теле показало, что при переходе от катионных комплексов к нейтрально заряженным увеличивается поглощение в видимой области спектра. В то же время интенсивность люминесценции уменьшается, что связано с увеличением плотности упаковки веществ.

Кроме того, при изучении оптических свойств комплексов в водном растворе было обнаружено, что в сильноокислой среде происходит протонирование апикальных лигандов до образования катионного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6]^{4+}$. В случае создания сильнощелочной среды происходит депротонирование лигандов вплоть до образования кластерного аниона $[\{Mo_6I_8\}(OH)_6]^{2-}$. Варьирование лигандного окружения приводит к изменению интенсивности люминесценции растворов: при уменьшении количества электроноакцепторных лигандов (H_2O) в комплексе наблюдается снижение интенсивности люминесценции с батохромным сдвигом максимума.

Таким образом, на люминесценцию кластерных комплексов оказывают влияние электроноакцепторность лигандов, а также плотность упаковки вещества. При этом, каждый спектр люминесценции был разложен на составляющие компоненты методом подбора при помощи функции Гаусса. Из анализа полученных результатов было выявлено, что от вышеперечисленных факторов зависит коротковолновая компонента спектра, что приводит к изменению интенсивности и сдвигам максимума люминесценции.

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

[1] M. V. Marchuk, N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, N. V. Kuratieva, D. V. Stass, M. A. Shestopalov, *Dalton Trans.*, **2021**, 50(25), 8794.

Влияние координационного окружения Co^{II} в гомо- и гетерометаллических малонатных комплексах на магнитную анизотропию

А. К. Матюхина^а, Е. Н. Зорина-Тихонова^а, Н. Н. Ефимов^а, М. А. Кискин^а, И. Л. Еременко^а

^аИОИХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

matyukhinaanya@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_065

На сегодняшний день молекулярные магнетики привлекают внимание исследователей как потенциальные кандидаты для создания элементов спиновых транзисторов, логических кубитов и ячеек сверхплотной магнитной памяти [1-3].

Моноионные магнетики (SIMs) обычно характеризуются большим аксиальным расщеплением в нулевом поле, которое представляет анизотропный вклад в спиновый гамильтониан: $\hat{H} = g\mu_B BS + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$, где D – основной параметр, определяющий магнитную анизотропию.

Контроль анизотропии в SIM имеет решающее значение. На нее влияют такие факторы, как спин иона металла, спин-орбитальное взаимодействие, а также лигандное окружение парамагнитного центра и симметрия кристаллического поля.

Поэтому в качестве лигандов были выбраны замещенные малоновые кислоты, наличие в которых четырех донорных атомов кислорода позволяет получать координационные архитектуры различной размерности [4].

В данной работе представлены результаты синтеза комплексов кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот, описано строение соединений и рассчитаны их магнитные параметры. Также проведена корреляция между окружением иона Co^{2+} с различными координационными числами и параметром D .

Было показано, что при взаимодействии солей Co^{2+} с замещенными малоновыми кислотами образуются в основном полимерные комплексы или 36-ядерные «шары», в которых ионы металла находятся на близком расстоянии (~3-4 Å), за счет чего реализуются антиферромагнитные взаимодействия. Дальнейшее введение в реакционную смесь хелатирующих N-донорных лигандов позволяет менять размерность упаковки и увеличивать расстояние $\text{Co}\cdots\text{Co}$. Добавление 1s- или 2s-металлов приводит к образованию магнитно-разбавленных полимеров, для которых магнитное поведение обусловлено моноионной анизотропией изолированных ионов Co^{2+} [4,5].

По результатам магнетохимических АС измерений выявлено, что шесть полученных соединений проявляют свойства молекулярных магнетиков в приложенном поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-10181).

[1] J. Ferrando-Soria, E.M. Pineda, A. Chiesa et al. *Nature Comm.*, **2016**, 7, 11377.

[2] M. D. Jenkins, Y. Duan, B. Diosdado et al. *Phys. Rev.*, **2017**, B95, 064423.

[3] M. J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108, 247213.

[4] E. N. Zorina-Tikhonova, A. K. Matyukhina, I. V. Skabitsky et al. *Crystals*, **2020**, 10, 1130.

[5] A. V. Vologzhanina, E. N. Zorina-Tikhonova, A. K. Matyukhina et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2017**, 43, 801.

Взаимодействие аммиака с поверхностью фталоцианина цинка и его галогензамещенных аналогов

А. С. Низовцев^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
anton.nizovtsev@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_066

Детектирование токсичных газов имеет большое значение для мониторинга загрязнения окружающей среды и промышленных выбросов, контроля за химическими процессами, а также для безопасности общества. Особого внимания заслуживает детектирование NH_3 , поскольку присутствие аммиака в выдыхаемом человеком воздухе указывает на дисфункцию печени или почек. Благодаря достижениям в области нанотехнологий, реальными становятся наноразмерные устройства, обладающие многообещающими техническими характеристиками для создания соответствующих датчиков. Интенсивно ведется поиск субстратов и новых материалов на их основе, пригодных для использования в качестве активных компонентов таких устройств.

Фталоцианины переходных металлов (MPc ; M = металл(II), $\text{Pc} = (\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4^{2-}$) неоднократно использовались при разработке газовых сенсоров благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам с широкими возможностями их тонкой настройки путем химической функционализации, а также способности образовывать упорядоченные структуры на различных твердых поверхностях. Ранее было показано, что материалы на основе фталоцианина цинка(II) и его галогензамещенных аналогов проявляют повышенную чувствительность по отношению к аммиаку и могут успешно использоваться в качестве активных компонентов сенсоров для его детектирования. Однако проведенные исследования носят неполный характер и требуют дополнительного изучения на молекулярном уровне.

В докладе будут представлены результаты квантовохимических расчетов молекулярной и электронной структуры как отдельных молекул ZnPcX_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 0, 4, 8, 16$), так и бинарных комплексов $\text{NH}_3 @ \text{ZnPcX}_n$. На основании полученных результатов будут определены наиболее вероятные каналы взаимодействия ZnPcX_n с NH_3 , а также будет обсуждаться возможность детектирования аммиака с помощью методов колебательной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00276).

Разделение бензола и циклогексана на металл-органическом каркасе с алициклическим лигандом

А. А. Овчинникова^{а,б}, П. А. Демаков^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_067

В промышленности циклогексан получают исключительно гидрированием бензола, но последующее разделение этих жидкостей является трудоемкой задачей, так как они имеют близкие температуры кипения и образуют азеотроп. Один из перспективных методов их разделения – селективная сорбция с помощью металл-органических координационных полимеров (МОКП).

Двух- и трехмерные МОКП могут содержать полости, геометрия и химическая природа которых позволяет выделять нужный компонент из трудноразделимой смеси. Комбинирование различных органических лигандов и ионов металлов обеспечивает практически неограниченные возможности “дизайна” МОКП.

В данной работе исследована сорбция бензола и циклогексана для пяти описанных в литературе МОКП на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты как примера лиганда с насыщенным углеродным скелетом: [Ga(OH)(C₈H₁₀O₄)] (1), [Ca(H₂O)₂(C₈H₁₀O₄)]·H₂O (2), [Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₁₀O₄)₆] (3) [1], [Cu₂(C₈H₁₀O₄)₂] (4) [2], [Al(OH)(C₈H₁₀O₄)]·H₂O (5). Исследовалась как адсорбция индивидуальных соединений из жидкой и газовой фазы, так и конкурентная адсорбция из смесей.

Для МОКП 3 и 4 обнаружена высокая селективность сорбции бензола по сравнению с циклогексаном с коэффициентами селективности до ~13. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования координационных полимеров 3 и 4 с алициклическим лигандом в качестве сорбента при разделении промышленно важной смеси бензола и циклогексана.

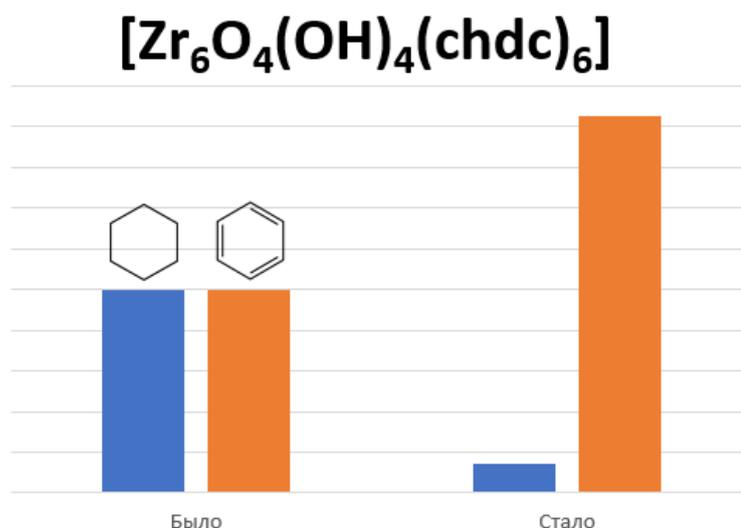


Рис. 1. Результаты сорбции циклогексана и бензола цикнковым МОКП

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-20179.

[1] B. Bueken, et al., *Chem.–A Eur. J.*, **2016**, 22, 3264.

[2] J. Lannoeye, et al., *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **2016**, 226, 292.

Развитие альтернативных подходов к синтезу бромидных октаэдрических кластерных комплексов молибдена

А. А. Петунин^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_068

Одним из первых октаэдрических кластерных комплексов молибдена является $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$, который впервые был получен ещё в конце XIX века [1]. Благодаря простоте и дешевизне синтеза и выделения в чистом виде дибромид молибдена мог бы стать удобным исходным соединением для получения новых бромидных кластерных комплексов молибдена, однако его применимость сильно ограничена из-за полимерного строения и плохой растворимости. Эти особенности актуализируют работы, направленные на переводение $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ в растворимую форму. В рамках данной работы нами были получены нейтральные кластерные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{L})_2\text{Br}_4]$ ($\text{L} = \text{DMSO}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{Py}$), путём растворения $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$ в координирующих растворители. В случае с пиридиновым комплексом, получить монокристаллы для РСА пока не удалось, но различные физико-химические методы анализа указывают на координацию пиридина.

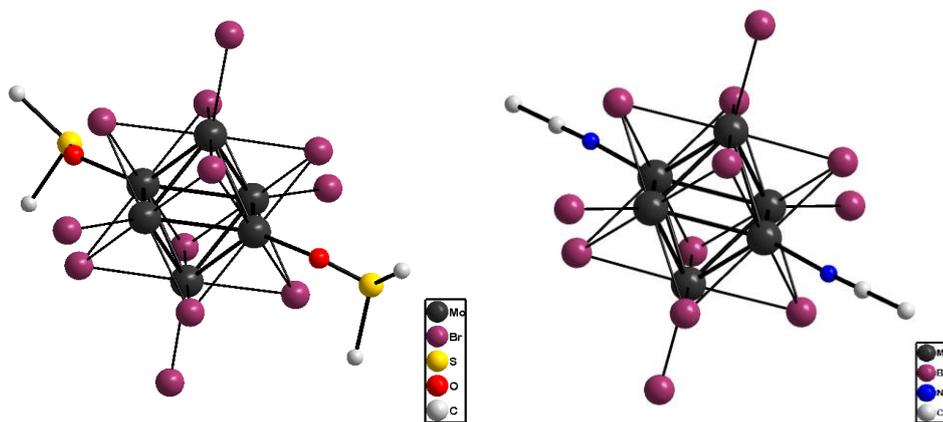


Рис. 1. Строение кластерных комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{DMSO})_2]$ (слева) и $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (справа)

Из-за наличия лабильных терминальных лигандов ($\text{DMSO}, \text{CH}_3\text{CN}$), данные кластерные комплексы способны вступать в реакции замещения даже в мягких условиях. На данном этапе исследования для проведения синтезов наиболее удобным оказался кластерный комплекс $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{DMSO})_2\text{Br}_4]$. Исходя из этого соединения, нами были получены и структурно охарактеризованы продукты замещения с азидными (N_3^-) и роданидными (NCS^-) лигандами. Интересно отметить, что не смотря на ожидание получения соответствующих дизамещенных комплексов, в ходе данных реакций образовывались шестизамещенный комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{L})_6]^{2-}$. Для подтверждения возможности получения дизамещенных продуктов, исходный кластерный комплекс растворялся в этаноле с добавлением избытка Bu_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), что приводило к росту из раствора кристаллов состава $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}(\text{X})_2\text{Br}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (19-73-20109). Автор благодарит научного руководителя Ю. А. Воротникова.

[1] W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.*, **1859**, 77(1), 88.

Исследование параметров кремниевых нанонитей для медицины

Н. А. Полуэктова^а, Д. А. Шишкина^а, И. А. Шишкин^а

^аСамарский университет, Московское шоссе 34, Самара 443086
shishkina.da@ssau.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_069

В настоящее время весьма актуальной областью исследований являются неорганические биосовместимые материалы для адресной транспортировки лекарств. Одним из таких материалов является кремний, поскольку он присутствует в теле человека в качестве микроэлемента, способствующего обмену веществ. Кроме того, частицы кремния способны полностью растворяться в организме, не нанося при этом существенного вреда здоровью. Таким образом, кремниевые наночастицы, изготовленные на основе пористого кремния и нанонитей, могут выступать контейнерами, способными доставить лекарство в конкретный участок тела с минимальным риском побочных эффектов. Существуют исследования, описывающие применение пористого кремния в качестве доставщика лекарств для лечения раковых опухолей [1]. Работ, посвященных биомедицинским свойствам кремниевых нанонитей намного меньше, потому имеет смысл рассмотреть эту тему подробнее.

В данной работе кремниевые нанонити выращивались методом металл-стимулированного химического травления. Процесс создания можно разделить на несколько этапов. Первым этапом было нанесение слоя нитрата серебра на кремниевые пластины, которое проводилось в течении трех минут в растворе 0,2 г нитрата серебра и 45,5 мл плавиковой кислоты. Вторым этапом проводилось непосредственное травление в растворе перекиси водорода и плавиковой кислоты в соотношении 1:10 в течении 40 минут. Третьим этапом с образцов снимались остатки серебра. Для этого, пластины помещались в азотную кислоту.

Затем, для исследования свойств полученных нанонитей, образцы исследовались на оптическом микроскопе НЕОРНОТ 21, сканирующем зондовом микроскопе Интегра Томо и спектрофотометре Shimadzu UV-2450.

На рисунке 1 представлено изображение пластины с кремниевыми нанонитями, полученное на оптическом микроскопе.

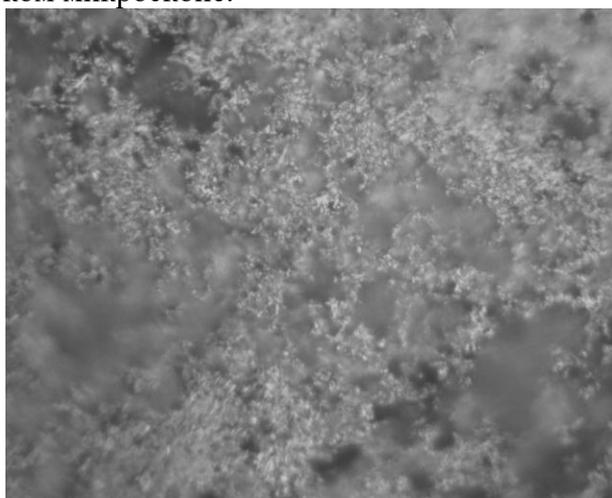


Рис. 1. Фотография поверхности кремниевой пластины с нанонитями

[1] Е. О. Тиходеева, Е. П. Колесова, *Сб. тр. IX Конгресса молодых ученых*, 2021, 339-342.

Влияние размерного фактора на структуру наночастиц NbO: DFT расчеты и эволюционные алгоритмы

И. С. Попов^a, А. А. Валеева^a, А. Н. Еняшин^a

^aИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург 620108
popov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_070

Кристаллическая структура NbO может быть описана структурой типа NaCl (B1) с упорядоченными вакансиями в концентрациях 25% по каждой подрешётке (пр. гр. *Pm-3m*). В ряде работ исследованы области фазовой стабильности NbO в зависимости от температуры и давления, в то время как влияние размерного фактора не рассматривалось. В данной работе проведен поиск структуры наиболее термодинамически стабильных наночастиц NbO стехиометрического состава. Поиск осуществлялся как с использованием кристаллических решеток на основе известных фаз объемного NbO (Nb₃O₃ – пр. гр. *Pm-3m* и Nb₄O₄ – пр. гр. *Fm-3m*) с кубической или сферической морфологией, так и произвольных структур, сгенерированных эволюционными алгоритмами программы USPEX [1]. Оптимизация геометрии и оценка энергий наночастиц в обоих случаях осуществлялись при помощи DFT-GGA-PBE расчетов в программе SIESTA [2].

Показано, что сверхмалые наночастицы Nb₆O₆, Nb₁₂O₁₂, Nb₂₄O₂₄ обладают большей термодинамической стабильностью в виде структур, отличных от решеток объемных кристаллов (рис. 1). Они характеризуются округлой морфологией и аморфной структурой с преобладанием атомов O на поверхности и атомов Nb в объеме наночастиц. На поверхности наночастиц наблюдаются 4-, 6- и 8-членные циклы Nb-O. Полученный результат демонстрирует возможное принципиальное отличие кристаллической решетки NbO в виде наночастиц от решетки макрокристаллов.

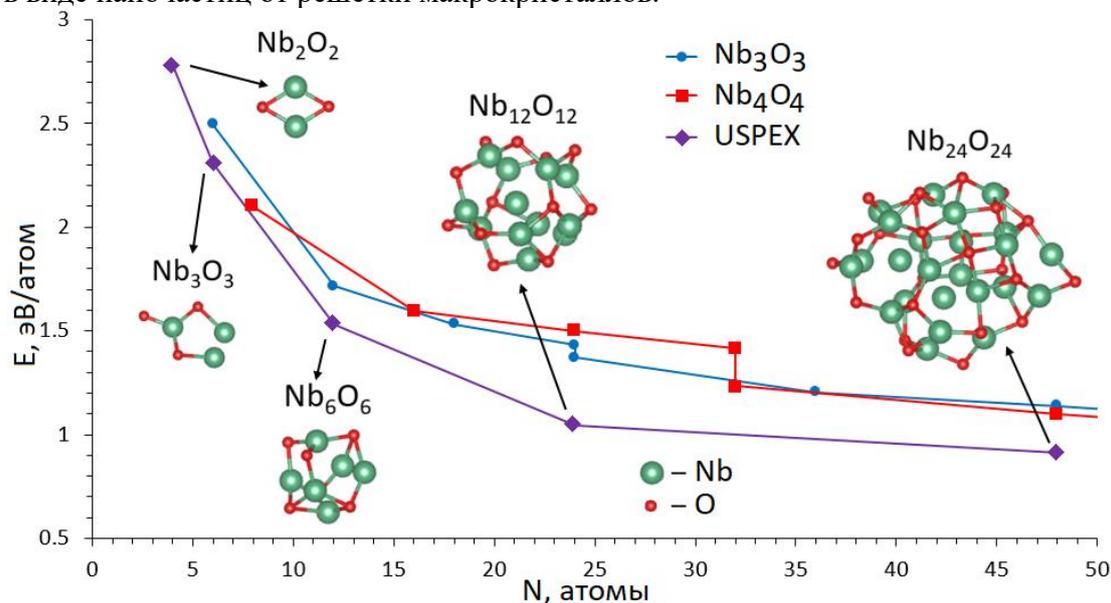


Рис. 1. Сравнение энергий образования кубических наночастиц NbO на основе фазы Nb₃O₃ или Nb₄O₄ и наночастиц NbO, сгенерированных эволюционными алгоритмами программы USPEX

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-20012) в ИХТТ УрО РАН.

- [1] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. Stokes, Q. Zhu, *Comp. Phys. Comm.*, **2013**, 184, 1172.
[2] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2002**, 14(11), 2745.

Гетерометаллические кубановые кластерные комплексы Re/Mo и Re/W

А. С. Пронин^а, Ю. В. Миронов^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_071

В ходе работы были получены первые примеры цианидных гетерометаллических тетраэдрических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов $[\{M_xRe_{4-x}Q_4\}(CN)_{12}]^{6/7-}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se; x = 2, 3$) [1]. Следует отметить, что соединения, содержащие в кластерном ядре и рений, и вольфрам, описаны впервые. Установлено, что основными факторами, влияющими на состав кластерного ядра, являются температура синтеза и соотношение исходных реагентов. Показано, что состав металлоостова в большой степени определяет физико-химические свойства полученных соединений, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные.

Также в данной работе впервые были синтезированы семиядерные $K_8[\{Re_3Se_4(CN)_9\}\{Re_3MSe_4\}(CN)_9]$ ($M = Mo, W$) и $K_7[\{Re_3Q_4(CN)_9\}\{Re_4Q_4\}(CN)_9]$ ($Q = S, Se$), восьмиядерный $K_8[\{Re_8Se_8(\mu-O)_3\}(CN)_{18}]$ и двенадцатиядерный $K_9[\{Re_{12}S_{14}\}(CN)_{27}]$ кластерные комплексы рения. Измерение магнитной восприимчивости семиядерных кластерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

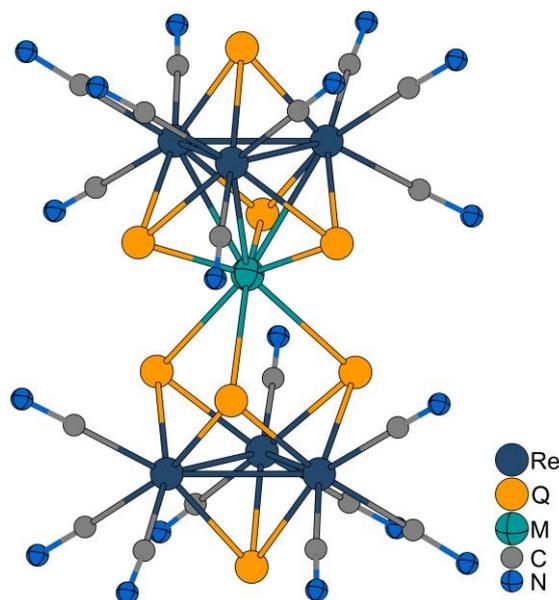


Рис. 1. Строение анионов $[\{Re_3Q_4(CN)_9\}\{Re_3MQ_4\}(CN)_9]^{8-}$ ($M = Re, Mo, W; Q = S, Se$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-13-00058).

[1] A. S. Pronin, Y. M. Gayfulin, T. S. Sukhikh, A. N. Lavrov, V. V. Yanshole, Y. V. Mironov, *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9, 186.

Материалы на основе октаэдрического кластерного комплекса молибдена и хлопковой ткани: от синтеза до биологических исследований

Е. В. Пронина^а, Е. Д. Новикова^а, Л. С. Адаменко^б, А. Ю. Алексеев^б, М. А. Шестопапов^а

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

^бФИЦ ФТМ, ул. Тимакова 2, Новосибирск 630117
svezhentseva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_072

В настоящее время разработка самостерилизующихся материалов, предназначенных для предотвращения распространения инфекционных заболеваний, является актуальной задачей. В качестве активных компонентов таких материалов могут быть использованы октаэдрические кластерные комплексы молибдена с общей формулой $[\{Mo_6I_8\}L_6]^n$ (L = органические/неорганические лиганды), способные фотосенсибилизировать процесс генерации активных форм кислорода, а в качестве носителя – натуральные и синтетические ткани.

В ходе работы была получена и детально охарактеризована серия тканевых образцов на основе кластерного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ и хлопка. Путем варьирования таких параметров как концентрация кластерного комплекса, время и температура синтеза, были определены оптимальные условия получения материала кластер@хлопок. Как и исходный кластерный комплекс полученный материал проявляет фотосенсибилизационную активность, что было продемонстрировано на модельных экспериментах с 1,5-дигидроксиафталином, который использовали как «ловушку» на синглетный кислород. Стоит отметить, что образец на основе кластерного комплекса и хлопка является фотостабильным, а фотосенсибилизационная активность сохраняется даже после стирки в стиральной машине.

В ходе биологических экспериментов было показано, что полученный кластер-содержащий хлопковый материал обладает фотоиндуцируемой противомикробной активностью по отношению к различным бактериям и грибкам (рис. 1), а также проявляет противовирусную активность по отношению к коронавирусу COVID-19 (SARS-CoV-2).

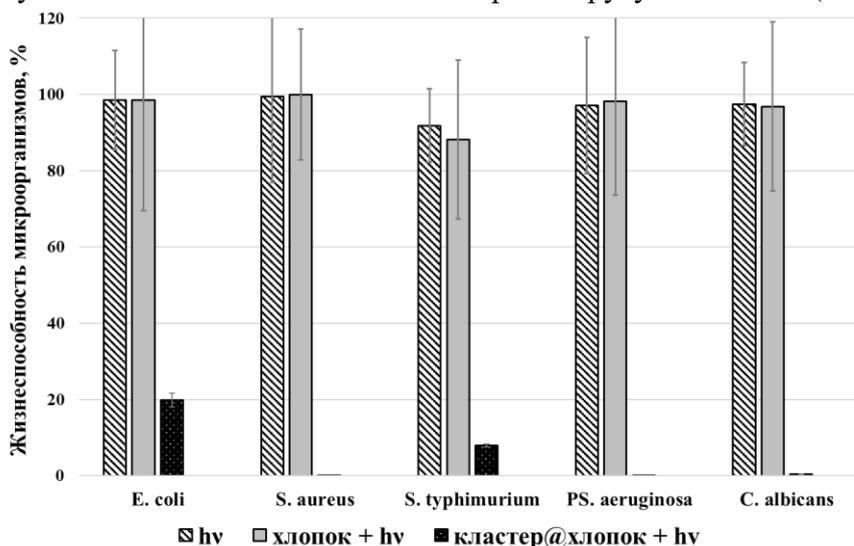


Рис. 1. Фотоиндуцированная противомикробная активность хлопка и материала кластер@хлопок

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-53-26008).

Синтез и изучение оптических свойств наночастиц ZnS, стабилизированных 4-аминотиофенолом

А. Ю. Протасевич^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_073

Сульфид цинка является важным полупроводниковым материалом. Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, таким как узкий, симметричный пик флуоресценции, широкая полоса возбуждения, и высокая фотостабильность, материалы на основе наночастицы сульфида цинка, являются перспективными агентами для использования их в биологии и медицине, например, в качестве сенсоров или биомаркеров. Среди недостатков наночастиц сульфида цинка можно выделить, высокую склонность к агрегации, для решения этой проблемы, поверхность наночастиц “покрывают” молекулами-стабилизаторами. В литературе, в качестве молекул стабилизаторов, при синтезе наночастиц ZnS в водных растворах, широко используется 3-меркаптопропионовая кислота. Однако использование частиц, стабилизированных 3-меркаптопропионовой кислотой, в биологии и медицине является малоперспективным, ввиду высокой токсичности молекулы-стабилизатора. Таким образом, поиск новых стабилизирующих агентов для наночастиц ZnS, является актуальной задачей.

В данной работе нами были синтезированы наночастицы ZnS, стабилизированные 4-аминотиофенолом, которые менее токсичны по сравнению с ранее упомянутой 3-меркаптопропионовой кислотой, а так же молекулы 4-аминотиофенола имеют в своём составе две функциональные группы: -SH-группы для связывания с наночастицами ZnS и -NH₂, которая в дальнейшем может позволить дополнительно модифицировать поверхность наночастиц для более узконаправленных применений.

В ходе работы, автоклавным методом, были успешно получены дисперсии высоколюминесцентных наночастиц ZnS, для которых были изучены оптические свойства и стабильность в водной среде.

Изучение оптических свойств наночастиц ZnS, стабилизированных 4-аминотиофенолом, показало, что интенсивность люминесценции, дисперсии частиц в воде, зависит от pH раствора, что, по-видимому, связано с pH чувствительностью аминогруппы 4-аминотиофенола на поверхности частиц. Кроме того, было установлено, что изменение интенсивности люминесценции наночастиц ZnS, стабилизированных 4-аминотиофенолом, от pH является обратимым.

Было показано, что стабильность частиц, также зависит от pH раствора. Так интенсивность люминесценции дисперсии частиц в растворе с pH = 10, падает на 10% в течение недели, в то время как интенсивность люминесценции частиц в дисперсии с pH = 4 в течение недели не меняется.

Трех- и тетраядерные гетерометаллические комплексы на основе анионов монокарбоновых кислот: синтез, строение и магнитные свойства

И. К. Рубцова^а, С. А. Николаевский^а, Ю. К. Воронина^а, К. А. Бабешкин^а, Н. Н. Ефимов^а,
М. А. Кискин^а, И. Л. Еременко^а

^аИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991
i.rubczowa2014@yandex.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_074

Направленный дизайн новых веществ, обладающих эффектом магнитного упорядочения на молекулярном уровне (мономолекулярный магнетизм), является одним из наиболее актуальных направлений современной координационной химии. Для получения мономолекулярного магнетика необходимо использовать парамагнитный ион металла, обладающий анизотропией магнитных свойств. Анизотропия может быть дополнительно увеличена за счет создания определенных типов координационных полиэдров при связывании лигандов ионом металла. Еще одним инструментом по улучшению эффективности молекулярных магнетиков является увеличение полного спина системы.

Карбоксилатные лиганды используются для увеличения магнитной анизотропии ионов металлов с момента характеристики первого мономолекулярного магнетика. Удобными объектами для дизайна мономолекулярных магнетиков являются 3d-4f-гетерометаллические карбоксилатные комплексы. Анизотропия ионов 3d-металлов может быть настроена за счет использования эффектов лигандного окружения, тогда как вариация ионов 4f-металлов позволяет осуществлять плавную настройку полного спина системы. Другие представители класса гетерометаллических комплексов могут одновременно содержать катионы 3d-металлов и лития. Диамагнитные катионы лития позволяют разносить парамагнитные катионы 3d-металлов в пространстве, что при определенных условиях может оказывать положительное влияние на эффективность соответствующих молекулярных магнетиков.

Синтезированы новые гетерометаллические комплексы на основе анионов пивалиновой кислоты состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) и на основе анионов 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{bzo})_6(\text{py})_4]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{bzo})_6(3\text{Ph-Py})_4]$, $[\text{Co}_2\text{La}(\text{bzo})_7(\text{Hbzo})(4\text{Ph-Py})_3]$, $[\text{Co}_2\text{La}(\text{bzo})_7(\text{quin})_4]$.

Синтезированы новые гетерометаллические комплексы с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ на основе анионов 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной, 3-цианобензойной и 4-цианобензойной кислот состава $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{bzo})_6(\text{bpy})_2]\cdot\text{MeCN}$ и $[\text{Co}_2\text{Li}_2(3\text{-cba})_6(\text{quin})_2]$ и $[\text{Co}_2\text{Li}_2(4\text{-cba})_6(\text{quin})_2]\cdot 2\text{MeCN}$.

Все полученные соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, чистота подтверждена методом РФА.

Проведены магнетохимические исследования полученных соединений. Установлено, что комплексы $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Co}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{bzo})_6(\text{py})_4]$, $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{bzo})_6(3\text{Ph-Py})_4]$, $[\text{Co}_2\text{La}(\text{bzo})_7(\text{quin})_4]$, $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{bzo})_6(\text{bpy})_2]\cdot\text{MeCN}$, $[\text{Co}_2\text{Li}_2(3\text{-cba})_6(\text{quin})_2]$ и $[\text{Co}_2\text{Li}_2(4\text{-cba})_6(\text{quin})_2]\cdot 2\text{MeCN}$ являются молекулярными магнетиками. В результате обобщенного анализа магнитных свойств всех соединений, синтезированных в рамках выполнения данной работы, показано, что тетраядерные гетерометаллические комплексы с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$, в большинстве случаев, превосходят трехядерные $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ -молекулярные магнетики по операционным параметрам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-13-00436-П).

Синтез и исследование сплавов $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ – новых катализаторов разложения хлоруглеводородов

Ю. В. Руднева^а, Ю. В. Шубин^а, П. Е. Плюснин^а, Ю. И. Бауман^б, И. В. Мишаков^б,
А. А. Ведягин^б

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

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

rudneva@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_075

Одним из перспективных подходов к нейтрализации больших объемов хлорорганических отходов, образующихся в химических производствах, является каталитическое разложение хлоруглеводородов на катализаторах на основе никеля и его сплавов. Данный метод имеет серьезное преимущество перед другими методами утилизации хлоруглеводородов, т.к. при разложении хлорорганических веществ образуется углеродный материал (УМ) с развитой поверхностью, который имеет высокий потенциал для практического применения:



С целью пополнения фундаментальных знаний о катализаторах и получения новых эффективных катализаторов данного процесса в рамках представленной работы разработана удобная и воспроизводимая методика синтеза высокодисперсных сплавов в системах Ni-W и Ni-Mo-W, и испытаны их каталитические свойства в модельной реакции разложения 1,2-дихлорэтана.

Методика синтеза сплавов основана на водородном восстановлении специально синтезированных многокомпонентных соединений-предшественников. Получены серии образцов с варьированием содержания W и Mo в пределах 0,5-10 вес.%. Методом рентгенофазового анализа подтверждено формирование однофазных сплавов. Полученные сплавы обладают пористой структурой, сформированной из связанных перемычками фрагментов размером от 500 нм до 2 мкм (рис. 1а). Пористая структура сплава позволяет в данном случае снизить индукционный период при активации катализатора в 2 раза по сравнению с катализатором на основе чистого никеля.

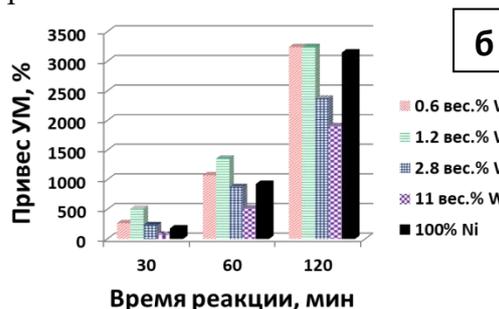
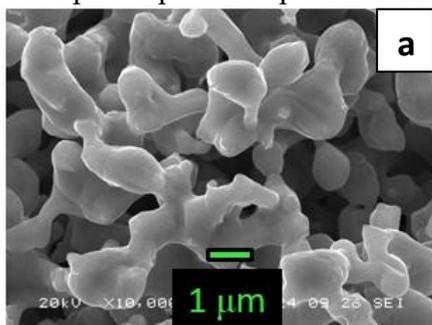


Рис. 1. (а) – Микрофотография СЭМ полученного сплава $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ (7 вес.% Mo, 1 вес.% W); (б) – выход УМ, полученного в реакции разложения 1,2-дихлорэтана на катализаторах $Ni_{1-x}W_x$ в течение 30, 60 и 120 мин. Температура процесса – 600 °С

В результате исследования каталитической активности полученных образцов обеих систем в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением углеродных волокон показано, что наибольшую каталитическую активность демонстрируют биметаллические сплавы $Ni_{1-x}W_x$ с содержанием вольфрама 0.6 и 1.2 вес.% (рис. 1б). В тройной системе наиболее активным является сплав, обогащенный по молибдену (92 вес.% Ni, 7 вес.% Mo, 1 вес.% W). Данные сплавы проявляют более высокую активность по сравнению с аналогичным катализатором на основе чистого никеля.

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

Синтез и свойства пятиядерных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама

Ю. В. Савина^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_076

Халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама являются хорошо изученным классом соединений и демонстрируют ряд полезных свойств: высокая рентгеноконтрастность и наличие обратимых окислительно-восстановительных переходов. Большинство описанных в литературе соединений содержат кластерные ядра состава M_3Q_7 , M_3Q_4 , M_4Q_4 , M_6Q_8 ($Q = S, Se, Te$). При этом образование пятиядерных халькогенидных кластеров ранее не было описано, и известно лишь несколько галогенидных кластерных комплексов $[\{Mo_5X_8\}X_5]^{n-}$ ($X = Cl, Br$) $[\{W_5X_8\}X_5]^{n-}$ ($X = Br, I$).

В данной работе был получен ряд новых халькогенидных квадратно-пирамидальных кластеров молибдена и вольфрама, которые можно описать общей формулой $[\{M_5Q_5pz_4\}(pzH)_5]^{2+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$). Все соединения были получены из Mo_6Br_{12} и W_6Cl_{12} для молибдена и вольфрама соответственно. В зависимости от халькогена в кластерном ядре в работе были применены одно- (взаимодействие M_6X_{12} , Na_2S , и S в расплаве пиразола) или двухстадийные (последовательное замещение внутренних и внешних лигандов в M_6X_{12}) синтезы. Для всех полученных соединений были изучены окислительно-восстановительные свойства и показано наличие двух обратимых одноэлектронных переходов с образованием форм $[\{M_5Q_5pz_4\}(pzH)_5]^{1+}$ и $[\{M_5Q_5pz_4\}(pzH)_5]^0$.

Также было установлено, что полученные кластеры вступают в реакцию с бромом, что приводит к селективному бромированию мостиковых пиразолат-лигандов с образованием $[\{M_5Q_5(4-Brpz)_4\}(pzH)_5]^{2+}$. При такой модификации лигандного окружения окислительно-восстановительные свойства сохраняются.

Все полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами (ИК-, ЯМР, ЭПР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ).

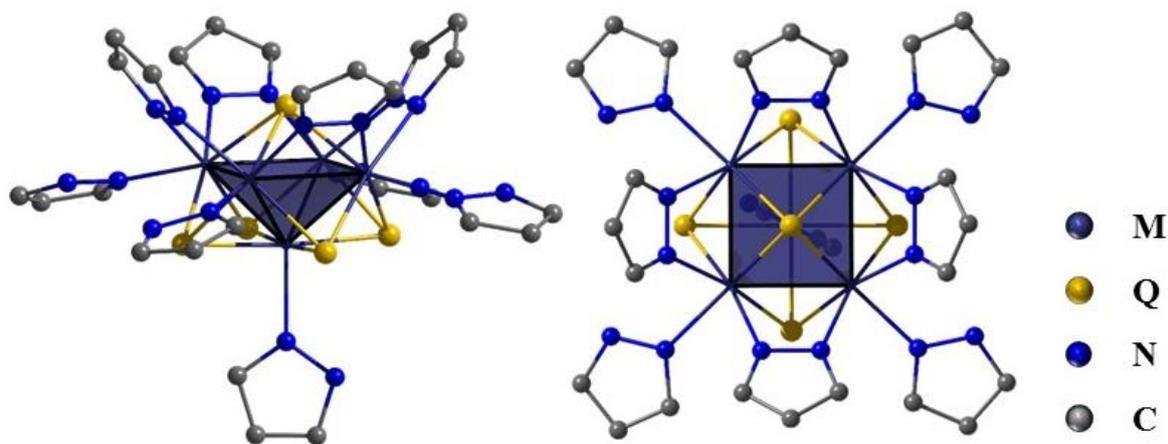


Рис. 1. Строение кластерного комплекса $[\{M_5Q_5pz_4\}(pzH)_5]^{n+}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-20109).
Автор благодарит научного руководителя к. х. н. А. А. Иванова.

Синтез биметаллических комплексов ($^{tBu}PXCYP$)Pd(μ -OC)M(CO) $_2$ L и исследование их каталитической активности в реакции дегидрирования муравьиной кислоты

Д. В. Седлова^{a,b}, Е. С. Осипова^a, Е. И. Гуцул^a, Н. В. Белкова^a, Е. С. Шубина^a

^aИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, Москва 119334

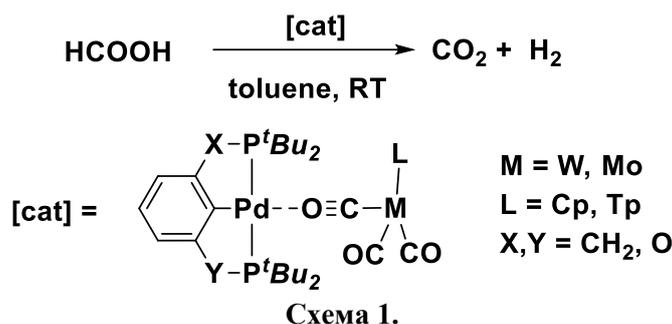
^bНИУ ВШЭ, ул. Вавилова 7, Москва 117312

dvsedlova@edu.hse.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_077

Актуальной проблемой 21 века остается поиск химических систем безопасного хранения водорода, основанных на обратимом (де)гидрировании. Примером такой системы является муравьиная кислота (НСООН), поскольку она нетоксична, содержит 4,4% H₂ по массе и разлагается на СО₂ и H₂ в присутствии катализатора [1]. В реакциях каталитического (де)гидрирования отлично проявили себя бифункциональные катализаторы, в которых основной и кислотный центр находятся в одной молекуле или в разных [2]. Недавно была продемонстрирована эффективность биметаллического аналога фрустрированной Льюисовой пары (^{tBu}PCP)Pd(μ -OC)W(CO) $_2$ Cr [3] в реакции дегидрирования амин-боранов [4].

В рамках данной работы был синтезирован и охарактеризован ряд биметаллических комплексов ($^{tBu}PXCYP$)Pd(μ -OC)M(CO) $_2$ L (X, Y = CH₂, O; L = Cr, Tr; M = Mo, W). Было обнаружено, что полученные комплексы проявляют каталитическую активность в реакции дегидрирования муравьиной кислоты (Схема 1). В результате волюметрических исследований было продемонстрировано влияние лигандов, атома металла и температуры на скорость протекания каталитической реакции. Исследование процесса в стехиометрических условиях методами ИК (ν_{CO}) и ЯМР (¹H, ³¹P) спектроскопии позволило установить интермедиаты реакции. На основании исследований кинетики дегидрирования НСООН была выявлена скорость-определяющая стадия процесса – выделение СО₂, найден порядок реакции по субстрату и катализатору, а также предложен механизм реакции.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00459.

[1] Sordakis K., Conghui T., Vogt L.K. et al. *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 372.

[2] Ikariya T., Shibusaki M. (ed.). *Bifunctional molecular catalysis*, Springer Science & Business Media, **2011**, 37.

[3] Osipova E. S., Belkova N.V., Epstein L.M. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016, 1415.

[4] Osipova E. S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I. et al. *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 3682.

Фазовые переходы в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с алкил-пиридил-замещенными нитроксилами

К. А. Смирнова^{a,б}, С. Е. Толстикова^a, А. С. Богомяков^a, Г. А. Летягин^a, Г. В. Романенко^a,
В. И. Овчаренко^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

k.smirnova@tomo.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_078

Гетероспиновые комплексы на основе бис(гексафторацетилацетоната) $\text{Cu}(\text{II})$ ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) с нитронилнитроксильными радикалами привлекают интерес исследователей как класс материалов, проявляющих магнитно-структурные фазовые переходы под воздействием температуры, давления или света [1]. Было показано, что варьирование заместителей в органических радикалах оказывает влияние на температуру и характер магнитной аномалии, возникающей вследствие структурных трансформаций в координационном окружении меди(II) [2].

В настоящей работе синтезирована серия новых цепочно-полимерных комплексов $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]_{\infty}$, где L^{R} – алкил-пиридил-замещенный нитронилнитроксильный радикал, $\text{R} = \text{Me}, \text{MeO}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{CP}$ (циклопентил). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура исследованных цепочно-полимерных комплексов $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]_{\infty}$ образована циклическими димерами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$, объединенными в цепь фрагментами $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}$ (рис. 1а). При исследовании магнитных свойств комплексов обнаружено значительное изменение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры, что свидетельствует о наличии фазового перехода (рис. 1б).

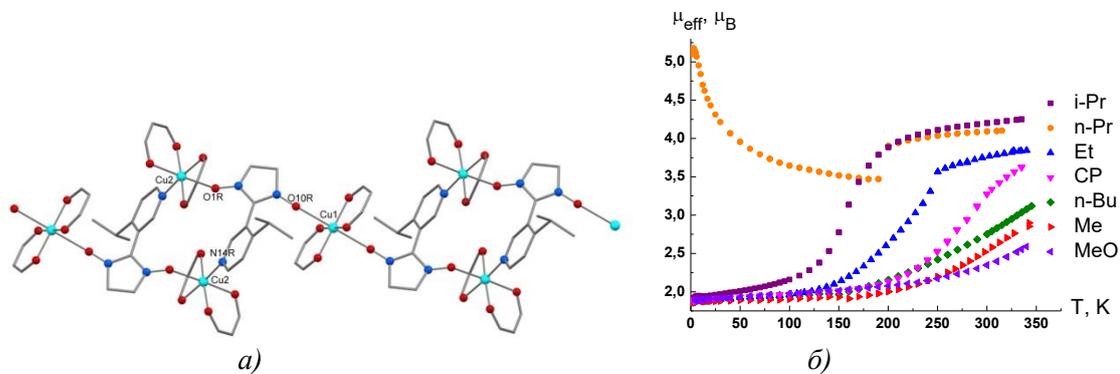


Рис. 1. Структура цепочки $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{i\text{-Pr}}]_2\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_{\infty}$ (а); температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (б)

Структурные данные, полученные в интервале температуры 335 – 100 К, показали, что при фазовом переходе происходят значительные изменения координационного окружения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в димерных фрагментах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$, при которых происходит смена координации нитронилнитроксила с аксиальной на экваториальную. Установлена взаимосвязь между температурой фазового перехода и объемом свободного пространства, занимаемого заместителем пиридинового фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 18-13-00380).

[1] V. I. Ovcharenko, *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, **2010**, pp. 461-506.

[2] S. E. Tolstikov, et al. *Polyhedron*, **2015**, *100*, 132.

Координационные соединения лантанидов(III) с производными енаминона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства

К. С. Смирнова^а, Е. А. Иванова^а, И. П. Поздняков^б, В. В. Доценко^в

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

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

^вКубГУ, ул. Ставропольская 149, Краснодар 350040

smirnova_ksenya96@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_079

Ввиду больших координационных чисел (от восьми до двенадцати), характерных для ионов лантанидов(III), координационная химия этого ряда металлов активно развивается на протяжении нескольких десятилетий. В литературе имеются примеры соединений разного строения и ядерности, разнообразие при этом также наблюдается и в геометрии координационного полиэдра, например, для координационного числа 10 можно выделить четырнадцать различных типов. Помимо этого, комплексные соединения лантанидов также привлекательны своими люминесцентными и магнитными свойствами. Данная работа направлена на получение, изучение структурных особенностей и фотолюминесценции координационных соединений лантанидов(III) с производными енаминона. Этот класс органических соединений известен как прекурсоры в органическом синтезе, однако координационная химия вместе с фотолюминесценцией для производных енаминона практически не изучена.

В ходе работы были получены как мооядерные комплексные соединения с общей формулой $[\text{LnL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$, так и полимерные соединения – $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ с 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом и его метокси- и метилзамещенными аналогами. Рентгеноструктурный анализ показал, что лиганды могут координироваться как бидентатно-мостиковым способом (рис. 1), так и монодентатно. В спектрах эмиссии лигандов наблюдаются уширенные полосы, а цвет излучения меняется в зависимости от наличия и положения в бензольном кольце метокси- или метильных функциональных групп. В спектрах излучения некоторых комплексов помимо характерных для конкретного иона лантанида(III) узких полос наблюдаются также широкие полосы флюоресценции лиганда.

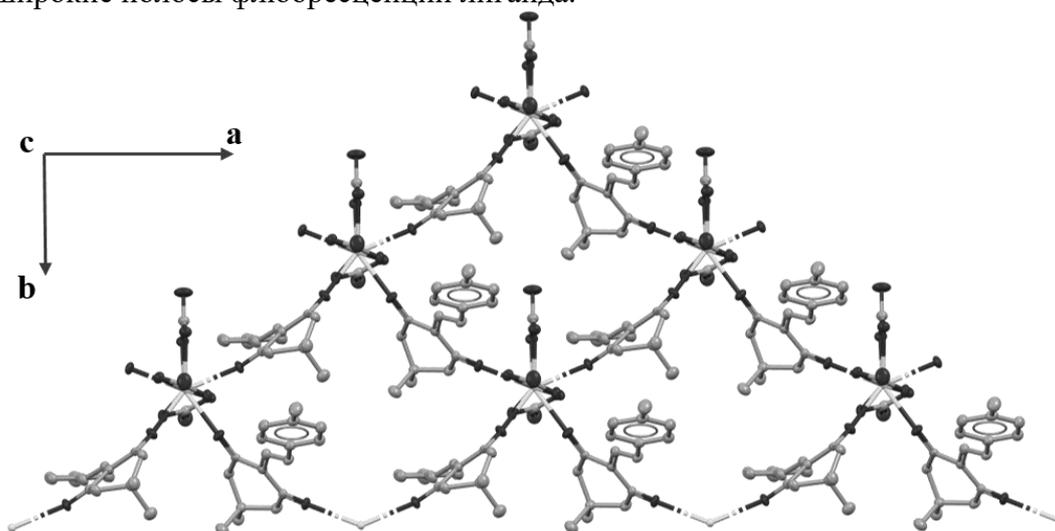


Рис. 1. Структура полимерного комплекса на примере $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$ с 2-[[4-метилфенил)амино]метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207). Авторы благодарят научного руководителя к.х.н. Е. В. Лидер.

Синтез моно- и биядерных комплексов палладия и никеля (II), содержащих оксадитиоэфирные лиганды, и их каталитическая активность в полимеризации норборнена

А. В. Сучкова^а, Д. С. Суслов^а, З. Д. Абрамов^а, М. В. Быков^а, М. В. Пахомова^а

^аИГУ, ул. К. Маркса 1, Иркутск 664003

nasyaya27@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_080

Среди комплексов переходных металлов с тиоэфирами в качестве лигандов особое внимание уделяется комплексам палладия(II). Сообщалось о применении данных комплексов палладия в качестве предшественников катализаторов для аллильного замещения, сочетания Судзуки-Мияуры и сополимеризации олефинов с монооксидом углерода. [1,2] Кроме того, в последние десятилетия соединения палладия (II) привлекают значительное внимание в качестве катализаторов (со)полимеризации олефинов. Среди различных олефинов полимеры норборнена (ПНБ) и его производных, полученные по аддитивному механизму, перспективны для применения в электронной промышленности и оптике, а также для мембранного газоразделения. Каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля в различных степенях окисления проявляют высокую активность при аддитивной полимеризации НБ. Однако о применении оксадитиоэфир-хелатных комплексов палладия и никеля в этой реакции до сих пор не сообщалось.

Были получены новые дихлоридные комплексы палладия с оксадитиоэфирными лигандами, имеющих состав: *транс*-[PdCl₂(μ-L)]₂, где L = R-C₂H₄SOC₂H₄S-R, R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr, ⁿBu, ⁱBu, *n*-гексил, бензил (рис. 1). В докладе представлены данные анализа структурных особенностей этих комплексов (элементный анализ, ЯМР-, ИК-спектроскопия, ESI-MS, расчеты методом DFT), а также результаты исследования их каталитической активности в реакции аддитивной полимеризации норборнена. Для комплекса *транс*-[PdCl₂(ⁱPr-C₂H₄SOC₂H₄S-ⁱPr)]₂ было подтверждено образование 16-членных биядерных структур. Спектроскопические исследования ЯМР при переменной температуре и расчеты DFT подтвердили динамическое связывание оксадитиоэфирных лигандов, характеризующееся наличием различных диастереоизомеров в растворе. Было показано, что в присутствии сокатализатора AlⁱBu₂Cl комплексы состава *транс*-[PdCl₂(μ-L)]₂ активны в аддитивной полимеризации норборнена. Диапазон активности: 10⁵–10⁷ гПНБ·мольPd⁻¹·ч⁻¹. В докладе также обсуждаются результаты синтеза дибромидных комплексов никеля (II) состава [NiBr₂L] и результаты исследования их каталитических свойств в низкомолекулярной олигомеризации пропилена.

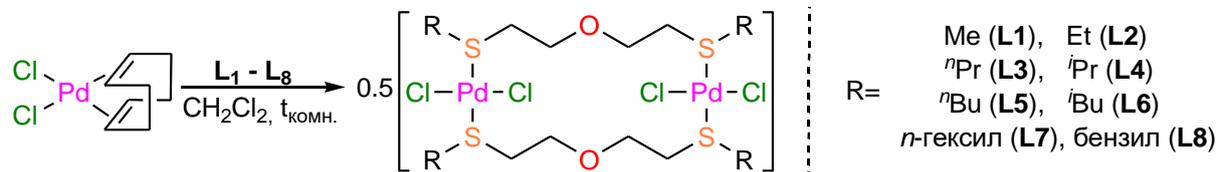


Рис. 1. Схема синтеза дихлоридных комплексов Pd (II) с оксадитиоэфирными лигандами

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022). Сучкова А. В. выражает благодарность ИГУ за финансовую поддержку (Грант ИГУ для молодых ученых №091-22-314 «Низкомолекулярная олигомеризация пропилена в присутствии никелевых катализаторов»).

[1] S. Kumar, G. K. Rao, A. Kumar, M. P. Singh, A. K. Singh, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16939.

[2] A. Masdeu-Bulto, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 242, 159.

Электронная структура и термоэлектрические свойства лантаноид-замещенных твёрдых растворов дисульфида меди-хрома

М. М. Сыроквашин^а, Е. В. Коротаев^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_081

Твёрдые растворы на основе слоистого дисульфида меди-хрома CuCrS_2 являются функциональными материалами, которые обладают широким спектром перспективных, с точки зрения практического применения, свойств: термоэлектричество [1, 2], ионная проводимость [3], магнитные свойства [4], а также фазовый переход металл-диэлектрик [1, 4]. Функциональными свойствами данного класса соединений можно управлять посредством катионного замещения исходной CuCrS_2 -матрицы атомами переходных и редкоземельных металлов. В процессе катионного замещения происходит перестройка электронной структуры матрицы, вызванная наличием дополнительных вкладов состояний допирующих атомов [1], что в некоторых случаях позволило достигнуть улучшения термоэлектрических характеристик твёрдых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ относительно исходной матрицы. Таким образом, одним из ключевых вопросов в оптимизации и прогнозировании свойств данного класса соединений является исследование особенностей электронной структуры. Соответствующая информация может быть получена, как посредством квантово-химических расчётов, так и посредством использования экспериментальных спектроскопических методов. В данной работе был использован комплексный подход, заключающийся в комбинировании высокоэффективных спектральных методов (XANES, РФЭС) и данных DFT расчётов с целью исследования связи электронного строения и термоэлектрических свойств $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$. Особый интерес представляет катионное замещение ионами лантаноидов, так как проявление интересных физических свойств является характерным для халькогенидов лантаноидов, а природа соответствующих свойств, обусловлена, прежде всего, особенностями заполнения и строения $4f$ -уровней. В данной работе были исследованы термоэлектрические и электрофизические свойства твёрдых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}_2$. Полученные данные были сопоставлены с результатами квантово-химических расчётов плотности состояний атомов в программном пакете BAND, а также экспериментальными данными XANES- и РФЭС-спектроскопии.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10073).

- [1] E. V. Korotaev, M. M. Syrokvashin, I. Yu. Filatova, et al., *Sci. Rep.*, **2021**, *11*, 18934.
- [2] E. V. Korotaev, M. M. Syrokvashin, I. Yu. Filatova, et al., *J. Electron. Mater.*, **2018**, *47*, 3392.
- [3] G. R. Akmanova, A. D. Davleshina, *Lett. Mater.*, **2013**, *3*, 76.
- [4] E. V. Korotaev, M. M. Syrokvashin, I. Yu. Filatova, et al., *Materials*, **2021**, *14*, 5101.

Синтез соли на основе вольфрамового полиоксометаллата и молибденового кластерного комплекса, изучение ее свойств

А. В. Томиленко^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.tomilenko1@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_082

Полиоксометаллаты (ПОМ) – это соединения, образованные тремя или более оксоанионами переходных металлов в высших степенях окисления, которые связаны между собой мостиковыми атомами кислорода. ПОМ в настоящее время активно исследуются, так как проявляют большой спектр свойств, что делает их перспективными для фотокатализа, электрокатализа, хранения энергии, биомедицины и т.д. [1]. Их свойства можно варьировать комбинацией с различными катионами. В качестве катионов могут выступать октаэдрические галогенидные кластерные комплексы $[M_6X_8L_6]^{n+}$ ($M = Mo, W, Re$; $X = Cl, Br, I$; L – нейтральный лиганд). Эти комплексы примечательны тем, что они обладают высоким поглощением в видимой области, выдающимися люминесцентными свойствами, фотостабильностью, способностью сенсibilизировать генерацию синглетного кислорода [2]. Сочетая катионные кластерные комплексы и анионы полиоксометаллатов, мы можем получить большое разнообразие комбинаций соединений с различными свойствами

В качестве катиона в данной работе был использован кластерный комплекс молибдена $[Mo_6I_8(DMSO)_6]^{4+}$, в качестве аниона – полиоксометаллат $[W_6O_{19}]^{2-}$. В докладе будут представлены новый метод синтеза $[Mo_6I_8(DMSO)_6](NO_3)_4$ и два метода получения соли состава $[Mo_6I_8(DMSO)_6][W_6O_{19}]_2$ (**1**). Полученная соль (**1**) проявляет яркую красную люминесценцию под действием света 355 нм ($\Phi_{em} = 0.25$) и рентгеновского излучения. Кроме того, соединение (**1**) проявило удивительную устойчивость по отношению к воде, что позволило получить наночастицы на его основе. Наночастицы также обладают яркой красной люминесценцией. С помощью метода МТТ было показано, что наночастицы в концентрации 0,3 мг/мл не проявляют цитотоксического эффекта и активно проникают в клетки, что делает их интересными с точки зрения биовизуализации.

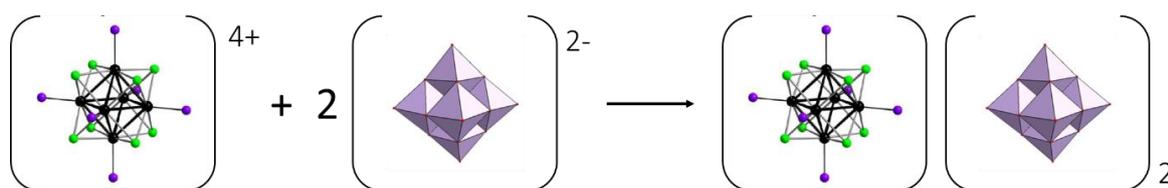


Рис. 1. Схема получения соли (**1**) с кластерным комплексом $[Mo_6I_8(DMSO)_6]^{4+}$ и полиоксометаллатом $[W_6O_{19}]^{2-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №22-73-10174). Автор благодарит научного руководителя д. х. н. М. А. Шестопалова, Д. В. Евтушок, Т. Н. Позмогову.

[1] Y. Zhou, G. Chen, Z. Long, J. Wang, *RSC Adv.*, **2014**, 4(79), 42092.

[2] A.-D. Fuhrmann, A. Seyboldt, A. Schank, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, (37), 4259.

Получение и исследование нитроаквакомплексов иридия(III)

П. А. Топчиян^a, Д. Б. Васильченко^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_083

Иридий содержащие материалы нашли широкое применение в различных каталитических процессах от селективных преобразований органических соединений, до разложения гидразина и воды, а люминесцентные свойства, характерные для многих комплексных соединений иридия с гетероциклическими лигандами, делают их крайне полезными в качестве сенсбилизаторов, эмиттеров в OLED-устройствах, в фотодинамической терапии онкозаболеваний и многом другом. При этом, на данный момент основными исходными реагентами являются галогенсодержащие соединения иридия. В тоже время известно, что галогенид-ионы могут пагубно влиять на получаемые изделия.

В случае таких металлов как родий, платина, палладий и рутений существуют коммерчески доступные, гидроксо-, нитрато- и нитрокомплексы, которые активно применяются в качестве стартовых соединений. Однако в случае иридия на данный момент нет систематических исследований по получению подобных предшественников в экономически целесообразной форме.

В качестве подобной альтернативы мы рассматриваем нитроаквакомплексы иридия(III). Данные соединения могут быть достаточно легко получены из гексанитроиридатов, являющихся полупродуктами аффинажа платиновых металлов, а кроме того они обладают рядом полезных свойств - термическая лабильность лигандов, высокая растворимость в воде и ряде органических растворителей, делает их перспективными в качестве предшественников для приготовления иридий содержащих гетерогенных катализаторов. Отдельно стоит отметить сильное транс-влияние NO₂-лигандов, представляющее интерес с точки зрения замещения аквалигандов на органические моно- и бидентатные молекулы, для получения широкого спектра различных смешаннолигандных соединений иридия.

В настоящей работе рассмотрены процессы формирования нитроаквакомплексов иридия(III) вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{3-n}$ в ходе гидротермального преобразования солей гексанитроиридатов ($[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$), а также рассмотрена возможность применения данных соединений в качестве предшественников для гетерогенных катализаторов.

Комплексы меди с дииминовыми лигандами как катализаторы окисления алканов и спиртов

Я. С. Фоменко^a, М. И. Гонгола^b, А. Л. Гущин^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

fomenko@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_084

Металлокомплексный катализ активно развивающаяся область современной координационной химии. В качестве катализаторов могут быть использованы комплексы металлов первого переходного ряда (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Одним из актуальных процессов в каталитической химии, в котором могут быть использованы такие металлы (V, Fe, Cu), является окисление предельных углеводородов пероксидами, как наиболее инертных компонентов нефти. Такая функционализация приводит к образованию кислородсодержащих продуктов, таких как спирты, альдегиды, кетоны и т.д., которые являются чрезвычайно важными и полезными соединениями в химической и в фармацевтической промышленности.

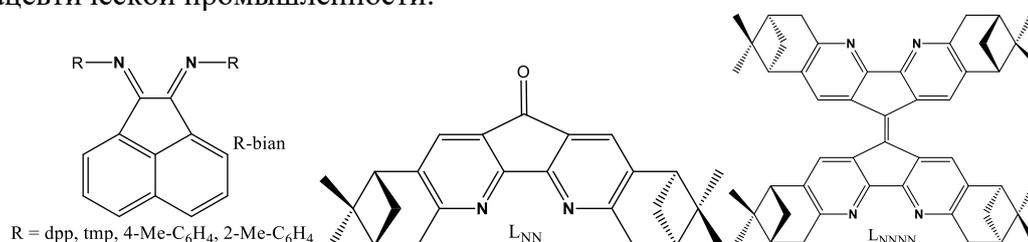


Рис. 1. Структура лигандов, использованных в работе

В данной работе были получены комплексы меди(II) с дииминовыми лигандами класса дипинодиазафлуорена [1] и редокс-активными BIAN лигандами (рис. 1). Лиганды данного типа в значительной степени определяют химические и физико-химические свойства комплексов металлов на их основе. Кроме того, такие лиганды могут усиливать каталитическую активность комплекса, так как сами могут принимать участие в процессах переноса электрона. При взаимодействии CuX_2 с лигандами в соотношении 1:1 были получены комплексы состава $[\text{CuX}_2(\text{R-bian})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{dpp}, \text{tmp}, 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4, 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4$) при использовании BIAN лигандов и $[\text{CuX}_2(\text{L}_{\text{NN}})]_2$ и $[(\text{CuX}_2)_2\text{L}_{\text{NNNN}}]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) при использовании производных дипинодиазафлуорена. Кроме того, при взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с двумя эквивалентами R-bian были получены бисхелатные комплексы состава $[\text{Cu}(\text{R-bian})_2](\text{NO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{dpp}, \text{tmp}, 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4$). Полученные комплексы были детально охарактеризованы набором физико-химических методов, в том числе РСА, ЭПР и магнетохимические исследования. Полученные комплексы были протестированы в качестве катализаторов окисления циклогексана пероксидом водорода и фенилэтанола и циклогексанола трет-бутилгидропероксидом в мягких условиях. Комплекс $[(\text{CuCl}_2)_2\text{L}_{\text{NNNN}}]_n$ показал наибольшую активность в процессе окисления циклогексана (суммарный выход продуктов окисления 50%, TON = 460).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-23-20123) и правительства Новосибирской области (договор п-39).

[1] I. S. Fomenko, M. Afewerki, M. I. Gongola, E. S. Vasilyev, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, G. B. Shul'pin, D. G. Samsonenko, V. V. Yanshole, V. A. Nadolnny, A. N. Lavrov, A. V. Tkachev, A. L. Gushchin, *Molecules*, **2022**, 27(13), 4072.

Особенности электронного транспорта в слоистых кобальтатах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

Д. И. Фролов^{a,б}, Е. Н. Ткачев^a, А. Н. Лавров^a, Л. П. Козеева^a, М. Ю. Каменева^a,
В. Ю. Комаров^a, В. А. Кузнецов^{a,б}

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

^бНГТУ, пр. Карла Маркса 20, Новосибирск 630073

frolov.dmi3@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_085

Сложные оксиды переходных металлов интересны большим разнообразием составов, что приводит к высокому разнообразию свойств. Интересным представителем данной группы соединений является $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. В лаборатории физики низких температур ИИХ СО РАН ранее уже проводились исследования данного соединения, в ходе чего был обнаружен фазовый переход в диапазоне температур от 295 до 305 К. Было выяснено, что данный переход связан с отсутствием стабильности гексагональной структуры. В соединениях, исследуемых в данной работе, кобальт замещался небольшим количеством алюминия ($y = 0,5$), что позволяло стабилизировать структуру. Поликристаллические образцы были получены твердофазовым синтезом в ИИХ СО РАН. Образцы были охарактеризованы рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией. Оригинальные методики отжига и закалки образцов в вакуумной и кислородной среде позволяли добиться значения x с точностью до тысячной атомной массы. С помощью 4-х контактного метода были измерены температурные зависимости удельного электросопротивления набора образцов $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода ($x = 0 \div 0,93$) в интервале температур 68 - 350 К. Удельное Электросопротивление образцов понижалось с увеличением концентрации кислорода. Для $x = 0$ $\rho = 38,69 \text{ Ом}\times\text{см}$; $x = 0,883$ $\rho = 10,71 \text{ Ом}\times\text{см}$ при $T = 280 \text{ К}$.

Температурные зависимости электросопротивления образцов $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$ имеют экспоненциальный рост сопротивления при понижении температуры, что характеризуется системами с локальным беспорядком. Электронным транспортом в таких системах является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Для того чтобы определить параметры электронного транспорта в соединении $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$, из экспериментальных данных вычислялись значения энергии активации от температуры: $E_{\text{эфф}}$. Далее проводилась нелинейная аппроксимация полученной зависимости по формуле aT^b , где $b = 1 - 1/(n + 1)$, а n – размерность системы. Установлено, что $b \approx 1/2$ ($n = 1$) для всего набора образцов $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода x . Такое значение $n = 1$ можно объяснить либо в рамках модели кулоновской щели Эфроса-Шклофского, либо одномерной прыжковой проводимости Мотта с переменной длиной прыжка.

Температурные зависимости магнитного момента образцов были измерены от 2 К до 350 К в магнитных полях до 1 Тл с помощью СКВИД-магнитометра MPMS. Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости установлено, что образцы являются сильно фрустрированным антиферромагнетиком. Ниже 50 К наблюдается термомагнитная необратимость, характерная для состояния спинового стекла. Можно предположить, что это связано с геометрической фрустрацией: магнитные моменты трех ионов кобальта в треугольной решетке не могут выстроиться антиферромагнитно. По-видимому, с этим же явлением связан и электронный транспорт: носителям тока для движения по локализованным областям необходимо активационно преодолеть некий барьер (кулоновскую щель), который связан с изменением локального магнитного порядка ионов кобальта.

Механохимический синтез и исследование сплавов ванадия с хромом, никелем и медью для мембран с селективной водородной проницаемостью

С. Н. Харина^a

^aИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
s.kharina@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_086

Целью настоящего исследования является поиск новых материалов для мембран с селективной водородной проницаемостью, отвечающим высоким показателям термической, механической прочности, химической устойчивости в восстановительной среде, а также к водородному охрупчиванию. Кроме того, полученные материалы должны обладать высокой протонно-электронной проводимостью. Нанокompозитный материал, включающий металлическую фазу и фазу сложного оксида, призван объединить вышеперечисленные свойства.

В качестве металлической фазы перспективным является использование сплавов на основе ванадия, обладающих сравнимо высокой проницаемостью водорода сквозь кристаллическую решетку металла по сравнению с широко используемым для создания металлических мембран палладием. Для решения проблемы водородного охрупчивания и удешевления материала ванадий легируют Ni, Cr и Cu. Добавление Ni позволяет добиться высокой водородной проницаемости в более широком диапазоне температур, снизить растворимость водорода в сплаве [1]. При легировании Cr достигается баланс между коэффициентом диффузии, проницаемостью и растворимостью водорода, а внедрение ГЦК-кристаллическая структуры меди в ОЦК-матрицу ванадия придает пластичности и механической прочности [2].

Образцы сплавов ванадия и были приготовлены методом механохимической активации, позволяющим за короткое время (20-40 мин) получать однофазный целевой продукт. При проведении синтеза варьировались такие параметры, как время мехактивации и состав реакционной среды (воздух, аргон).

Генезис структуры и текстуры сплавов ванадия исследованы с использованием РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ высокого разрешения и СЭМ с элементным анализом.

[1] Сипатов, И. С. Структура и физико-химические свойства водородпроницаемых сплавов ванадия с никелем, кобальтом и титаном: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / И.С. Сипатов. Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук. Екатеринбург, 2020. 115 с.

[2] X. Li, F. Huang, D. Liu, X. Liang, R. Chen, M. Rettenmayr, Y. Su, J. Guo, H. Fu, *J. Membr. Sci.*, **2017**, 524, 354.

Структурная диагностика нанесенных никельсодержащих катализаторов Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ для процесса метанирования оксида углерода

Н. А. Харченко^{a,б}, В. П. Пахарукова^{a,б}, Д. И. Потёмкин^{a,б}, О. А. Стонкус^a,
А. А. Сараев^a, А. М. Горлова^{a,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

n.kharchenko@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_087

Разработка катализаторов для процесса селективного метанирования оксидов углерода является важной задачей в области гетерогенного катализа ввиду их применения в водородной энергетике для очистки водородного топлива от СО, а также в качестве технологии хранения водорода в виде синтетического природного газа.

Эффективными и экономически привлекательными представляются никелевые катализаторы на основе диоксида церия Ni/CeO₂ или смешанного оксида Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂. Диоксид церия играет роль кислородного буфера в окислительно-восстановительных реакциях из-за легкости протекания переходов Ce⁴⁺-Ce³⁺ и большой диффузионной подвижности ионов кислорода, а введение циркония способствует улучшению термической стабильности функциональных материалов. Более того, возможное взаимодействие между частицами никеля и носителя может приводить к появлению дополнительных кислородных вакансий на границе металл-носитель. В литературе такие предположения были сделаны из исследований рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния [1-3]. Однако, доказательств, полученных прямыми структурными методами диагностики, нет.

Данная работа посвящена исследованию структурной организации нанесенных катализаторов Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂, а также изучению влияния восстановительных условий на структуру катализаторов современными методами рентгеноструктурного анализа, в частности *ex situ* и *in situ* рентгеновской дифракции, метода радиального распределения атомных пар (PDF) и других методов диагностики структуры и состава композитных наноматериалов (электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), РФЭС, термопрограммируемое восстановление (ТПВ)) [4].

Анализ данных рентгеновской дифракции и исследований ПЭМ для испытанных каталитических материалов показал сильное взаимодействие металла Ni с частицами носителя Ce_{1-x}Zr_xO₂, приводящее к включению части ионов никеля в кристаллическую решетку смешанного церий-циркониевого оксида с образованием твердого раствора замещения. Мягкие температурные условия реакции метанирования СО₂ не привели к значительной сегрегации наночастиц Ni⁰ из решетки флюорита.

Изучен процесс активации катализаторов путем нагрева в атмосфере водорода. На основании данных *in situ* дифракции, РФЭС и ТПВ-Н₂ исследований установлено промотирующее влияние формируемых частиц металлического никеля на восстановление поверхности смешанного оксида Ce_{1-x}Zr_xO₂ вблизи границы раздела Ni⁰/Ce_{1-x}Zr_xO₂.

Таким образом, выявленное взаимодействие металл-носитель влияет на окислительно-восстановительные свойства каталитического материала, что подтверждается высокой активностью катализатора Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ в реакциях метанирования СО и СО₂, показатели которого превосходят промышленные аналоги.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 21–73–20075). Н. А. Харченко благодарит за поддержку Программу Приоритет-2030.

[1] J. Ashok, M. L. Ang, S. Kawi, *Catal. Today*, **2017**, 281, 304.

[2] S. Lin, Z. Hao, J. Shen, X. Chang, S. Huang, M. Li, X. Ma, *J. Energy Chem.* **2021**, 59, 334.

[3] E. Rombi, M.G. Cutrufello, L. Atzori, et al., *Appl. Catal. A*, **2016**, 515, 144.

[4] V. P. Pakharukova, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(37), 20538.

Синтез и исследование фотофизических свойств фосфиноаминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и их комплексов с d-металлами

Р. М. Хисамов^а, Т. С. Сухих^а, Д. А. Баширов^а, С. Н. Конченко^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
khisrm@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_088

Органические производные 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (NH₂-btd) и координационные соединения на их основе привлекают большое внимание исследователей благодаря богатству структурных мотивов и интересным фотофизическим свойствам [1].

В данной работе внимание уделяется синтезу фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и координационных соединений d-металлов с ними. Были получены фосфиноамины: N,N-бис(дифенилфосфанил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин ((Ph₂P)₂N-btd) [2], N-дифенилфосфанил-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин (Ph₂PNH-btd) и N,N'-бис(2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-1-фенилфосфандиамин (PhP(NH-btd)₂) [3] и N-[(дифенилфосфанил)(фенил)метил]-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин (Ph₂PCHPhNH-btd) [4]. С (Ph₂P)₂N-btd, Ph₂PNH-btd и PhP(NH-btd)₂ получены комплексы Zn (II), Cu (I), Pt (II), Pd (II). С Ph₂PCHPhNH-btd получены комплексы Cu (I) и Au (I), причем комплекс с золотом был выделен в виде двух полиморфных модификаций, с разными торсионными углами AuPCN. Для фосфиноаминов и координационных соединений исследованы фотофизические свойства и проведены квантово-химические расчеты для интерпретации фотофизических свойств.

Фосфиноамины (Ph₂P)₂N-btd, PhP(NH-btd)₂ и Ph₂PCHPhNH-btd люминесцируют по типу флюоресценции с временами жизни в наносекундном диапазоне. Комплексы Zn(II), Pt(II) и Pd(II) с первыми двумя фосфиноаминами и комплексы Au(I) с третьим фосфиноамином также флюоресцируют, тогда как комплексы меди (I) с ними ([CuCl((Ph₂P)₂N-btd)]_n, [CuCl(PhP(NH-btd)₂)] и [CuCl(Ph₂PCHPhNH-btd)(Py)₂]) обладают фосфоресцентными свойствами.

В отличие от других фосфиноаминов, Ph₂PNH-btd люминесцирует по типу флюоресценции с временем жизни 18 нс и обладает послесвечением с временами жизни 275 и 17 мкс. Ph₂PNH-btd в растворах разной концентрации в *n*-гексане показывает агрегационно-индуцированную эмиссию (AIE): при увеличении концентрации с 10⁻⁵ М до 10⁻³ значительно увеличивает квантовый выход эмиссии, а также время жизни возбужденного состояния. Координационные соединения Ph₂PNH-btd с медью (I) [CuCl(Ph₂PNH-btd)]_n, [CuCl(Ph₂PNH-btd)₂] и [CuCl(Ph₂PNH-btd)₃] и с цинком (II) [ZnCl₂(Ph₂PNH-btd)]₂ также показали послесвечение с микросекундными временами жизни возбужденного состояния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ 21-73-10096. Оборудование для квантово-химических расчетов предоставлено центром коллективного пользования «Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН»

- [1] T. S. Sukhikh, D. S. Ogienko, D. A. Bashirov, S. N. Konchenko, *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 651.
[2] T. S. Sukhikh, R. M. Khisamov, D. A. Bashirov, V. Y. Komarov, M. S. Molocheev, A. A. Ryadun, E. Benassi, S. N. Konchenko, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 5796.
[3] R. Khisamov, T. Sukhikh, D. Bashirov, A. Ryadun, S. Konchenko, *Molecules*, **2020**, 25, 2428.
[4] R.M. Khisamov, A.A. Ryadun, S.N. Konchenko, T.S. Sukhikh, *Molecules*, **2022**, 27, 3857.

Комплексы Re(I) с нитроксил-замещёнными гетероциклическими лигандами

П. А. Чернавин^{a,б}, К. Ю. Марюнина^a, Г. В. Романенко^a, Г. А. Летягин^a, А. С. Богомяков^{a,б},
С. В. Туманов^a, С. Л. Вебер^{a,б}, М. В. Федин^{a,б}, В. И. Овчаренко^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

p.chernavin@tomo.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_089

Кинетическая инертность низкоспиновых $5d^6$ трикарбонильных комплексов Re(I) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})_2(\text{L}')]]$, широкие возможности по функционализации лигандов и низкая токсичность элемента Re привлекают повышенное внимание исследователей, работающих в области создания высокоэффективных препаратов для терапии [1,2]. Особый интерес может представлять разработка синтеза парамагнитных соединений Re(I), получаемых за счёт введения нитроксильных заместителей в гетероциклические лиганды, в связи с перспективой использования нитроксидов в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии [3] в сочетании с радиологическим лечением изотопами $^{186/188}\text{Re}$ [2]. Тем не менее, к настоящему времени в литературе описано лишь несколько соединений рения с нитроксильными радикалами, в большинстве из которых нитроксил-замещённые производные не входят в координационную сферу ионов Re^{n+} [4].

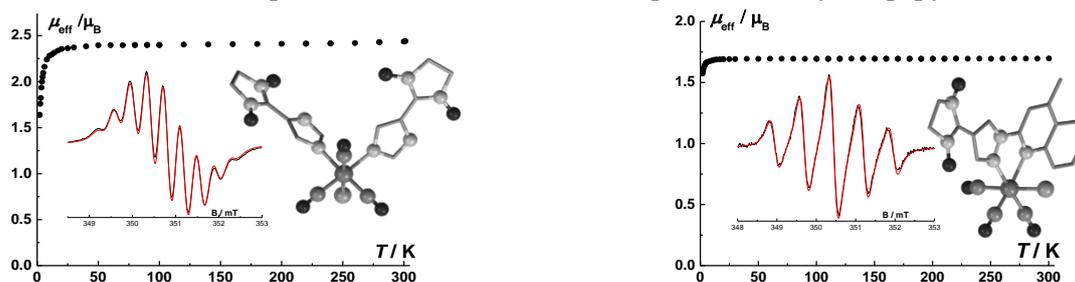


Рис. 1. Температурная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$, молекулярное строение и спектр ЭПР для *гран*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN-4Im})_2\text{Br}]$ (слева) и *гран*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN-4PzQ})\text{Br}]$ (справа)

В докладе представлены результаты по разработке эффективного метода одностадийного получения и физико-химического исследования комплексов *гран*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN-HtC})_x\text{Br}] \cdot n\text{Solv}$ с нитроксил-замещёнными гетероциклическими лигандами NN-HtC в координационной сфере Re(I). Стабильность и лёгкость модификации спин-меченого лиганда позволяют рассматривать данные соединения в качестве модельных объектов для дизайна стабильных парамагнитных комплексов Re(I) для целей терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 18-13-00380.

[1] E. B. Bauer, A. A. Haase, R. M. Reich, D. C. Crans, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 393, 79.

[2] N. Lepareur, F. Lacoeyille, C. Bouvry, F. Hindré, E. Garcion, M. Cherél, N. Noiret, E. Garin, F. F. Russ Knapp Jr, *Front. Med.*, **2019**, 6, 1.

[3] R. Hicks. *Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*. John Wiley & Sons, **2011**.

[4] Cambridge Structural Database, Ver. 5.43. UK: University of Cambridge, **2021**.

Разработка термоэлектрических элементов на основе оксидов с прямым электрическим соединением

И. В. Шамсутов^{а,б}, А. А. Марков^б, О. В. Меркулов^б

^аУрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002

^бИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург 620219
shamsutoivan@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_090

Оксидные материалы привлекательны для термоэлектрического преобразования из-за стабильности при высоких температурах, низкой стоимости и возможности использования недефицитных и нетоксичных элементов. Термоэлектрические модули на их основе изготавливаются в традиционной π -образной конструкции. Однако в процессе работы модулей при высоких температурах, возникает разрушение конструкции на границе раздела между оксидными термоэлектриками и металлическими проводящими элементами, что приводит к существенному снижению выходной мощности.

Целью исследования является разработка термоэлектрического элемента на основе оксидов с прямым электрическим соединением, предназначенных для высокотемпературных устройств по термоэлектрической конверсии. В работе сообщается о новом подходе к изготовлению термоэлектрического элемента с p-n-p переходом на основе оксидов с высокими термоэлектрическими характеристиками, где n-проводник – манганит $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$, p-проводник - кобальтит $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$.

Термоэлектрический элемент изготовлен при помощи холодного гидростатического прессования. Структура полученного элемента состояла из трех частей: кобальт (Co), интерконнектор (Mix), манганит (Mn) (рис. 1). Интерконнектор представляет собой композит, в основе которого лежит смесь оксидов кобальтита и манганита в соотношении 50 на 50% по массе с добавлением серебра. Сканирующая электронная микроскопия позволила установить, что элемент не обладает микроструктурными дефектами: отсутствуют признаки растрескивания керамических частей, а также не наблюдается следов расслаивания на границе фаз. Карта распределения катионов на границе полупроводник – интерконнектор показала отсутствие процессов катионной диффузии между разнородными материалами.

Характеристики элемента измерены в тестовом термоэлектрическом модуле, при $\Delta T = 486$ °C напряжение открытой цепи 73.04 мВ, а максимальная мощность достигала 0.625 мВт. Электрофизические характеристики и микроструктурные свойства изготовленного элемента позволяют рассматривать разработанную технологию перспективной при создании термоэлектрических модулей, работающих при высоких температурах.

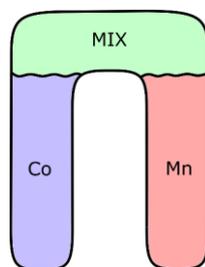


Рис. 2. Схематичное изображение термоэлектрического элемента с прямым электрическим соединением

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации МК-4182.2021.1.3.

Синтез и исследование аэрогельных катализаторов Pd/MgO-Al₂O₃

Д. М. Шивцов^а, Е. В. Ильина^б, А. П. Коскин^б, А. Ф. Бедило^б

^аНГТУ, пр. К. Маркса 20, Новосибирск 630073

^бИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
gswfan@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_091

Смешанная система MgO-Al₂O₃ вызывает интерес в качестве носителя активного компонента катализаторов, так как позволяет варьировать количество кислотно-основных центров. Например, носитель MgAl₂O₄ был исследован в реакции дегидрирования додекагидро-N-этилкарбазола и показал высокие результаты по выходу водорода, что объясняется меньшим размером частиц Pd и положительно заряженными частицами Pd. Это является результатом сильного взаимодействия между палладием и шпинелью [1].

В данной работе носители MgO-Al₂O₃ (Mg/Al = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) были приготовлены по аэрогельной методике. Нанесение 1 масс. % Pd проводили методом адсорбционной пропитки. Полученные катализаторы исследовали комплексом физико-химических методов: БЭТ, ПЭМ, РФА, ЭПР с использованием спиновых зондов. На рис. 1 приведены диаграммы зависимости удельной площади поверхности от содержания оксида алюминия.

Каталитическую активность исследовали в реакции дегидрирования пергидрофеназина. Смешанная система Pd/Al₂O₃*MgO (Mg/Al = 1:2) проявляет наибольшую активность в реакции каталитического дегидрирования пергидрофеназина и обеспечивает выход по водороду больше 80%.

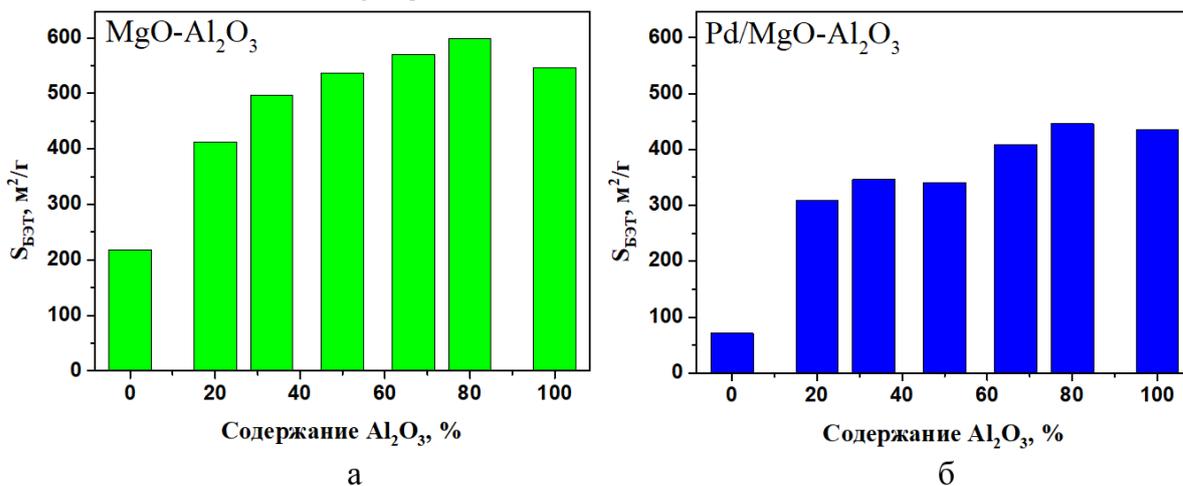


Рис. 1. Зависимость $S_{\text{БЭТ}}$ от содержания Al_2O_3 для: а) носителей; б) палладийсодержащих катализаторов

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

[1] J. Li, F. Tong, Y. Li, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, *Fuel*, **2022**, 321.

Влияние гетероатома на адсорбционные характеристики серии изоретикулярных МОКП цинка

Ю. А. Юдина^{а,б}, П. А. Демаков^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

y.yudina@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_092

Замена лиганда в ряду МОКП $[Zn_2(Xdc)_2(dabco)]$ ($Xdc^{2-} = bdc^{2-}$, бензол-1,4-дикарбоксилат (**1**); tdc^{2-} , тиофен-2,5-дикарбоксилат (**2**); $sedc^{2-}$, селенофен-2,5-дикарбоксилат (**3**)) не приводит к принципиальным изменениям в строении и пористости соединений. Таким образом данная серия МОКП является уникальной системой для исследования влияния гетероатома на адсорбционные свойства.

В данной работе были синтезированы МОКП **1 – 3** [1-2] и исследованы их адсорбционные характеристики в отношении бензола и циклогексана (таблица 1).

Таблица 1. Текстульные характеристики и максимальные объемы адсорбированных паров бензола и циклогексана при 298К образцов **1 – 3**

| | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$ | $V_{\text{pore}}, \text{cm}^3/\text{g}$ | $V_{\text{benzene}}^{\text{max}}, \text{cm}^3/\text{g}$ | $V_{\text{cyclohexane}}^{\text{max}}, \text{cm}^3/\text{g}$ |
|----------|---------------------------------------|---|---|---|
| 1 | 1877 | 0,834 | 153,8 | 117,1 |
| 2 | 1671 | 0,720 | 142,9 | 106,3 |
| 3 | 1562 | 0,652 | 123,6 | 100,6 |

Максимальные объемы адсорбированного бензола превосходят объемы циклогексана на 20-30% по причине меньшего размера молекулы бензола. Максимальные объемы обоих субстратов уменьшаются в ряду **1 – 3** в соответствии с уменьшением объема пор.

Для изучения селективности адсорбции бензола и циклогексана из жидкой фазы образцы вымачивали в смесях субстратов, затем фильтровали и разлагали. Итоговое соотношение бензола к циклогексану определяли методом ЯМР-спектроскопии (таблица 2).

Таблица 2. Соотношение адсорбированных бензола и циклогексана образцами **1 – 3**

| | Начальное объёмное соотношение бензол:циклогексан | | |
|----------|---|------------|-------------|
| | 1:9 (= 0,11) | 1:1 (=1,0) | 9:1 (= 9,0) |
| 1 | 0,10 | 1,6 | 9,3 |
| 2 | 1,1 | 5,3 | 13,9 |
| 3 | 0,3 | 1,9 | 9,6 |

Для соединений **1** и **3** наблюдается незначительное преимущество адсорбции бензола. В то же время **2** демонстрирует пятикратное увеличение доли бензола по сравнению со смесью 1:1 и десятикратное со смесью 1:9. Такое различие может объясняться, во-первых, специфическим взаимодействием между гостевыми молекулами и декорированной гетероатомами поверхностью МОКП и, во-вторых, отсутствием стерических затруднений, связанных с большим размером атома селена.

Также с использованием синхротронного излучения были определены кристаллические структуры аддуктов $2 \cdot 4,5C_6H_6$ и $3 \cdot 1,6C_6H_6$. Локализация гостевых молекул бензола в **2** и **3** сходна и отличается от определенной ранее в $1 \cdot 2C_6H_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-13-00203.

[1] V. A. Bolotov, K. A. Kovalenko, et al., *Inorg. Chem.*, **2018**, 57(9), 5074.

[2] P. A. Demakov, S. S. Volynkin, et al., *Molecules*, **2020**, 25(19), 4396.

[3] D. N. Dybtsev, H. Chun, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43(38), 5033.

**ТЕЗИСЫ
СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ**

Understanding the mechanism of the [2+2] photodimerization of trans-4-(trifluoromethyl)-cinnamic acid

B. Ulambayar^a, C. Bariashir^a, N. Uranbileg^a, T. E. Schrader^b, K. Batchuluun^a, D. Jav^c

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

^bForschungszentrum Jülich GmbH, Jülich Center for Neutron Science (JCNS) at Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Lichtenbergstr. 1, 85748, Garching, Germany

^cInstitute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

chantsalnyam_b@mas.ac.mn

DOI: 10.26902/ICFM_2022_093

Reactions conducted in the solid-state produce products in high yields that are not obtainable or difficult to get in solution chemistry [1]. Among those, the [2+2] photodimerizations of cinnamic acid and its derivatives are particularly interesting as they are simple yet demonstrate the high regio- and stereoselectivity of solid-state reactions. To study the photodimerization of cinnamic acids in the solid state, we investigated the photodimerization of trans-4-(trifluoromethyl)-cinnamic acid with the use of the potassium bromide pellet technique. Results were obtained via optical spectroscopic methods (UV-VIS, FTIR) and X-Ray diffraction. The potassium bromide pellet technique was used for the optical spectroscopic measurements. According to the Schmidt's postulate, for the photodimerization to occur the distance between the C=C bonds of monomers should be less than *ca.* 4.2 Å. In our case single-crystal structure determination revealed that the distance between the C=C bonds of the nearest neighbor monomers to be 3.8 Å and these were observed to undergo photodimerization as it is below the threshold that is mentioned above. The decrease in the intensity of the 267 nm peak in the UV-VIS spectrum exhibits the reaction almost proceeds to 100% yield which is further supported by the shift to high frequency in the (C=O) carboxyl band from 1700 to 1735 cm⁻¹ accompanied by decay of the aliphatic C=C vibration at 1635 cm⁻¹ in the FTIR spectrum.

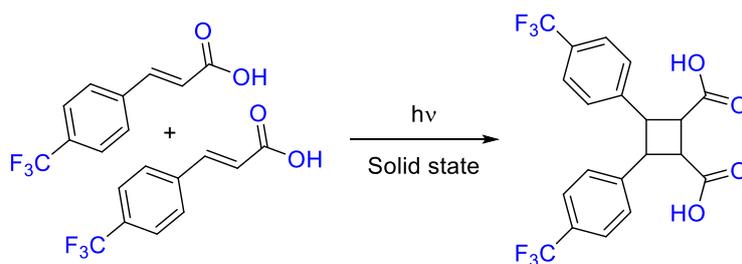


Fig. 1. Scheme of the photodimerization process

[1] K. Biradha, R. Santra, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(3), 950.

Synthesis, characterization and catalytic behavior toward ethylene 2-(1-(2,4-dibenzhydryl-6-fluorophenylimino)ethyl)-6-(1-alkylphenyl- imino)ethyl)pyridylferrous and cobaltous chlorides

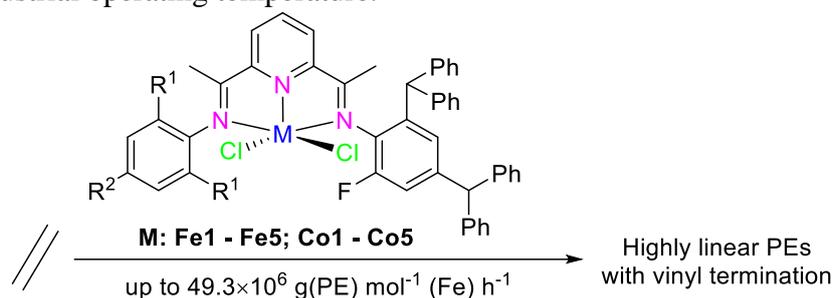
C. Bariashir^a, W.-H. Sun^b

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Peace Avenue, 4th Building of MAS, Bayanzurkh district, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

^bCAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences and Institute of Chemistry and University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
whsun@iccas.ac.cn

DOI: 10.26902/ICFM_2022_0934

In the mid 1990, α -diimine (Ni^{2+} , Pd^{2+}) and bis(imino)pyridyl metal (Fe^{2+} , Co^{2+}) systems were discovered by Brookhart and co-workers into organometallic chemistry. Since these initial developments, homogenous catalysts are progressively increasing with the fast pace of discovery of new catalysis in present of era. A series of 2-(1-(2,4-dibenzhydryl-6-fluorophenylimino)ethyl)-6-(1-alkylphenyl-imino)ethyl)pyridines was synthesized and used to prepare the iron (II) (**Fe1-Fe5**) and cobalt (II) (**Co1-Co5**) chloride complexes thereof. All organic compounds were fully characterized by elemental analysis, FT-IR and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy, metal complexes were characterized by elemental analysis and IR spectroscopy as well as by single-crystal X-Ray diffraction studies, which that geometry was either pseudo-square-pyramidal with three nitrogen atoms and two chlorine atoms around the metal center. Upon activation with either methylaluminoxane (MAO) or modified methylaluminoxane (MMAO), all metal complex pre-catalysts exhibited high activities into ethylene polymerization. The iron pre-catalysts show much higher activity and high thermal stability than did their cobalt analogues. All produced polyethylene was of highly linear with low molecular weight, vinyl end groups and narrow molecular weight distributions which was in accordance with high temperature ^{13}C NMR, high T_m values (up to $T_m \sim 130$ °C) and the GPC curves of the obtained from polyethylenes. By comparing with catalytic performance of previous bis(imino)pyridyliron / cobalt analogues and the current Fe/Co system which is modified by *ortho* position of strong electron withdrawing group as -F and bulky benzhydryl pairings displayed relatively higher activities and thermal stability at elevated temperatures, in case of Fe pre-catalysts, especially at 80 °C as the industrial operating temperature.



Robust pre-catalysts: Thermostable and high activity
Unique polyethylene: Highly linear and narrow dispersity

Fig. 1. Scheme of the used complexes

Amorphous electron donors with cyclohexylmethyl side chain for non-fullerene polymer solar cells

N. Uranbileg^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar
13330, Mongolia
nergui_u@mas.ac.mn*

DOI: 10.26902/ICFM_2022_095

Polymer solar cells (PSCs) have been widely investigated due to their flexibility, lightweight, low production cost, and easy achievement of solution-processed large-area fabrication. The design of new *p*-type donors, *n*-type acceptors and as well as the optimization of the donor: acceptor bulk heterojunction (BHJ) structures facilitate the rapid development of organic solar cells (OSCs). For polymer solar cells (PSCs), the aggregation and crystallinity of the polymeric donor are essential since these influence the film forming property, morphology, and microstructures of the active layer, and hence the charge carrier generation and transport in the device. The cyclohexylmethyl side chain is grafted on PBDD-T, one of the most efficient polymeric donors for non-fullerene PSCs, to create two novel polymers, PBDD-CH and PBDD-CH-S. Both polymers have a high number-average molecular weight (M_n) of 50.06 kDa and 58.50 kDa, but excellent solution processability. The optical properties indicate PBDD-CH has a weak aggregation characteristic even at room temperature, caused by the steric cyclohexylmethyl side chains. Therefore, the newly designed polymers exhibit amorphous aggregation behaviors in their film states characterized by grazing incidence X-ray diffraction analysis. PBDD-CH and PBDD-CH-S have similar optical bandgap (E_{gopt}) of 1.85 eV and low lying highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels of -5.52 and -5.47 eV, respectively. The polymer:ITIC morphologies and phase separation can be easily controlled by using 1,8-diiodooctane (DIO) and thermal annealing post-treatment, which show smooth surface morphology and well-defined phase separation characterized by atomic force microscope (AFM) and transmission electron microscopy (TEM) measurements. The best power conversion efficiency (PCE) for PBDD-CH:ITIC and PBDD-CH-S:ITIC is 8.21% and 9.63%, respectively, which are rarely reported for the amorphous polymer:acceptor blends.

Широкополосные электромагнитные свойства композитов на основе полиметилметакрилата и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами серебра

Г. В. Голубцов^{а,б}, А. Г. Селютин^а, А. В. Ищенко^а, Г. Горохов^в, А. Орловский^в,
М. А. Казакова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вИнститут ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь
ggv@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_096

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), за счет своих уникальных физико-химических свойств, а также благодаря возможности масштабирования их производства, являются одним из ключевых компонентов при разработке новых материалов и устройств. Интерес к созданию «тройных» композитных материалов, содержащих одновременно МУНТ, наночастицы металлов и полимерную матрицу, вызван возможностью объединения уникальных свойств металлов и МУНТ с технологичностью и дешевизной полимеров, что позволяет использовать их в различных отраслях промышленности и техники.

Данная работа направлена на разработку методов направленного синтеза новых полимерных композитных материалов на основе полиметилметакрилата и МУНТ, модифицированных наночастицами Ag (Ag/МУНТ-ПММА) для решения задач электромагнитной совместимости в широком диапазоне частот электромагнитного излучения (25Гц-1МГц, 26-37ГГц).

Синтез Ag/МУНТ-ПММА композитов проводили в несколько этапов. На первом этапе с помощью метода пропитки по влагоемкости окисленных МУНТ были синтезированы Ag/МУНТ гибриды с содержанием наночастиц Ag – 5-25 мас.%. Далее методом коагуляционного соосаждения были получены Ag/МУНТ-ПММА образцы с фиксированным содержанием МУНТ – 4 и 10 мас.% и варьируемым содержанием наночастиц Ag – 5-25 мас.% относительно каждого содержания МУНТ. Выбор содержания МУНТ (4 и 10 мас.%) в Ag/МУНТ-ПММА композитах был сделан на основании исследования электрофизических свойств 1-15 мас.% МУНТ-ПММА образцов. Особенности формирования и закрепления наночастиц Ag в структуре МУНТ исследовали методами ПЭМ и *in situ* РФА. Морфологию и распределение наполнителя в составе МУНТ-ПММА и Ag/МУНТ-ПММА композитов оценивали методами СЭМ и оптической микроскопии. Показано, что частицы серебра в составе Ag/МУНТ образцов присутствуют в виде двух ансамблей, соответствующих частицам большего и меньшего размера. Выявлено, что эти два ансамбля соответствует частицам, расположенным во внутренних каналах и на поверхности МУНТ. При этом размер частиц во внутренних каналах для всех образцов составляет около 4 нм, а размер частиц, расположенных на внешней поверхности МУНТ, зависит от содержания Ag и изменяется от 3.8 до 21.2 нм. Кроме того, с ростом содержания Ag с 5 до 25 мас.% наблюдается снижение популяции частиц на внешней поверхности МУНТ со 100 до 74%. Установлено, что при содержании серебра в составе Ag/(4 и 10%)МУНТ-ПММА композитов более 15 мас.% относительно содержания МУНТ (фактическое содержание Ag - 0.6 и 1.5 мас.%, соответственно) наблюдается улучшение как проводимости, так и электромагнитного отклика композитов, что вызвано образованием самосогласованной перколяционной сети из двух типов наполнителей в полимерной матрице.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-53-04008 и БФФИ в рамках научного проекта Ф21РМ-022.

Комплексы меди и ванадия с редокс-активными лигандами класса BIAN: синтез, строение и каталитическая активность

М. И. Гонгола^{a,b}, Я. С. Фоменко^a, А. Л. Гушчин^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

m.gongola@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_097

Редокс-активные лиганды могут существовать в нескольких устойчивых степенях окисления, между которыми возможны обратимые окислительно-восстановительные превращения. Комплексы на основе таких лигандов часто используются для стимуляции каталитических реакций, основанных на окислительно-восстановительных процессах, а также для активации малых молекул [1]. Аценафтен-1,2-диимины (R-bian) – редокс-активные α -дииминовые лиганды с уникальными окислительно-восстановительными свойствами. Они способны принимать до четырех электронов за счет восстановления как дииминового, так и нафталинового компонентов. Комплексы металлов с R-bian лигандами активно изучаются в связи с поиском новых эффективных катализаторов для органического синтеза, а также материалов с необычными окислительно-восстановительными и магнитными свойствами

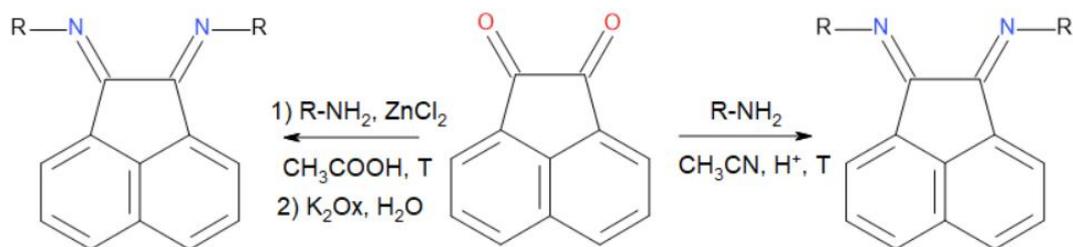


Рис. 3. Схема синтеза лигандов R-bian

Данная работа состоит из двух частей. Первая часть посвящена синтезу редокс-активных лигандов класса BIAN (рис. 1). Данные соединения были синтезированы двумя способами. Первый - взаимодействие амина с аценафтенхиноном в присутствии кислоты, второй - темплатный способ через сборку лиганда в присутствии безводных солей цинка. Вторая часть работы посвящена синтезу комплексов меди и ванадия на основе полученных лигандов. В результате взаимодействия солей меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2) и ванадия (VCl_3) с лигандами R-bian ($\text{R} = 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, dpp, tmp) были получены соответствующие комплексные соединения: $[\text{CuX}_2(\text{R-bian})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{dpp}, \text{tmp}, 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4, 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$), $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{R-bian})]$ ($\text{R} = 2\text{-Me-C}_6\text{H}_4, 4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$). Соединения были детально охарактеризованы набором физико-химических методов, включая РСА, ЭПР и магнитохимические исследования. Полученные соединения были протестированы в качестве катализаторов в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-23-20123) и правительства Новосибирской области (договор р-39).

[1] A. N. Lukoyanov, I. S. Fomenko, M. I. Gongola, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, G. B. Shul'pin, S. Y. Ketkov, G. K. Fukin, R. V. Romyantsev, A. S. Novikov, V. A. Nadolnny, M. N. Sokolov, A. L. Gushchin, *Molecules*, **2021**, 26, 5706.

Каталитическое окисление нефти на тонких пленках синтетических алюмосиликатов, модифицированных наночастицами MnO_2

А. И. Горшков^а, С. В. Рогачёва^а, Е. Н. Грибанов^а, А. И. Горшков^а

^аОГУ им. И.С. Тургенева, ул. Комсомольская 95, Орёл 302026

gorshkov.a.i@yandex.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_098

Получение новых материалов, обладающих более высокой каталитической активностью в сравнении с известными, является одним из важных направлений развития химической науки и технологии. Широкое применение в качестве катализаторов (например, при крекинге, алкилировании и т.д.) находят алюмосиликаты. Для улучшения их функциональных свойств используют приём, основанный на модифицировании поверхности.

Целью настоящей работы явилось модифицирование тонких пленок синтетических алюмосиликатов наночастицами MnO_2 и систематическое изучение каталитических свойств полученных систем в реакции окислительного разложения нефти. Выбор природы модификатора связан с известной каталитической активностью оксида марганца(IV) и возможным её повышением при переходе к наносостоянию.

Синтез тонких пленок алюмосиликата, выступающих в качестве матрицы-носителя наночастиц, проводили электрохимическим методом в водных системах 0.5 М Na_2SiO_3 и 0.05 М $NaOH$ при напряжении 30 В. Природа плёнок и их морфология поверхности описаны нами ранее в [1]. Наночастицы MnO_2 получены методом химической конденсации при восстановлении перманганата калия (концентрация $1,3 \cdot 10^{-4}$ М) пероксидом водорода (концентрация $1,2 \cdot 10^{-1}$ М). Природа частиц установлена с помощью ИК-спектроскопии. Их размер составлял ~36 нм (60 % от общего числа) по данным метода динамического рассеяния света. Поверхность алюмосиликатов модифицировали наночастицами путём их осаждения из жидкой фазы.

Полученные материалы исследованы в реакциях каталитического окисления нефти в присутствии H_2O при УФ-облучении (254 нм) и в его отсутствии. Установлено, что на модифицированных образцах за 30 минут под действием УФ-света происходит полное разложение нефти. При воздействии естественного света степень разложения достигает максимального значения ~ 92% за 60 минут. Образцы немодифицированных тонких пленок алюмосиликатов также проявляют каталитическую активность: ~83% за 60 минут при УФ-облучении; ~18-20% за 60 минут при естественном облучении. Анализ кинетических кривых показывает близость реакции фотоокисления нефти к реакциям псевдопервого порядка. Предполагаемый механизм процесса основан на взаимодействии нефти с гидроксильными и супероксидными радикалами, образующимися на поверхности изучаемых систем на основе алюмосиликатов.

Таким образом, материалы на основе синтетических алюмосиликатов, модифицированных наночастицами MnO_2 обладают высокой каталитической активностью, в сравнении с образцами без модификации. Полученные данные представляют интерес при разработке новых высокоэффективных катализаторов, а также их практическом применении при решении экологических проблем, связанных с устранением загрязнения вод нефтепродуктами.

[1] E. N. Gribanov, A. I. Gorshkov, Y. V. Khripunov, *J. Surf. Investig.*, **2021**, 15, 16.

Ферромагнитный переход в EuScCuSe_3

М. В. Григорьев^а, А. А. Гармонов^а, А. В. Русейкина^а, Th. Schleid^б

^аТюмГУ, ул. Перекопская 15А, Тюмень 625003

^бUniversity of Stuttgart, St. Pfaffenwaldring 55A, Stuttgart 70569
ma.v.grigorev@utmn.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_099

Измерена температурная зависимость удельной намагниченности в диапазоне температур от 2 до 300 К (рис. 1 слева). Исходя из неё рассчитаны температурные зависимости прямой и обратной величин молярной магнитной восприимчивости.

Основной вклад в магнитные свойства EuScCuSe_3 определяется наличием незаполненной d -оболочки у катиона Eu^{2+} . Поскольку в основном состоянии ($8S7/2$) этот катион имеет нулевой орбитальный момент, влияние кристаллического поля на магнитный момент отсутствует. Поэтому температурная зависимость магнитной восприимчивости в парамагнитной области должна хорошо описываться законом Кюри-Вейсса: $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_W}$. Аппроксимация экспериментальной зависимости этой

формулой даёт следующие значения: $\chi_0 = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$, $C = 0.0977 \text{ К м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$, $\theta_W = 6.0 \text{ К}$. Отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой в диапазоне температур от 40 до 300 К не превышают 1%, а от 10 до 40 К – 2.5%.

При температурах ниже 5 К наблюдается резкое отклонение от закона Кюри-Вейсса. Это отклонение связано, очевидно, с ферромагнитным переходом, хотя заметного расхождения в данных для FC и ZFC-режимов съёмки не наблюдается.

Экспериментальная кривая намагничивания при температуре 2 К (рис. 1 справа) имеет вид, характерный для магнитомягких ферромагнетиков. Коэрцитивная сила равна примерно 2 кА м^{-1} . Насыщение наступает в поле порядка 500 кА м^{-1} . Намагниченность в поле 4000 кА м^{-1} в расчёте на одну формульную единицу составляет $6.5 \mu\text{В}$, что близко к теоретическому значению $7 \mu\text{В}$ для свободного иона Eu^{2+} .

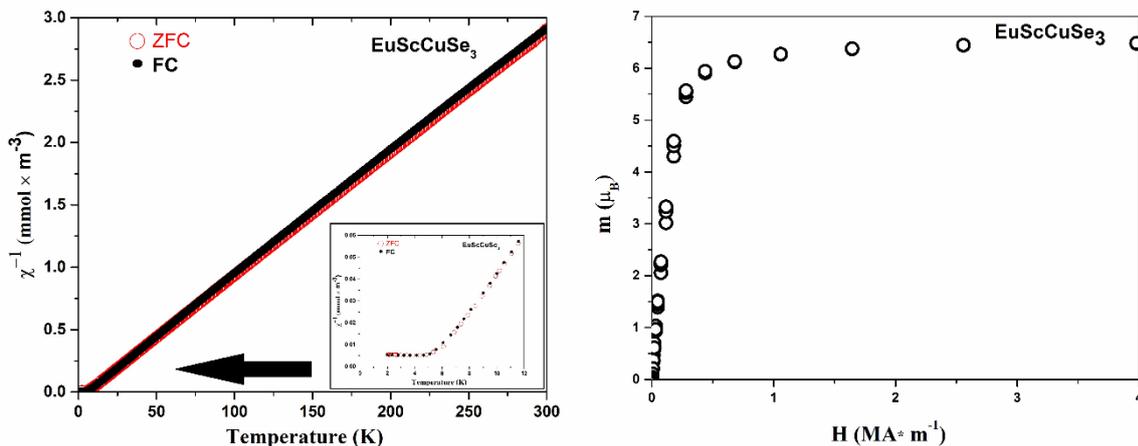


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности в диапазоне температур до 300 К (слева) и кривая намагничивания при температуре 2 К (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области в рамках Западно-Сибирского проекта межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

О магнитных свойствах соединений EuSmCuSe_3 и EuGdCuSe_3

М. В. Григорьев^а, А. А. Гармонов^а, Д. А. Великанов^б, А. В. Русейкина^а

^аТюмГУ, ул. Перекопская 15А, Тюмень 625003

^бИФ СО РАН, ул. Академгородок 50/38, Красноярск 660036
ma.v.grigorev@utmn.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_100

Для соединений EuSmCuSe_3 и EuGdCuSe_3 измерены температурные зависимости намагниченности в диапазоне от 4.2 до 75 К и от 4.2 до 32 К соответственно (рис. 1). Рассчитаны температурные зависимости прямой и обратной величин молярной магнитной восприимчивости, константы Кюри, эффективные магнитные моменты и парамагнитные температуры Кюри (таблица 1). В работе [1] значения констант Кюри и эффективных магнитных моментов, рассчитаны в модели невзаимодействующих магнитных катионов (Eu^{2+} , Sm^{3+} и Gd^{3+}).

Таблица 1. Магнитные характеристики EuSmCuSe_3 и EuGdCuSe_3

| | EuSmCuSe_3 | | | EuGdCuSe_3 | | |
|--|---------------------|---------------------------|--------|---------------------|---------------------------|--------|
| | Расчет. [1] | $M(H)_{296\text{ K}}$ [1] | $M(T)$ | Расчет. [1] | $M(H)_{296\text{ K}}$ [1] | $M(T)$ |
| C ($\text{K m}^3 \text{ kmol}^{-1}$) | 0.1001 | 0.097 | 0.076 | 0.1980 | 0.185 | 0.192 |
| μ (μ_B) | 7.982 | 7.87 | 6.96 | 11.22 | 10.9 | 11.0 |
| θ_p (К) | - | - | 4.5 | - | - | -6.2 |
| T_c (К) | - | - | - | - | - | 6.3 |

EuSmCuSe_3 во всём диапазоне температур проявляет парамагнитные свойства. У EuGdCuSe_3 вблизи 6 К происходит переход в магнитоупорядоченное состояние. Кривая обратной восприимчивости хорошо описывается формулой Нееля, тип упорядочения – ферромагнитный. Значение температуры перехода, рассчитанное из аппроксимации

по формуле $T_c = \frac{1}{2} \left(\theta - \frac{c}{\chi_0} + \sqrt{\left(\theta - \frac{c}{\chi_0} \right)^2 + 4C \left(\frac{\theta}{\chi_0} + \sigma \right)} \right)$, составило 6.3 К.

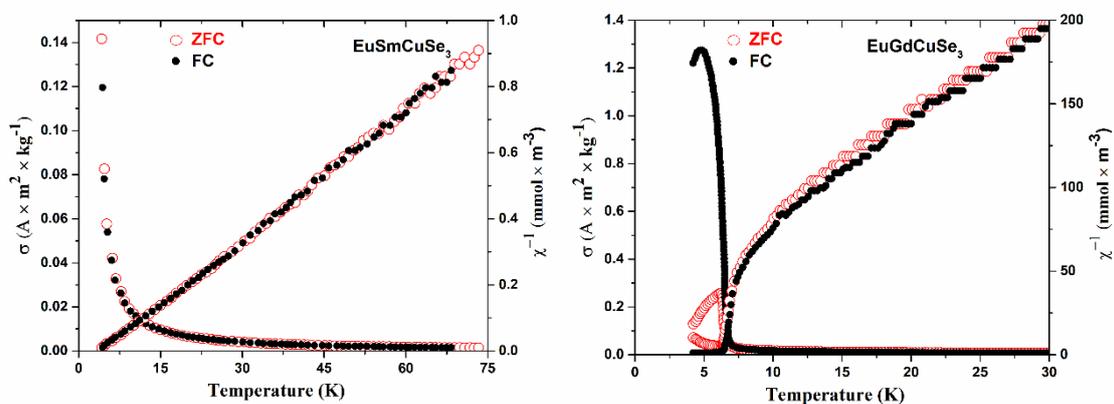


Рис. 1. Зависимости удельной намагниченности и обратной молярной магнитной восприимчивости от температуры для EuSmCuSe_3 (слева), EuGdCuSe_3 (справа). Величина внешнего поля - 10 Э (796 A m^{-1})

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области в рамках Западно-Сибирского проекта межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

[1] M. V. Grigoriev, L. A. Solovyov, A. V. Ruseikina, A. S. Aleksandrovsky, V. A. Chernyshev, D. A. Velikanov, A. A. Garmonov, M. S. Molochev, A. S. Oreshonkov, N. P. Shestakov, A. V. Matigorov, S. S. Volkova, E. A. Ostapchuk, A. V. Kertman, Th. Schleid, D. A. Safin, *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 1503.

Люминесцентные координационные полимеры на основе CuI, трифениларсина и N,N'-дитопных лигандов

Я. В. Демьянов^a, А. В. Артемьев^a

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_101

Люминесцентные комплексы Cu(I) с пниктидными лигандами в последнее время представляют большой интерес для исследователей как перспективные материалы для создания OLED-устройств и люминесцентных сенсоров различного назначения. Важной особенностью этого класса люминофоров является богатое структурное разнообразие, обуславливающее нетривиальные фотофизические свойства, например, термо- и вапохромизм люминесценции [1].

В настоящей работе нами синтезированы и исследованы координационные полимеры (КП) Cu(I) на основе трифениларсина и N,N'-дитопных со-лигандов. Взаимодействие указанных лигандов с CuI при комнатной температуре приводит к образованию одномерных КП состава $[Cu_2I_2(AsPh_3)_2(L)]_n$ (L = 4,4'-бипиридин, **1**; пиазин, **2**), повторяющиеся фрагменты которых показаны на рис. 1.

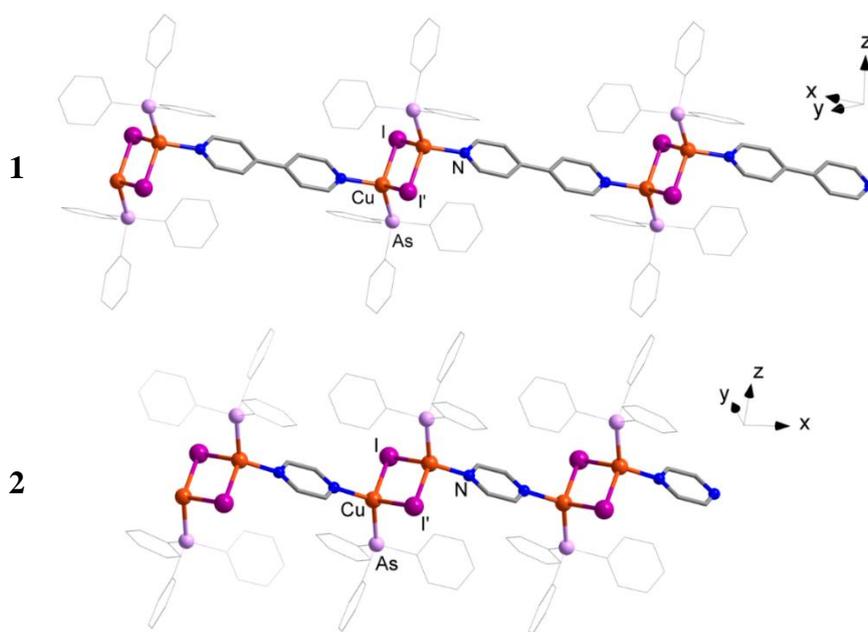


Рис. 1. Фрагменты структур полученных координационных полимеров

Строение и фазовая частота полученных КП была установлена методами РСА, РФА, ИК, а состав подтверждён элементным анализом. При комнатной температуре полимеры **1** и **2** проявляют яркую фотолюминесценцию с $\lambda_{max} = 530$ и 605 нм, соответственно. Квантовые выходы эмиссии составляют 45 и 21%, а времена послесвечения – 2 и 3 мкс, соответственно.

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

Особенности селективного лазерного сплавления порошка алюминия, модифицированного гелем пентоксида ванадия

Д. А. Еселевич^а, В. Г. Шевченко^а, А. В. Конюкова^а

^аИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990
shevchenko@ihim.uran.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_102

Одной из основных причин низкого качества материалов и изделий на основе алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС), является высокая термодинамическая стабильность оксида алюминия, присутствующего на поверхности частиц порошков.

Ранее [1], нами разработан способ модификации сферических частиц алюминия за счет нанесения на их поверхность гелей пентоксида ванадия. Результатом модификации порошков алюминия является разрушение или устранение барьерного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц в процессе нагрева. Предложенный способ показал свою эффективность для активизации процесса окисления алюминиевых порошков, используемых в качестве металлического горючего в энергетических конденсированных системах различного назначения.

На рис. 1 представлены примеры томограмм образцов после различных режимов печати. синтез монолитного (не пористого) образца невозможен в условиях печати порошков $Al-V_2O_5$ и это связано с высокими скоростями нагрева при СЛС и охлаждения. В работе [11] показано, что аналогичные порошки после прессования и спекания в инертной среде (He) или даже на воздухе, позволяют получить композиционный материал с малой пористостью. При этом удается реализовать некоторые преимущества данного процесса, благодаря синтезу интерметаллидов системы $Al-V$ и оксидных фаз, образующихся непосредственно в алюминиевой матрице после плавления алюминия и протекания термитной реакции между V_2O_5 и алюминием.

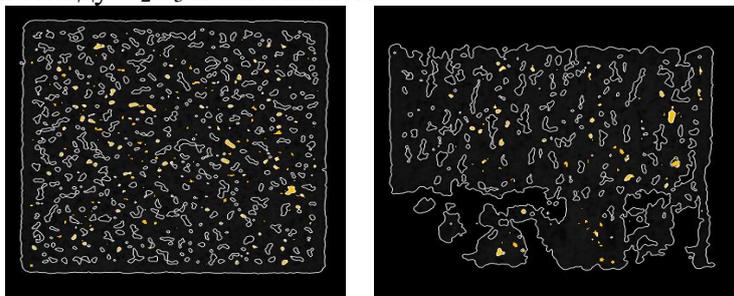


Рис. 1. Пример томограммы напечатанного образца AlV в горизонтальном (а) и вертикальном (б) сечении

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0

[1] Пат. РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, А. В. Конюкова, В. Н. Красильников. Опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.

[2] В. Г. Шевченко, В. Н. Красильников, Д. А. Еселевич, А. В. Конюкова, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **2022**, 58(1), 70.

Теплоизолирующие карбонизованные твердые пены на основе танина

В. А. Ионин^{а,б}, Ю. Н. Маляр^{а,б}, О. П. Таран^{а,б}

^аИХХТ СО РАН, ул. Академгородок 50 стр. 24, Красноярск 660036

^бСФУ, пр. Свободный 79, Красноярск 660041

ionin.va@icct.krasn.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_103

Концепция модифицированных графитованных пористых материалов активно развивается в течение последних двух десятилетий и рассматривается в роли сред для повышения коэффициентов теплопередачи [1]. Более того, данные материалы обладают не только отличной теплопроводностью, но и очень хорошей механической и химической стойкостью. Подобные характеристики делают пенографитовые пенопласты обладают высокой конкурентоспособностью, однако обладают высокими температурами карбонизации и повышенной стоимостью, что сужает возможные области их применения [2]. Решением может являться синтез функциональных материалов с близкими теплопроводящими свойствами с совмещением традиционного ряда подходов и техник с применением экологически чистых реагентов, способных модифицировать теплоизолирующие свойства.

Танины являются одним из наиболее ценных и легкоизвлекаемых вторичных компонентов растительной биомассы. Его степень извлекаемости из растительной биомассе варьируется в диапазоне 10 - 50 мас.% в зависимости от используемого сырья и технологии получения. При этом танины обладают высокой реакционной способностью, вследствие чего широко применяются в фармакологической, пищевой и химической промышленности. Также исследована способность танинов придавать функциональным материалам на их основе повышенные теплоизолирующие и огнеупорные свойства.

В данной работе рассмотрен результат карбонизации при 500 °С танин-основных твердых пен на теплопроводность полученных функциональных материалов.

Было приготовлен и исследован ряд образцов твердых пен из «зеленых» предшественников, таких как экстракт коры сосны, кедра, ели, пихты, рапсового масла. Для повышения коэффициента теплопроводности и придания материалам электропроводности были использованы в виде добавок углеродные нанотрубки в диапазоне от 1 до 5 об.%, и их влияние на полученную пористую структуру методом электронной микроскопии. В результате проведенных механических исследований и измерений на микроскопе отмечена корреляция между содержанием нанотрубок и плотностью полученного в результате карбонизации скелета твердых танин-основных пен.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания ИХХТ СО РАН (№0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

[1] Y. Zhong, S. Li, X. Wei, Z. Liu, Q. Guo, J. Shi, L. Liu., *Carbon*, **2010**, 48, 300.

[2] P. Jana, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, *Materials & Design*, **2015**, 83, 635.

Влияние оксида цинка и магния на фазовый состав и электропроводность оксида висмута

О. С. Каймиева^а, В. П. Федорова^а, Е. С. Буянова^а, С. А. Петрова^б

^аУрФУ, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002

^бИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена 101, Екатеринбург 620016
kaimi-olga@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_104

Твердооксидные топливные элементы можно отнести к экологически чистым возобновляемым источникам энергии, большинство из которых в настоящее время работают при очень высоких температурах порядка 1000°C, что приводит к ряду проблем, таких как деградация материалов, необходимость использования дорогостоящих электродов из благородных металлов. Поэтому актуальным является поиск твердых электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью в среднем интервале температур (500–800°C), взамен известного стабилизированного диоксида циркония (YSZ). Исследования показывают, что хорошей альтернативой может послужить оксид висмута δ -Bi₂O₃, обладающий структурой флюорита. К недостаткам висмутсодержащих соединений, ограничивающих их использование в качестве электролита на практике, относятся высокая реакционная способность с электродными материалами и неустойчивость в восстановительной атмосфере. Одним из путей решения данной проблемы является создание композиционных смесей с оксидами, которые бы нивелировали указанные недостатки.

Поэтому данная работа посвящена исследованию взаимодействия и влияния добавки оксидов цинка и магния на Bi_{1,8}M_{0,2}O₃ (M=La, Er, Eu). В ходе отжига полученных смесей, взятых в весовом соотношении 1:1, при 800°C с помощью рентгенофазового анализа показано, что происходит частичное встраивание цинка и магния в кристаллическую решетку оксида висмута, в результате приводящее к изменению структуры соединения. Электропроводность всех полученных образцов определена методом импедансной спектроскопии. Наибольшими значениями электропроводности обладают состав Bi_{1,8}La_{0,2}O₃ и смеси на его основе (рис. 1). Рассчитаны энергии активации построенных температурных зависимостей.

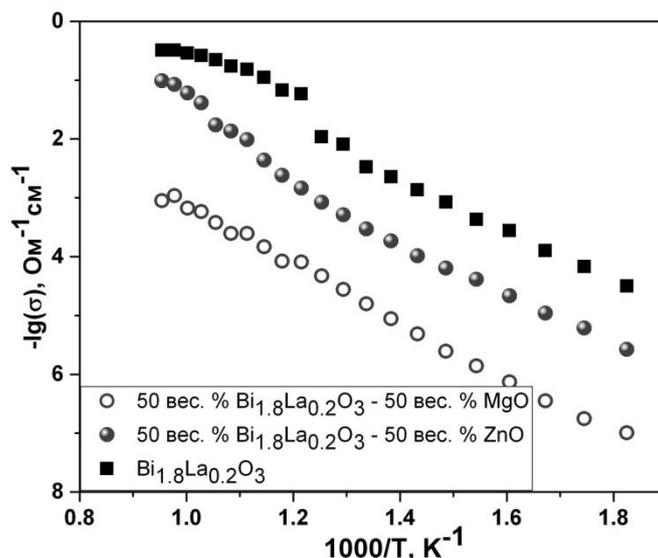


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности для ряда образцов

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

Синтез комплексных соединений кобальта: [Co(NH₃)₅NO₂](Br)(NO₃) и [Co(NH₃)₅NO₂](I)(NO₃)

П. П. Калинина^{а,б} Д. С. Колыбалов^а Б. А. Захаров^{а,б}

^аНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

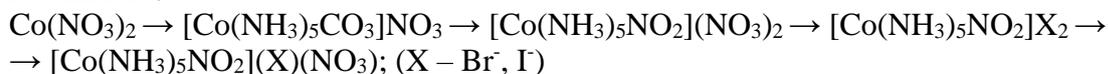
^бИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

DOI: 10.26902/ICFM_2022_105

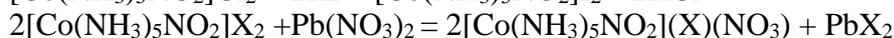
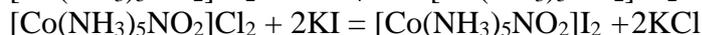
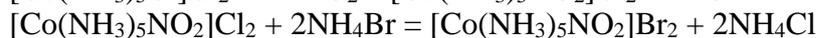
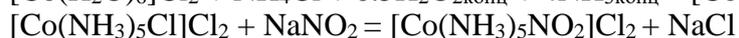
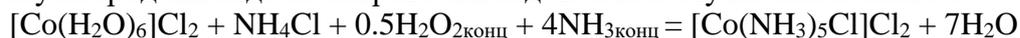
Интересным процессом, протекающим в твердых телах, является обратимая связевая фотоизомеризация. Этот процесс зачастую приводит к механическому отклику и изменению формы кристалла, что может использоваться для конструирования молекулярных движителей, дисплеев, переключателей [1]. Для изучения фотоизомеризации в кристалле требуется полное протекание прямой и обратной реакции, а также возможность проведения нескольких дифракционных экспериментов с одним и тем же образцом. С учетом этих требований, одни из подходящих объектов для исследования процесса обратимой фотоизомеризации – это кристаллы комплексов [Co(NH₃)₅NO₂]XY, где X, Y – Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻. Структуры и свойства некоторых комплексов [Co(NH₃)₅NO₂]XY были изучены ранее [2]. Однако опубликованные в литературе данные даже о синтезе [Co(NH₃)₅NO₂](Br)(NO₃) и [Co(NH₃)₅NO₂](I)(NO₃) комплексов отсутствуют.

Целью данной работы является получение кристаллов комплексов [Co(NH₃)₅NO₂](Br)(NO₃) и [Co(NH₃)₅NO₂](I)(NO₃) и определение их кристаллической структуры методами рентгеновской дифракции.

Наиболее часто встречающийся в литературе подход к синтезу комплексов [Co(NH₃)₅NO₂]XY – это замена монодентатного карбонато-лиганда на нитрито-лиганд. Схема синтеза:



В ходе работы выяснилось, что в основном на первой стадии получается комплекс [Co(NH₃)₄CO₃]NO₃ с бидентатным карбонато-лигандом. Поэтому было решено выбрать другой путь синтеза: вместо замены карбонато-лиганда на нитрито-лиганд использовать замену хлорид-лиганда на нитрито-лиганд. В таком случае схема синтеза:



Все полученные продукты выделены в виде твердых веществ, анализ кристаллической структуры был проведен методом монокристалльной рентгеновской дифракции на дифрактометре «Oxford Diffraction Gemini R Ultra». Обработка и расшифровка полученных дифракционных данных проводились в программных пакетах CrysAlis и ShelXle [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтom катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ (программа «Приоритет 2030»).

[1] P. Naumov, S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(38), 9990.

[2] E. V. Boldyreva, A. V. Virovets, L. P. Burleva, V. E. Dulepov, N. V. Podberezskaya, *J. Struct. Chem.*, **1994**, 34(4), 602.

[3] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C.*, **2015**, 71, 1.

Синтез массивов УНТ на алюминиевых подложках

А. М. Кондранова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

kondranova@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_106

Массивы углеродных нанотрубок (УНТ) эффективно выращиваются CVD методом. Обладающей уникальной структурой массивы УНТ могут быть применены во многих областях исследований и быть выгодным для многочисленных приложений, от суперконденсаторов и сенсорных приложений до автоэммиттеров в плоскоэкранных дисплеях, материалов теплового интерфейса. CVD синтез популярный метод получения массивов углеродных нанотрубок. Из различных способов синтеза УНТ метод CVD является наиболее перспективным для промышленного и лабораторного осаждения, из-за его относительно низкой стоимости, высокой производительности и простоты\ использования.

Металлические подложки имеют преимущества перед обычными кремниевыми и кварцевыми подложками, т.к. они дешевле, обладают большей электро- и теплопроводностью, а также более функциональные в применении. Например, для электрохимических применений необходимо выращивать УНТ на проводящих металлических подложках, также необходимо использовать хороший проводящий интерфейсный слой для установления электропроводности между УНТ и подложкой после синтеза нанотрубок. В этой работе мы использовали алюминиевую фольгу в роли интерфейсного слоя на котором происходил рост массивов УНТ. Синтез вертикально-ориентированных УНТ происходил на лабораторном CVD реакторе при 800°C, в качестве исходного соединения использовалась смесь толуол/ферроцен.

Для диагностики полученных структур использовались методы оптической, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Полученные результаты показывают, что интерфейсный слой алюминия предотвращает диффузия наночастиц железа, что является важным для синтеза УНТ.

Работа выполнена при поддержке программы Приоритет-2030.

Особенности лазерного испарения оксидных нанопорошков с контролируемой конденсацией в газовой фазе

А. И. Костюков^а, А. А. Нашивочников^а, Вл. Н. Снытников^а, В. Н. Снытников^а

^аИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
ant.kostyukov@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_107

В настоящее время широко востребованы эффективные методы синтеза нанопорошков различных оксидов с контролируемыми характеристиками. Такие материалы активно применяются в химической промышленности, в особенности для приготовления катализаторов и адсорбентов.

Нами разработана установка лазерного синтеза широкого класса наноматериалов с заданными характеристиками [1, 2]. В основе установки лежит метод лазерного испарения с последующей конденсацией паров в газовой среде в контролируемых условиях. На примере простых оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , SiO_2 и CeO_2 показано влияние условий приготовления на свойства целевых нанопорошков. На основании систематических исследований продемонстрировано, что преимуществами лазерного метода синтеза в контролируемой газовой фазе являются возможность получения химически чистых, слабо агломерированных наночастиц различного состава с узким распределением по размеру и морфологией, близкой к сферической. Этот метод позволяет получать метастабильные модификации оксидов с контролируемой стехиометрией, а также регулировать диаметр наночастиц от единиц до десятков нанометров.

При этом, у метода есть недостаток, связанный с появлением примесей крупных частиц этого же элементного состава в готовых образцах. Показано, что синтезированные порошки оксидов любого состава состоят из трех различных типов: сферических частиц с диаметром 3-20 нм (более 98% по количеству), больших сферических частиц с диаметром 50-200 нм и бесформенных массивных частиц с размерами больше 200 нм. Для устранения крупных частиц в используемой установке предложено применить схему сепарации в виде лабиринтной системы прокачки газов. Данная лабиринтная система расположена между зоной образования наночастиц и фильтром-накопителем, на котором осаждаются захваченные газовым потоком частицы. В такой схеме крупные частицы либо не захватываются потоком газа и оседают на стенках испарительной камеры, либо оседают в лабиринте. Как показали исследования СЭМ и ПЭМ оксидных наночастиц, собранных с различных частей камеры, лабиринтная система обеспечила достаточно эффективное сепарирование крупных частиц с размерами более 200 нм от целевых порошков нанометрового масштаба.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-19-00429.

[1] V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, D. A. Dubov, V. I. Zaikovskii, A. S. Ivanova, V. O. Stoyanovskii, V. N. Parmon, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **2007**, 48(2), 292.

[2] A. I. Kostyukov, A. A. Nashivochnikov, Vl. N. Snytnikov, M. I. Rakhmanova, V. N. Snytnikov, *Quantum Electronics*, **2022**, 52(2), 149.

Поиск новых редкоземельных боратов изотипных карбонатным минералам

А. Б. Кузнецов^а, К. А. Кох^а, Н. Г. Кононова^а, В. А. Светличный^б А. Е. Кох^а

^аИГМ СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск 630090

^бТГУ, пр. Ленина 36, Томск 634050

ku.artemy@igm.nsc.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_109

В настоящее время многие исследования в области материаловедения связаны с разработкой более совершенных и экологичных источников света и люминофоров. Часть из этих проектов сфокусированы на боратах из-за их высокой химической, термической и радиационной стабильности, широкой области прозрачности и высокого порога лазерного излучения. Кроме того, боратные соединения обладают широким разнообразием химических составов и кристаллических структур. Согласно теории анионных групп, соединения с изолированными группами бора (BO_3 треугольники) обладают большим потенциалом для использования в диапазоне от видимого до глубокого УФ диапазона. Как правило, соединения с тремя координированными атомами бора кристаллизуются со структурами изотипными карбонатным минералам ввиду схожей координации атомов бора и углерода. На сегодняшний день одним из наиболее известным кристаллом, который прозрачных от ИК до глубокого УФ, является $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) (Край УФ поглощения - 160 нм), которое является изотипным минералу хантиту ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$). Но наиболее большое количество соединений изоструктурных карбонатам было открыто среди щелочных и/или щелочноземельных боратов. Например, $\text{RNa}_3(\text{BO}_3)_2$ (R= Y, La, Nd, Gd) являющееся изотипным Бючилииту. Существование таких мультикатионных боратов предполагает получение более сложных соединений путем замещения, например, $\text{Na}^+ / \text{Ba}^{2+}$, а также РЗЭ. Таким образом были открыты $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ в четверной системе $\text{R}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Последующее последовательное замещение $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ и $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr}$ привело к открытию $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$, кристаллизующееся в пространственных группах $R\bar{3}$ и $C2/c$, соответственно.

В данном исследовании, путем изовалентного замещения щелочного, щелочноземельного и/или РЗЭ были получены новые соединения редкоземельных боратов, которые изотипны минералам хантиту и бючилииту. Кроме того, были изучены кристаллохимические особенности структур полученных кристаллов, термические свойства и фазовые превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-00007 и и базового проекта ИГМ СО РАН.

Изучение свойств нанокompозита пористого кремния с гидроксиапатитом

С. Ю. Кулагина,^a Н. В. Латухина^a, Д. Р. Суюндукова^a

^aСНИУ им .ак. С. П. Королёва, Московское шоссе 34, Самара 443086
kulagina4@ya.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_110

Разработка новых биоматериалов медицинского назначения является сложной задачей. Одним из самых доступных и подходящих материалов для остеопластики является кремний, а именно пористый кремний (ПК) с добавлением гидроксиапатита (ГАП), благодаря биосовместимости и способности к биодеградации [1].

В данный момент возникает проблема недостаточного анализа пористого кремния и нанокompозитов на его основе. Механический способ создания нанокompозитов сложен, трудоемок и малоэффективен. С помощью метода лазерной абляции выход порошка нанокompозита ПК+ГАП больше, чем после механической обработки образцов [2].

В исследовании использовались пластины шлифованного и полированного монокристаллического кремния. С помощью электрохимического травления в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1:1 с плотностью тока $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ создали ПК на основе пластин с шлифованным типом поверхности. Далее с помощью лазера с источником Raucus 20W с показателями скорость $20 \text{ mm}/\text{s}$, частота 25 kHz , мощность 80% в воде снимался верхний слой кремния с образцов. У полированных образцов после одного-двух проходов лазера на поверхности появились кратеры размерами 10 мкм (Рис. 1), после третьего прохода постепенно начинается полировка поверхности.

У шлифованных образцов после одного прохода лазера полностью снимается пористый слой. Вес пластин уменьшается на $2\text{-}4 \text{ мг}$, около 1% от начальной массы. Полученный коллоидный раствор был высажен на предметные стекла для изучения под электронным микроскопом. Частицы имеют круглую форму и «запеченые» лазером края (Рис. 2).

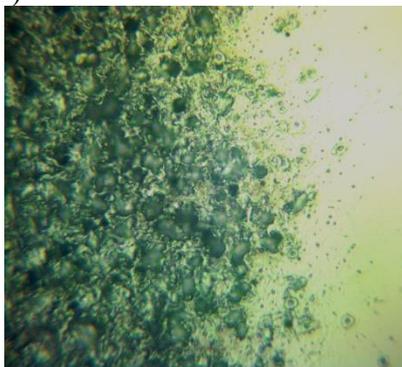


Рис. 1. Поверхность полированной пластины после лазерной абляции



Рис.2. Частицы порошка, полученные методом лазерной абляции

Из полученных результатов можно сделать вывод, что метод лазерной абляции подходит для получения нанокompозитов ПК+ГАП и коллоидных раствором монокристаллического кремния.

[1] Суюндукова, Д. Р.: вып. квалификац. работа по направлению "Физика" (уровень магистратуры), М-во образования и науки Рос. Федерации, Самар. нац. исслед. ун-т им. С. П. Королева (Самар. ун-т), Естественнонауч. ин-т, Физ. фак., Каф. радиофизики, Самара, **2018**, on-line.

[2] Н. А. Иногамов, Ю. В. Петров, В. А. Хохлов, В. В. Жаховский, *ТВТ*, **2004**, 58(4), 689.

Синтез и исследование агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных дидецилдиметиламонния хлоридом

Д. Г. Маглакелидзе^а, А. В. Блинов^а, А. А. Блинова^а, М. А. Тараванов^а, П. С. Леонтьев^а

^аСКФУ, ул. Пушкина 1, Ставрополь, 355017
ogonioc2015@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_111

Современное развитие многих отраслей промышленности сопровождается созданием инновационных продуктов с уникальными свойствами. Так, актуальной задачей является обогащение препаратов парфюмерно-косметической промышленности (ПКП) биологически активными добавками. В качестве таковой могут выступать наночастицы селена, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) [1]. В свою очередь, добавление в препарат ПКП наночастиц селена, стабилизированного дидецилдиметиламонния хлоридом (ДДАХ) позволит увеличить антибактериальные, противоопухолевые и антиоксидантные свойства продукта [2].

Наночастицы селена получали методом химического восстановления в водной среде. В качестве прекурсора использовали селенистую кислоту, в качестве стабилизатора – ДДАХ, а в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту [3].

Электрокинетический потенциал полученных образцов исследовали методом электроакустической спектроскопии на приборе *DT 1202*. В результате получили отрицательные и положительные золи наночастиц селена.

Средний гидродинамический радиус наночастиц селена определяли методом динамического рассеивания света с использованием фотонно-корреляционного спектрометра *Photocor Complex*. Установлено, что размер частиц всех образцов лежит в диапазоне от 24 до 112 нм.

Форму частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе *Carl Zeiss Libra 120M*. В результате анализа ПЭМ-микрофотографий установлено, что образцы имеют сферическую форму с диаметром от 40 до 200 нм.

Для исследования процесса взаимодействия молекулы ДДАХ с поверхностью частицы селена проводили компьютерное квантово-химическое моделирование с помощью программного обеспечения *QChem* с использованием молекулярного редактора *IQmol*. Для подтверждения результатов моделирования, полученные образцы исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ-1201 с преобразованием Фурье. Анализ полученных данных показал, что взаимодействие селена с молекулой стабилизатора происходит через заряженную аминогруппу ДДАХ.

В дальнейшем планируется исследование медико-биологических свойств полученного препарата, с последующим внедрением его в парфюмерно-косметическую промышленность.

[1] А. В. Блинов, Д. Г. Маглакелидзе, Е. А. Бражко, А. А. Блинова, А. А. Гвозденко, М. А. Пирогов, *Российский химический журнал*, **2022**, 66(1), 86.

[2] M. Kiełczykowska, J. Kocot, M. Paździor, I. Musik, *Adv Clin Exp Med*, **2022**, 27(2), 245.

[3] А. В. Блинов, Д. Г. Маглакелидзе, М. А. Ясная, А. А. Гвозденко, А. А. Блинова, А. Б. Голик, М. А. Пирогов, *Журнал общей химии*. **2022**, 92(3), 477.

Синтез наноразмерного силиката цинка в среде незаменимых аминокислот

Д. Г. Маглакелидзе^а, А. А. Блинова^а, Д. Д. Филиппов^а, М. А. Ясная^а, К. А. Огурков^а

^аСКФУ, ул. Пушкина 1, Ставрополь, 355017
dio_5@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_112

Эссенциальные микроэлементы – химические элементы, необходимые для роста и развития всем живым организмам. В свою очередь, они имеют важную роль в процессах функционирования клеточных тканей и выступают в качестве катализаторов биохимических реакций. Так, элемент цинк принимает участие в обмене белков, углеводов, жиров, нуклеиновых кислот, а также в синтезе некоторых гормонов [1]. В свою очередь, кремний имеет важную роль в опорно-двигательной системе и участвует в образовании и поддержании костных и соединительных тканей. Таким образом, препараты, в состав которых входят аминокислоты, *Zn* и *Si* способны стать дополнительным биологически активным источником необходимых для организма микроэлементов. Ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стали синтез и исследования наноразмерного силиката цинка в среде незаменимых аминокислот.

Синтез наночастиц силиката цинка ($ZnSiO_3$) осуществляли химическим методом в водной среде при комнатной температуре. В качестве прекурсора цинка использовали ацетат цинка, а в качестве источника силикат-анионов – силикат натрия. Стабилизаторами являлись незаменимые аминокислоты: *L*-треонин, *L*-лизин, *L*-цистеин, *L*-изолейцин, *L*-валин, *L*-гистидин и *L*-метионин.

На первом этапе образцы исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ 1201 с преобразованием Фурье. С помощью этого метода определяли наличие колебаний связей функциональных групп. Анализ полученных результатов показал, что взаимодействие аминокислоты с поверхностью частицы силиката цинка происходит через заряженную аминогруппу NH^3^+ .

Далее изучали структуру и фазовый состав наночастиц $ZnSiO_3$. Микроструктуру полученных образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMN* [2]. Фазовый состав и кристалличность образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре *Empyrean* [3].

Таким образом, исследовали структуру, фазовый состав и физико-химические свойства наноразмерного силиката цинка, стабилизированного аминокислотами. В дальнейшем планируется провести исследования остеогенной активности и медико-биологических свойств полученного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).

[1] Г. М. Хасанова, З. А. Янгуразова, *Экология урбанизированных территорий*, **2007**, (3), 28.

[2] Д. С. Кулешов и др., *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, **2021**, (13), 250.

[3] Д. Г. Маглакелидзе и др., *Инновационные технологии, экономика и менеджмент в промышленности*, **2021**, 22.

Синтез и кристаллическая структура пентахлоркупрата глицина-триглицина

М. О. Мазурин^а, Д. С. Цветков^а, П. А. Слепухин^б

^аУрФУ, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002

^бИОС УрО РАН, ул. С. Ковалевской 22, Екатеринбург 620137
maksim.mazurin@urfu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_113

Сложные галогениды меди состава $A_mCu_nX_k$ (где А — катион органического основания, Х — Cl, Br, I) представляют собой обширный класс соединений, обладающих уникальными магнитными, оптическими (например, пьезо-, фото- и термохромизм) и каталитическими свойствами. Большинство данных свойств существенно зависят от геометрии полиэдров $CuCl_x$ и их организации в кристаллической структуре; что, в свою очередь, зависит от природы органического катиона, входящего в соединение. Настоящая работа посвящена вопросам синтеза и исследования кристаллической структуры нового пентахлоркупрата глицина-триглицина состава $(C_2H_5NO_2) \cdot (C_2H_6NO_2)_3CuCl_5$.

Пентахлоркупрат глицина-триглицина синтезировали раствором методом; элементный состав подтверждали СНН-анализом, меркуриметрическим и йодометрическим титрованием. Кристаллическую структуру исследовали с помощью методов монокристалльного (дифрактометр Xcalibur 3) и порошкового (дифрактометр Inel Equinox 3000) рентгеноструктурного анализа. На основании полученных данных предложена химическая формула соединения $(C_2H_5NO_2) \cdot (C_2H_6NO_2)_3CuCl_5$ и решена его кристаллическая структура.

Данное соединение кристаллизуется в пространственной группе $P1$, $a = 5.1277(2) \text{ \AA}$, $b = 9.1412(6) \text{ \AA}$, $c = 12.2023(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.407(4)^\circ$, $\beta = 97.460(3)^\circ$, $\gamma = 105.832(4)^\circ$, $Z = 1$ ($T = 295(2) \text{ K}$). Кристаллическая структура данного соединения содержит четыре иона глицина — три в катионной форме и один в виде цвиттер-иона — расположенные в одной плоскости и объединенные сетью водородных связей в тетрамерную структуру. Плоские тетрамеры ионов глицина расположены слоями и разделены бесконечными цепями $[CuCl_6]_n$, состоящими из искажённых (удлинённых) октаэдров $[CuCl_6]$, сочленённых вершинами; удлинённые оси октаэдров при этом чередуются по направлению цепей. Подобная организация октаэдров является уникальной среди известных на сегодняшний день пента- и гексахлоркупратов.

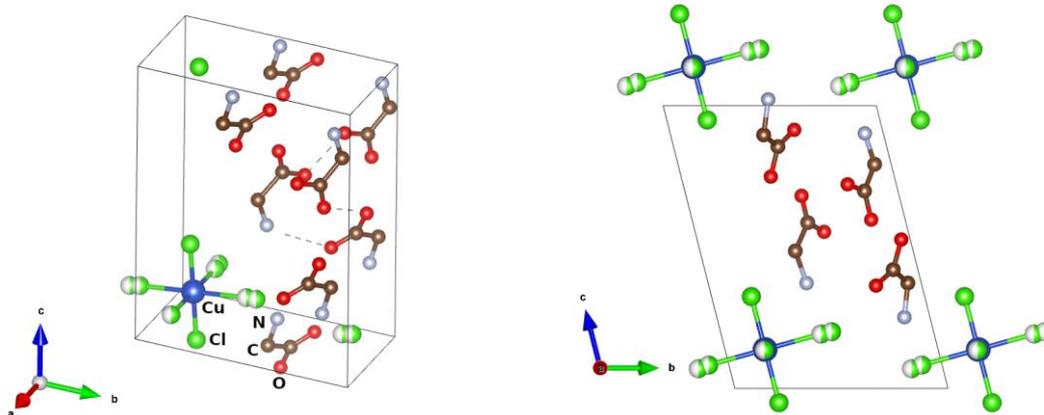


Рис. 1. Элементарная ячейка пентахлоркупрата глицина-триглицина (слева) и её проекция на плоскость bc (справа)

Разработка методов «one-pot»- и пост-функционализации для синтеза N-содержащих углеродных нановолокон

Т. А. Максимова^а, Ю. И. Бауман^а, А. Р. Потылицына^{а,б}, А. В. Нартова^{а,б},
А. М. Дмитрачков^{а,б}, М. Н. Волочаев^в, А. Н. Серкова^а, И. В. Мишаков^{а,б}, А. А. Ведягин^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вИФ СО РАН, Академгородок 50, Красноярск, 660036

maksimova@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_114

Задача N-функционализации углеродных наноматериалов (УНМ) является актуальной ввиду их широкого применения: от добавок в композиты и полимеры до носителей для катализаторов и сорбентов токсичных отходов [1]. Существует два подхода к синтезу функционализированных УНМ. Первый вариант основан на совместном каталитическом пиролизе смеси веществ, содержащих атомы углерода и азота (так называемый синтез «one-pot»). В этом случае в структуру УНМ могут встраиваться все имеющиеся в системе атомы в той или иной степени. Второй метод заключается в модификации поверхности УНМ с использованием реагентов, содержащих необходимые атомы, с последующей термической обработкой. Таким образом, второй способ по сути представляет собой пост-функционализацию УНМ.

Каждый из подходов имеет свои ограничения. Так, в случае «one-pot» функционализации «основной» реагент и «сореагент» должны быть газами либо легко переходить в газовую фазу при пропускании через них газа-носителя для подачи в реактор разложения. В случае пост-функционализации чаще всего используют пропитку функционирующим агентом, поэтому удобно, когда он является жидким веществом либо твёрдым, но хорошо растворимым в легко удаляемом растворителе.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ применения двух данных подходов для функционализации углеродных нановолокон (УНВ). В случае «one-pot»-функционализации на катализаторе Ni-Pd (5 вес. %) источником углерода был выбран *1,2-дихлорэтан*; роль функционализирующего агента играли жидкие летучие вещества: *ацетонитрил*, *этанол* и *гидроксид аммония* (25 вес. %). В результате функционализации в структуре УНВ был обнаружен не только азот (основные формы: пиррольная, графитоподобная, пиридиновая), но и поверхностный кислород (в форме С-О, О=С-О, С=О, Ni(Pd)O, Ni-OH, Ni-NO), а также хлор. Установлено, что в случае использования функционирующих добавок структура УНВ сохраняется, но при этом становится более дефектной.

Эксперименты по пост-функционализации проводили с использованием УНВ, полученных разложением при 550 °С *этилена* (в присутствии водорода) на Ni-Cu (12 вес. %)/УНВ катализаторе. При этом использовали предобработку соляной кислотой (отмывка от металлов) или смесью концентрированных серной и азотной кислот (дополнительное окисление поверхности). Для постфункционализации был выбран богатый азотом *меламин* (атомное соотношение С:N=1:2). В работе показано, что таким способом можно «привить» на поверхность УНВ до 4,3 % азота и до 11,8 % кислорода, сохраняя при этом морфологию УНВ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1). Авторы благодарят А. С. Кадцыну, Е. Ю. Герасимова, В. О. Стояновского и Л. С. Кибис.

[1] I. Michio, *Carbon*, **2018**, 132, 104.

Люминесцентные свойства анионных и катионных галогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама

М. А. Михайлов^а, А. Д. Миронова^а, А. С. Берёзин^а, Т. С. Сухих^а, М. Н. Соколов^{а,б},
К. А. Брылев^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

mikhajlovmaks@yandex.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_115

Изменение лигандного окружения ответственного за фотолюминесценцию кластерного ядра $\{M_6I_8\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) может существенно повлиять на люминесцентные характеристики кластерного соединения [1]. Тонкая настройка фотофизических свойств (ϕ_{em} , λ_{em} , τ_{em}) и электрохимического поведения ($E_{1/2}$) $[\{M_6I_8\}(OOCR)_6]^{2-}$ может обеспечиваться замещением R в составе карбоксилатных лигандов ($RCOO^-$), что было исследовано на примере лигандов о-, м- и пара-производных иод- и фторбензойных кислот с различными рКа (2.96 ÷ 4.15). Необычно яркую долгоживущую фотолюминесценцию продемонстрировали порошки комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с $L = -OOC-C_6H_4-o-I$ ($\phi_{em} = 0.48$, $\lambda_{em} = 682$ нм, $\tau_{em} = 184$ мкс), $-OOC-C_6H_4-m-I$ ($\phi_{em} = 0.41$, $\lambda_{em} = 688$ нм, $\tau_{em} = 166$ мкс). Для серии комплексов продемонстрирована возможность рентгенолюминесценции.

Изучено, как замена кластерного ядра в $(Bu_4N)_2[Mo_6X_8(OOC-C\equiv CH)_6]$ при переходе от $X = I$ к $X = Br$ меняет фотофизические свойства комплекса: время жизни увеличивается, но квантовый выход люминесценции уменьшается, становится различным и температурное поведение спектров люминесценции [2].

Впервые получены серии интенсивно люминесцирующих катионных кластерных комплексов $[M_6X_8(OPPh_3)_6]^{4+}$ ($M = Mo, W$; $X = I, Br$) и $[M_6I_8(NCS-AuPPh_3)_6]^{4+}$ ($M = Mo, W$) (Рисунок 1), для порошковых образцов которых определены качественные и количественные фотофизические характеристики, выявлены структурные особенности.

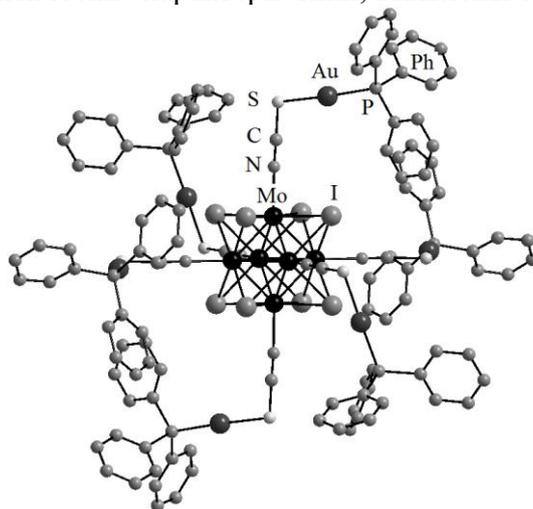


Рис. 1. Строение кластерного катиона $[Mo_6I_8(NCS-AuPPh_3)_6]^{4+}$, атомы водорода не показаны

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00410) и РНФ (грант 19-73-20196).

[1] S. Akagi, S. Fujii, T. Horiguchi, N. Kitamura, *J. Cluster Sci.*, **2017**, 28, 757.

[2] М. А. Михайлов, А. С. Березин, Т. С. Сухих, Д. Г. Шевен', А. Л. Гущин, М. Н. Соколов, *J. Struct. Chem.*, **2021**, 62, 1896.

Модификация углеродного материала окисью азота

А. В. Нартова^а, С. В. Семиколенов^а, А. А. Ананьина^а, А. М. Дмитрачков^а, Р. И. Квон^а,
В. И. Бухтияров^а

^аИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090
nartova@catalysis.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_116

Актуальной задачей современного материаловедения является изучение влияния модификации материалов на их функциональные свойства. Так, в гетерогенном катализе интенсивно изучаются влияние носителя на свойства финального нанесенного катализатора. В работах [1,2] показано, что модификация носителя приводит к изменению активности и стабильности систем. Одним из направлений работ является введение азота в виде азот-содержащих групп в состав различных носителей, в частности, на основе углерода.

В представленном исследовании углеродный носитель Сибунит был модифицирован путем обработки NO в области температур 25-230°C в статическом реакторе при давлении 15 атм. Проведено исследование влияния условий обработки (растворитель, предварительная обработка, состав газовой фазы, температура и время обработки) на состав поверхности модифицированного материала. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что обработка Сибунита в 15 атм NO приводит к введению азота в углеродный материал. В спектрах района N1s образцов после обработки в NO обнаружены пики с энергиями связи 399.0 эВ и 400.3 эВ – азот в составе углеродной матрице, а именно: пиридиновый и пиррольный азот, соответственно, а также состояния с энергиями связи 402.9 эВ и 406.0 эВ, отнесенные к NO_x - группам. Анализ района O1s указывает на присутствие следующих групп: C(O)O (531.3 эВ), C=O (BE = 532.4 эВ), C-OH (533.4 эВ), а также адсорбированной воды (идентификация кислорода от NO_x - групп затруднена из-за низкого содержания состояния). Количественный анализ данных РФЭС указывает на сильную зависимость суммарного содержания азота и кислорода, а также соотношений состояний от условий проведения модификации. Показано, что снижение температуры обработки приводит к увеличению доли NO_x. Суммарное содержание азота достигает максимума при 180°C, при этом максимальное содержание азота в углеродной матрице наблюдается при 230°C. К увеличению содержания азота в углеродной матрице также приводит увеличение продолжительности обработки в NO. Полученные данные позволяют предположить механизм модификации Сибунита в присутствии NO через процесс травления материала за счет горения краев углеродных слоев. Это объясняет формирование NO_x - групп при низких температурах и интенсификацию введения азота в углеродную матрицу с ростом температуры. Предложенный механизм подтверждается данными БЭТ: в присутствии NO и с увеличением продолжительности обработки удельная площадь поверхности падает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

[1] W. Shi, K.-H. Wu, J. Xu, Q. Zhang, B. Zhang, D. S. Su, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 8670.

[2] Y. Zhou, K. Neyerlin, T. S. Olson, S. Pylypenko, J. Bult, H. N. Dinh, R. O'Hayre, *Energ. Env. Sci.*, **2010**, 3, 1437.

Исследование свойств окисленного пористого кремния, допированного эрбием

Д. А. Нестеров^а, Н. В. Латухина^а

^аСНИУ им. ак. С.П. Королева, Московское шоссе 34, Самара 443086
nesand2606@mail.ru, natalat@yandex.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_117

В настоящей работе исследуются структуры со слоем пористого кремния, допированного водно-спиртовым раствором эрбия с целью размещения подобного материала с тыльной стороны покрытия солнечной панели. Такой материал представляет интерес как тыльное ап-конверсионное (up-conversion) покрытие для солнечного элемента, где прошедшие сквозь кремний фотоны будут переиспущены как более энергичные кванты, поглощаемые кремнием [1].

Для исследования были выбраны образцы кремния р-типа с текстурированной или шлифованной поверхностью. Путём травления в растворе плавиковой кислоты $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, были получены образцы структур с пористым слоем толщиной от 18 мкм до 55 мкм. Травление происходило при одинаковой плотности тока 10 mA/cm^2 . Время травления от 5 до 15 минут.

Гравиметрическим методом была проведена оценка пористости образцов. Поскольку на текстурированной поверхности электролитическое травление проходит локально только по углублениям рельефа, значение общей пористости для этих образцов было невысоким, от 0,5 до 4%. Допирование проводилось путём нанесения на поверхность образцов водно-спиртового раствора эрбия. После чего производился отжиг при температуре 950 °С, на протяжении 30 минут. На приборе ВУП- 4 были нанесены омические контакты.

Были измерены вольтфарадные характеристики (ВФХ), вольтамперные характеристики (ВАХ), спектральные характеристики фототока (рис. 1), спектр отражения пористого кремния.

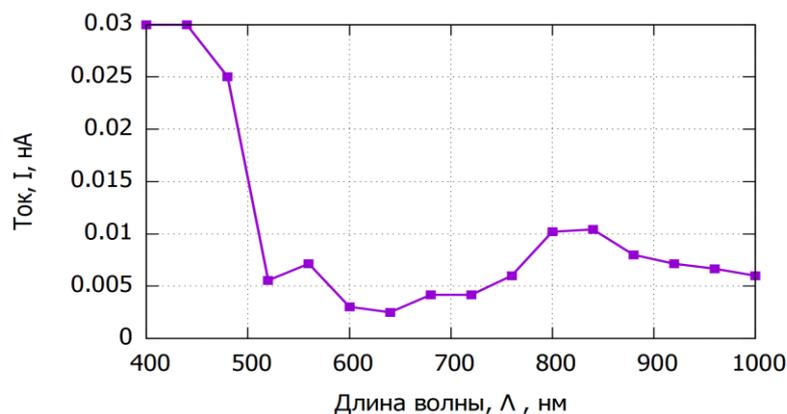


Рис. 1. Спектральная зависимость фототока

Спектральные характеристики показали хорошую фоточувствительность во всём диапазоне, поэтому результаты проведенных исследований могут быть положены в основу методики изготовления кремниевых образцов для оптоэлектроники.

[1] A. D. Kozyurov, *Coherent Optics and Optical Spectroscopy*, Kazan University Press, 2014, 18, 125.

Синтез и исследование летучих разнолигандных комплексов магния для получения пленок MgF₂ методом single-source MOCVD

Э. А. Рихтер^{a,б}, Д. В. Кочелаков^a, А. С. Сухих^a, Е. С. Викулова^a

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

e.rikhter@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_118

MgF₂ представляет большой интерес в качестве просветляющих покрытий благодаря оптическим свойствам, химической и радиационной стабильности. Перспективным способом получения таких покрытий является химическое осаждение из газовой фазы с использованием металл-органических прекурсоров (MOCVD) на основе β-дикетонатов. Применение гексафторацетилацетонат-лигандов (hfac) позволяет не только получить стабильные прекурсоры, но и обойтись без использования сторонних фторирующих агентов (single-source MOCVD). Однако гомолигандные β-дикетонаты магния имеют олигомерное строение, что понижает летучесть и создает трудности при контроле состава газовой фазы. Вариантом решения проблемы было введение нейтральных бидентатных лигандов (диамины). В данной работе впервые изучена возможность использования монодентатных «дополнительных» лигандов.

По реакции замещения аква-лигандов получены комплексы [Mg(Py)₂(hfac)₂] и [Mg(4-MePy)₂(hfac)₂], где Py – пиридин, 4-MePy – 4-метилпиридин. Для сравнения синтезирован нефторированный аналог [Mg(Py)₂(thd)₂] (thd – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-ион).

Соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Строение установлено методом РСА. Показано, что Py координируется в *цис*-положение, а 4-MePy – в *транс*, причём кольца развернуты на 90° (рис. 1а).

Термические свойства исследованы с помощью ТГА (He, 10°/мин). Показано, что нефторированный комплекс отщепляет 2Py при 100-180°C. Фторированные комплексы переходят в газовую фазу количественно. Кривые потери массы (Рис 1б) наглядно демонстрируют увеличение летучести комплексов [Mg(Q)_x(hfac)₂] в ряду Q_x = bipy < 4-MePy ~ tmeda < Py (bipy – 2,2'-бипиридин, tmeda – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин).

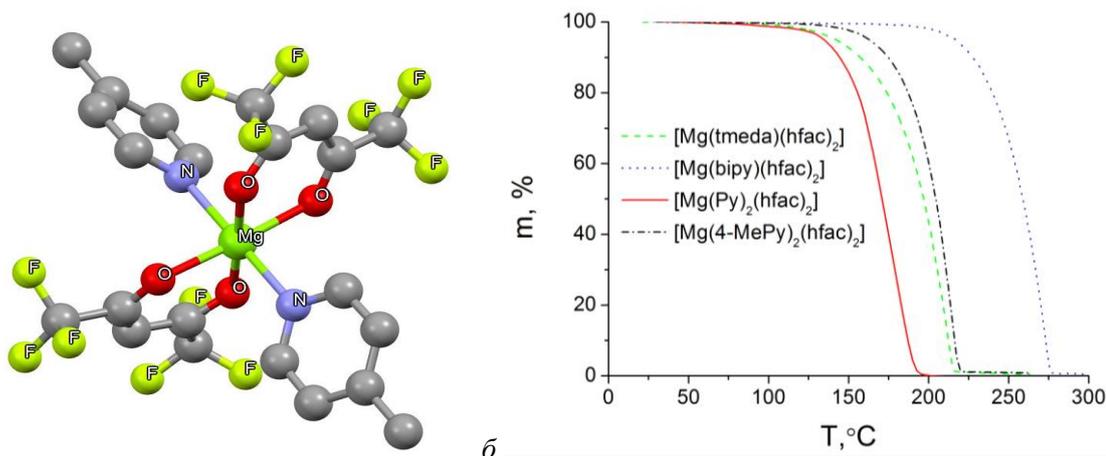


Рис. 1. (а) Строение молекулы [Mg(4-MePy)₂(hfac)₂] (б) кривые потери массы [Mg(Q)_x(hfac)₂]

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

Синтез и исследование летучего комплекса Pd(II) с тетрадентатным β-иминокетонатом на основе этилендиамина и 3,5-гептандиона

А. В. Сартакова^{а,б}, А. С. Сухих^а, И. Ю. Ильин^а, Е. С. Викулова^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.sartakova@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_119

Плоскоквadratные комплексы Pd(II) с тетрадентатными β-иминокетонатами (рис. 1а) интересны как потенциальные летучие прекурсоры для процессов химического газофазного осаждения и как строительные блоки для получения гетерометаллических соединений за счет координационных возможностей атомов кислорода. В литературе исследуют влияние строения дииминового мостика [1] и введения фторированных и/или ароматических терминальных групп [2] на строение и свойства комплексов этого класса. В данной работе впервые изучено влияние увеличения нефторированных терминальных групп: переход от $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ к C_2H_5 .

Новый β-иминокетон H_2hpden получали конденсацией 3,5-гептандиона (Hhpden) и этилендиамина (en) в соотношении 2:1 в толуоле и очищали перекристаллизацией из гексана. Соединение охарактеризовано методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Продукт представляет собой жёлтые кристаллы, плавится при 55°C.

Целевой комплекс $\text{Pd}(\text{hpden})$ синтезировали двумя методами: (1) *in situ* нейтрализацией NaOH водно-ацетонитрильного раствора $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ и H_2hpden [1] (2) реакцией метанольных растворов $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и H_2hpden , нейтрализованного NaH. По данным ЯМР, продукт синтеза (1) представляет собой смесь $\text{Pd}(\text{hpden})$ и 3,5-гептандионата Pd(II), что указывает на щелочной гидролиз β-иминокетона.

Комплекс $\text{Pd}(\text{hpden})$ охарактеризован методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. С помощью РСА установлено строение целевого комплекса (рис. 1б, пр. гр. $P-1$), сольвата $\text{Pd}(\text{hpden}) \cdot \text{CHCl}_3$ ($P2_1/n$) и гидрата $\text{Pd}(\text{hpden}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($P-1$). Согласно ТГА, продукт синтеза начинает отщеплять воду при комнатной температуре. Безводный комплекс в интервале температур 210-350°C (He , 10°C/мин) переходит в газовую фазу с частичным разложением (остаток массы 4%). Показано, что замена терминальных заместителей $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ на C_2H_5 приводит к значительному понижению температуры плавления: 89-90°C против 235-237°C.

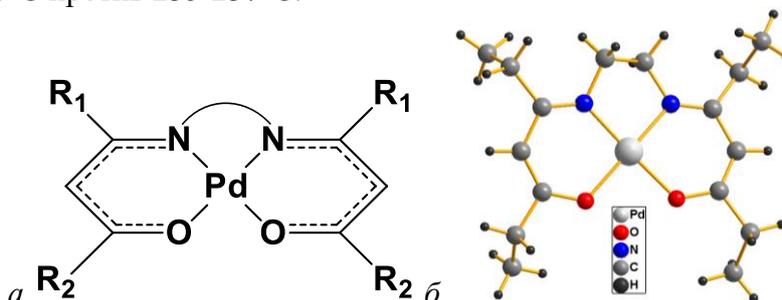


Рис. 1. Общая структурная формула комплексов Pd(II) с тетрадентатными β-иминокетонатами (а) и строение молекулы $\text{Pd}(\text{hpden})$ (б)

[1] E. S. Vikulova, S. A. Cherkasov, N. S. Nikolaeva, A. I. Smolentsev, S. V. Sysoev, N. B. Morozova, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, 135(4), 2573.

[2] G. Ahumada, M. Fuentealba, T. Roisnel, S. Kahlal, D. Carrillo, R. Cordova, J.-Y. Saillard, J.-R. Hamon, C. Manzur, *Polyhedron*, **2018**, 151, 279.

Термоэлектрические материалы $\text{SmS@Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S@SmS}$ с наноструктурой типа core-shell: синтез и свойства

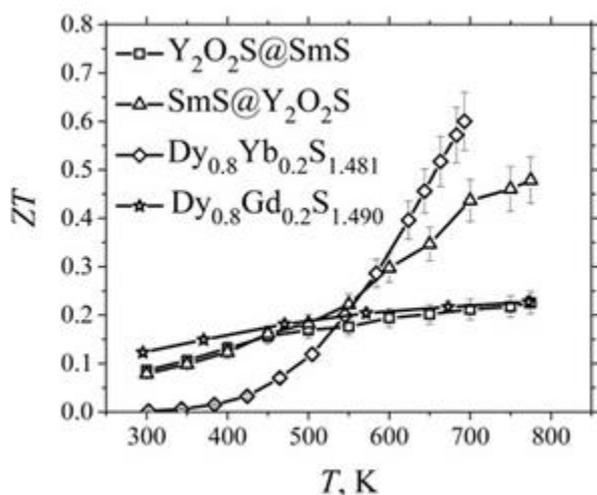
А. В. Сотников^а, В. В. Баковец^а, И. Ю. Филатова^а

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

DOI: 10.26902/ICFM_2022_120

Представленная работа посвящена созданию и исследованию эффективных высокотемпературных термоэлектрических материалов на основе керамических высокотемпературных композитов с наноструктурой типа «ядро-оболочка» («core-shell») на основе оксида и оксосульфида иттрия, а также моносульфида самария. Эти соединения строятся по принципу гость-хозяин, в которых субъединица «гость» выполняет роль «фононного стекла» с низкой теплопроводностью, а субъединица «хозяин» обладает металлическим типом проводимости и выполняет роль «электронного кристалла». Сочетание таких особенностей компонентов может обеспечить условия повышения термоэлектрической добротности ZT композита в целом за счет контакта наноразмерных ядра и оболочки с низкими значениями коэффициента теплопроводности и удельного сопротивления.

В работе проведена физико-химическая характеристика образцов по морфологии, наноструктуре, химическому и фазовому составам набором современных методов (РФА, СЭМ-, HRTEM-, КРС-, РФЭС-спектроскопии и др.). На полученных керамических поликристаллических образцах проведены исследования температурных зависимостей термоэлектрических параметров: коэффициента Зеебека (S), удельного сопротивления (ρ), коэффициента теплопроводности (κ), а также параметра термоэлектрической



добротности при $T=300-773$ К. Полученное максимальное значение термоэлектрической добротности $\text{SmS@Y}_2\text{O}_2\text{S}$ при $T=773$ К составляет $ZT = 0.48$, что на более чем 50% выше соответствующего значения для соединения $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S@SmS}$ при аналогичной температуре.

Установлены закономерности изменения термоэлектрических параметров от изменений реальной структуры полученных материалов с описанием природы и механизма конверсии тепла в электрическую энергию. Полученные фундаментальные данные существенно

расширяют представления о дизайне и химии сложных композитных материалов с наноструктурой типа «ядро-оболочка», а также обеспечивают теоретическую основу для развития новых комплексных химико-технологических подходов формирования материалов с повышенными значениями термоэлектрической добротности ZT .

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках научного проекта Президента РФ № МК-3688.2021.1.3.

Синтез, строение и исследование люминесцентных свойств комплексов галогенидов меди(I) с дифенилфосфино-(пиримидин-2-ил)-амином

М. Д. Тайгина^{а,б}, Т. С. Сухих^а, М. И. Рахманова^а, Р. М. Хисамов^а, К. А. Виноградова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

m.taigina@nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_121

Комплексы и кластеры Cu(I) в настоящее время представляют собой один из самых больших классов люминесцентных соединений *d*-металлов. Наиболее широко изученный класс комплексов Cu(I) имеет общую формулу $[Cu(N^{\wedge}N)_2]^+$, где $N^{\wedge}N$ это хелатирующий бисиминовый лиганд. В дальнейшем фокус внимания исследователей сместился на синтез гетеролептических соединений $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]^+$ ($P^{\wedge}P$ обозначает бисфосфиновый лиганд), поскольку они демонстрируют значительно лучшие эмиссионные характеристики по сравнению с $[Cu(N^{\wedge}N)_2]^+$. Перспективным классом лигандов для синтеза эффективных эмиттеров на основе Cu(I) могут выступать аминофосфины ($P^{\wedge}N$ лиганды). Комплексы Cu(I) на основе таких лигандов обычно демонстрируют интенсивное голубое или зелёное свечение и могут конкурировать с широко распространёнными эмиттерами на основе циклометаллированных комплексов Ir(III). Одним из простых способов синтеза $P^{\wedge}N$ лигандов является реакция различных аминопроизводных $R-NH_2$ (R – азотсодержащий гетероцикл) с $P(Ph)_2Cl$ в мягких условиях (рис. 1). При том, что данный синтез довольно прост, с полученным соединением **L** были получены только комплексы Au(I), Pt(II) и Pd(II) [1,2], а их фотолюминесцентные свойства не изучались.

Целью данной работы были синтез и исследование комплексов галогенидов меди(I) с соединением **L**, включая изучение их фотолюминесцентных свойств. Синтезированы два новых комплексных соединения, $[Cu_2L_2Br_2] \cdot MeCN \cdot 0.25CH_2Cl_2$ и $CuLI$ (рис. 1). Полученный комплекс бромида меди(I) структурно охарактеризован методом РСА. Молекула **L** координирована к атому меди бидентатно атомом N^1 пиримидинового цикла и атомом P. Координационный узел атомов меди – искажённый тетраэдр ($CuNPBr_2$). Атомы брома являются мостиковыми, что приводит к образованию биядерной молекулы комплекса. Для полученных комплексов были исследованы фотолюминесцентные свойства в твёрдом состоянии при комнатной температуре. Для комплекса бромида меди(I) при возбуждении ($\lambda_{ex} = 400$ нм) наблюдается полоса эмиссии при 625 нм – красная эмиссия. Комплекс $CuLI$ демонстрирует похожий спектр люминесценции ($\lambda_{max} = 635$ нм).

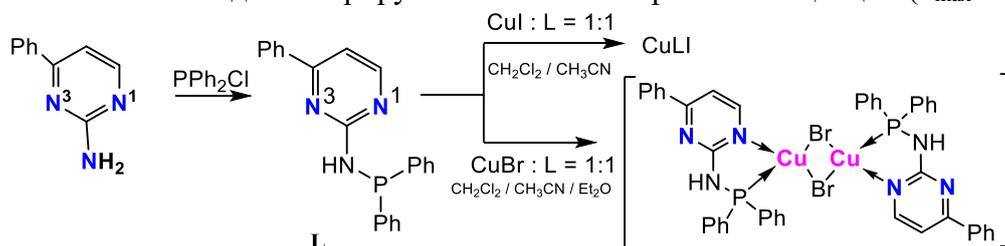


Рис. 1. Синтез дифенилфосфино-(пиримидин-2-ил)-амина и комплексов Cu(I) на его основе

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области.

[1] C. Sarcher, et al, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 758, 29.

[2] C. Sarcher, et al, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 2397.

Исследование влияния методов изготовления на свойства пористого кремния

П. Д. Тишин^а, Д. А. Шишкина^а, И. А. Шишкин^а, Н. В. Латухина^а, Н. А. Полуэктова^а

^аСамарский университет, Московское шоссе 34, Самара 443086
tishin.pavel1999@gmail.com

DOI: 10.26902/ICFM_2022_122

На сегодняшний день одним из перспективных материалов для изготовления фоточувствительных структур является пористый кремний. В первую очередь, он интересен пористой структурой, которая может служить в качестве антиотражающего слоя, что положительно скажется на стоимости и КПД солнечного элемента [1-2].

Фоточувствительные структуры с пористым слоем были изготовлены двумя методами: электрохимическое травление [3] и металл-стимулированное химическое травление (МСХТ) [4]. Морфология поверхностей изучалась с помощью оптического микроскопа НЕОРНОТ 21. Спектры отражений были получены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2450.

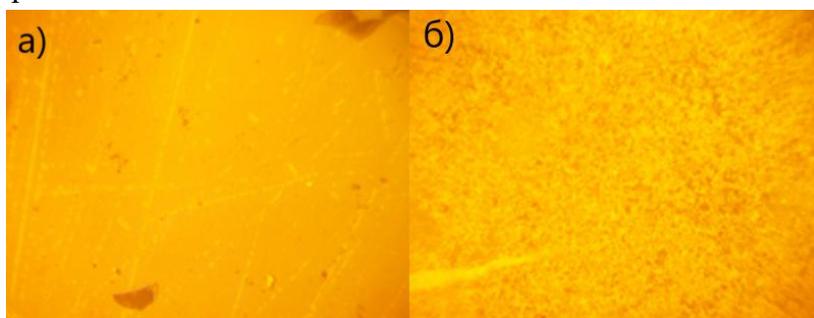


Рис. 1. Морфология поверхности структур с пористым кремнием, полученным:
а) электрохимическим травлением; б) МСХТ

Из рисунка 1 видно, что метод изготовления оказывает сильное влияние на морфологию поверхности: пористый кремний, изготовленный МСХТ обладает более развитой поверхностью, чем структуры, изготовленные электрохимическим травлением. Это связано, в первую очередь, с особенностями травления данными методами. Для электрохимического травления большую роль играют плотность тока и время травления. Комбинируя эти параметры, можно получать поры нужной глубины и диаметра. Однако расположение пор зависит от наличия дефектов на поверхности кремниевой пластины. В свою очередь, глубина пор при МСХТ имеет прямую зависимость от времени травления и не зависит от наличия дефектов на поверхности, поскольку катализатором здесь выступают частички благородного металла.

Также, заметна разница в спектральных характеристиках данных структур. Создание наноструктур на поверхности кремния позволяют значительно снизить отражение. Отражение света от поверхностей, изготовленных МСХТ составляет менее 1%, в то время как структуры, изготовленные электрохимическим травлением, отражают порядка 10% от поверхности.

Таким образом, оба метода изготовления перспективны для солнечной энергетики.

[1] А. А. Ищенко, Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов, Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 648 с.

[2] А. В. Павликов, О. В. Рахимова, П. К. Кашкаров. *ВМУ. Серия 3*, **2018**, (2), 72.

[3] С. П. Зимин, *Соросовский образовательный журнал*, **2004**, 8(1), 101.

[4] Ю. А. Жарова, В. А. Толмачев, А. И. Бедная, С. И. Павлов, *Физика и техника полупроводников*, **2018**, 52(3), 333.

Получение частиц PtO₂ и их применение для приготовления гетерогенных катализаторов

П. А. Ткаченко^{a,b}, Д. Б. Васильченко^a

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

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

p.tkachenko@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_123

Растущий мировой спрос на платину обусловлен преимущественно ее ролью в гетерогенном и гомогенном катализе. В связи с этим разработка и совершенствование методов получения новых эффективных каталитических материалов представляет особый интерес. В частности, важным направлением в химии платины становится исследование методов получения и свойств предшественников активных форм платины. В последние годы, было показано, что комплексы платины с оксоанионными лигандами являются удобными прекурсорами для создания каталитически активных центров PtO и PtO_x на поверхность различных материалов-носителей. Данная работа посвящена исследованию карбонатных и сульфатных комплексов платины и перспективам их применения в приготовлении гетерогенных катализаторов.

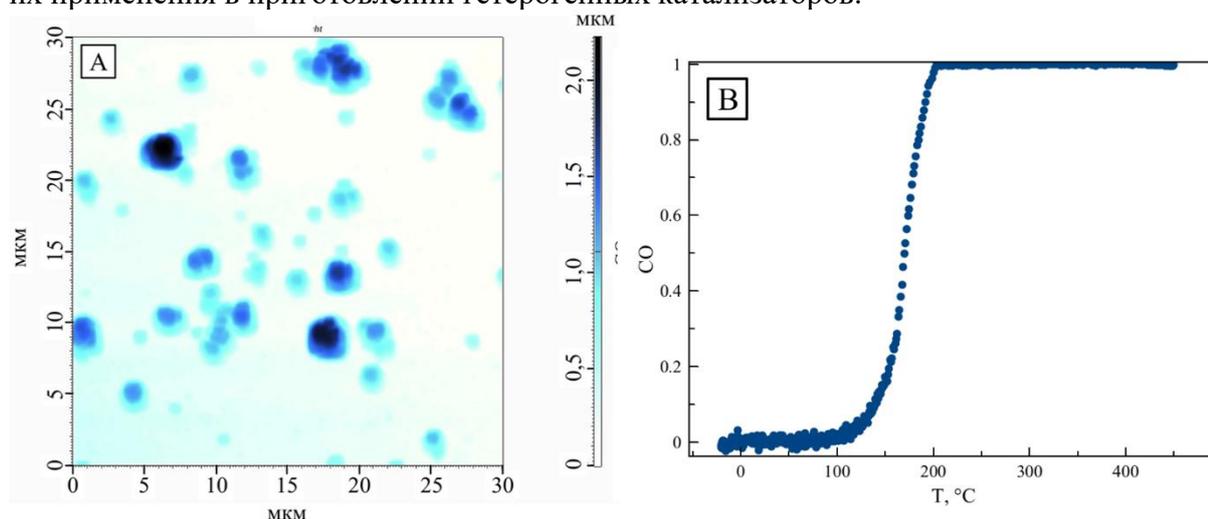


Рис. 4. (А) АФМ-микрофотография частиц PtO₂; (В) график конверсии СО на катализаторе состава PtO₂/CeO₂ (50% PtO₂) в зависимости от температуры

В результате проведённого исследования сернокислых и карбонатных растворов гидроксида платины (IV) были определены границы концентраций реагентов и температур, в которых наблюдается тенденция к образованию гидратированного оксида платины PtO₂·xH₂O посредством поликонденсации комплексных частиц платины. Изучены морфология (см. рис. 1(A)) и спектральные характеристики этих частиц, разработаны подходы для их нанесения на различные носители. Полученные в ходе работы материалы испытаны в качестве катализаторов для различных процессов: фотокаталитическое выделение водорода (Pt/C₃N₄), окисления монооксида углерода (см. рис. 1(B)) и селективное разложения гидразин-гидрата (Pt-Ni/C₃N₄).

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

Теплостойкие полимерные композиты с одностенными углеродными нанотрубками

А. А. Федоров^{а,б}, В. А. Кузнецов^{а,б}, Б. Ч. Холхоев^в

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

^бНГТУ, пр. К. Маркса 20, Новосибирск 630073

^вБИП СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ 670047

andrew_fedorov_1999@mail.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_124

Разработка новых электропроводящих полимерных композитов является актуальной задачей современного материаловедения. Полимерные композиты представляют интерес в рамках работ по созданию новых элементов электроники, некоторые задачи которой не могут быть решены с помощью классических полупроводниковых и металлических элементов. Примером таких задач может служить требование к элементам выдерживать развитые и большие деформации. Полимерные композиты за счет механических свойств полимерной матрицы позволяют решать такие задачи. Причем добавление электропроводящей фазы в виде углеродных наноструктурированных частиц делает композиты не только электропроводящими, но и приводит к улучшению механических свойств.

Настоящая работа посвящена разработке электропроводящих полимерных композитов для задач высокотемпературной электроники. В работе приводятся результаты исследования температурных зависимостей электросопротивления композитов на основе полимерной матрицы полибензимидазола с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) в качестве электропроводящей фазы. Полибензимидазол обладает уникальными тепломеханическими характеристиками, а именно для полибензимидазолов характерно сохранение механических свойств до температур 300 °С и выше, температура стеклования превышает 350 °С. Образцы были получены из коллоидных дисперсий ОУНТ в 2%-ном растворе полибензимидазола в N-метил-2-пирролидоне. Дисперсии выливались на стеклянные подложки, высушивались и снимались с подложек. Были получены композиты с массовым содержанием ОУНТ в матрице полибензимидазола от 1 до 5 %. Показано, что композиты с содержанием ОУНТ менее 1 % (масс.) являются неэлектропроводящими. Исследование температурных зависимостей электросопротивления образцов полученных композитов было проведено в оригинальной установке в условиях высокого вакуума (давление ниже 1×10^{-3} Па) при температурах от комнатной до 300 °С. Также был исследован электронный транспорт в композитах в области низких температур, от комнатной до 4,2 К в транспортном сосуде Дьюара в атмосфере гелия. Показано, что отжиг композитов приводит к существенному увеличению электросопротивления R при комнатной температуре. Значение R после отжига больше значения R до отжига в 500 раз для композита с 1%-ным содержанием ОУНТ и в 1,4 раза для композита с 5%-ным содержанием. Такое увеличение электросопротивления мы связываем с десорбцией кислорода с ОУНТ, который служит примесью р-типа для полупроводниковых ОУНТ [1]. Чем меньше содержание ОУНТ в композите, тем более существенным становится вклад полупроводниковых ОУНТ в электропроводность композитов (наряду с металлическими ОУНТ), и соответственно тем большее изменение R наблюдается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00224, <https://rscf.ru/project/21-79-00224/>.

[1] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, **2000**, 287(5459), 1801.

Катехолатные производные цирконо- и гафноциенов

Е. А. Филиппова^{а,б}

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

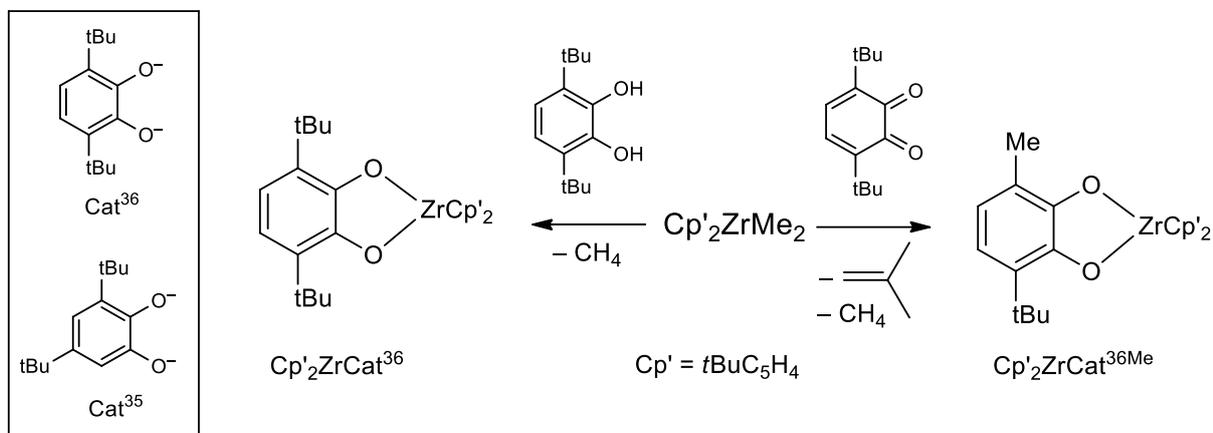
e.filippova1@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_125

Производные металлоциенов ранних переходных металлов используются в органическом синтезе в качестве катализаторов и биологически активных веществ, однако их производные с редокс-активными лигандами сравнительно малоизучены. Нами предпринято исследование производных металлоциенов 4 группы с объемными 3,6- и 3,5-ди-*трет*-бутилзамещенными катехолатами (Cat³⁶ и Cat³⁵, соответственно).

В случае Zr и Hf восстановления металла не происходит; были выделены и охарактеризованы соответствующие комплексы [Cp₂M(Cat³⁶)] и [Cp₂M(μ-Cat³⁵)₂]. Окисление [Cp₂M(Cat³⁶)] (M = Zr, Hf) приводит к малоустойчивым семихинолятам [Cp₂M(SQ³⁶)](CF₃SO₃), которые были охарактеризованы методом ЭПР в растворе. Координация дополнительного изонитрильного лиганда к [Cp₂M(Cat³⁶)] к стабилизации соответствующих семихинолятов не приводит.

Взаимодействие Cp'₂ZrMe₂ (Cp' = η⁵-*t*BuC₅H₄) с пирокатехином H₂Cat³⁶ ожидаемо приводит к катехолатному комплексу [Cp'₂Zr(Cat³⁶)]. Взаимодействие Cp'₂ZrMe₂ и хинона Q³⁶ приводит к миграции метильной группы и образованию несимметричного катехолата [Cp'₂Zr(Cat³⁶Me)] [1]. Данная реакция потенциально интересна с точки зрения модификации хиноновых лигандов.



Автор благодарит научного руководителя к.х.н. П. А. Петрова.

[1] P. A. Petrov, E. A. Filippova, I. V. Eltsov, T. S. Sukhikh, A. V. Piskunov, M. N. Sokolov, *J. Organomet. Chem.*, **2021**, 949, 121946.

Синтез твердых растворов Ca(Mo,W)O₄

Д. М. Храмцова^{a,б}, А. Б. Кузнецов^a, К. А. Кох^{a,б}, А. Е. Кох^a

^aИГМ СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

d.khramtsova@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_126

Сегодняшний мир невозможно представить без высокотехнологичных устройств, для производства которых используется большое количество кристаллов различных соединений. Так, одними из перспективных соединений для оптических применений являются вольфраматы и молибдаты. Молибден и вольфрам входят в шестую группу периодической системы, а также располагаются в пятом и шестом периодах соответственно. Из-за эффекта лантаноидного сжатия для молибдена и вольфрама характерны очень близкие значения атомных и ионных радиусов, и, следовательно, равные атомные и ионные объемы [1]. Поэтому для данных элементов, аналогично другим элементам-близнецам (Zr-Hf, Nb-Ta, РЗЭ), можно было бы ожидать наличия широких изоморфных смесей, что подтверждается идентичными кристаллическими структурами для этих двух классов соединений. Например, CaWO₄ применяется для получения катодолуминофора в рентгенокопии, индикатора γ -излучения в счетчиках [2]. Также данные соединения являются одними из наиболее перспективных классов сред вынужденного комбинационного рассеивания, характеризующихся широкой областью оптической прозрачности, что позволяет получать лазерное излучение безопасное для человеческого зрения [3]. Наравне с чистыми соединениями в материаловедении активно используются твердые растворы между вольфраматами и молибдатами, допированные РЗЭ, например, Er³⁺, Yb³⁺, Eu³⁺, что позволяет получить люминесцентные материалы [4]. Тем не менее универсального решения для многих из перечисленных применений еще не найдено, что определяет широкий круг исследований на сегодняшний день.

Целью данной работы была разработка оптимальной методики синтеза твердых растворов в системе CaMoO₄-CaWO₄. Полученные образцы твердых растворов Ca(Mo,W)O₄ были изучены различными методами, такими как КР спектроскопия, электронная микроскопия, рентгенофазовый и термический анализ. Результатом работы стала фазовая диаграмма с неограниченной смесимостью компонентов.

Данная работа выполнена при поддержке базового проекта ИГМ СО РАН.

[1] Милов С.Н. Моделирование фазовых диаграмм некоторых конденсированных трёх- и четырёхкомпонентных систем: дисс...кан. хим.наук / С.Н. Милов – Самара, СамГТУ, 2020, 154 с.

[2] Третьяков Ю. Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: в 3 т. Т. 3: Химия непереходящих элементов. Кн. 2. – М.: Академия, 2007.

[3] Химическая энциклопедия. Т. 2 / Под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1990, 671 с.

[4] J. Liu, A. M. Kaczmarek, J. Billet, I. Van Driessche, R. Van Deun, *Dalton Trans.*, **2016**, 45(30), 12094.

Слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные малонатами d-металлов и фосфорилпорфиринами

Е. Д. Шейченко^{a,b}, А. Д. Япрынцев^a, М. В. Волостных^b

^aИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

^bНИУ «ВШЭ», ул. Мясницкая 20, Москва 101000

^cИФХЭ РАН, Ленинский пр. 31 корп. 4, Москва 119071

kseterina@yandex.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_127

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) – новый класс слоистых ионообменных неорганических материалов. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (люминесцентных, магнитных, каталитических) и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Особый интерес вызывает возможность интеркаляции в СГ РЗЭ анионных макромолекул и комплексов переходных металлов, поскольку так удастся избежать их агрегации, повысить их термическую и химическую устойчивость, а также исследовать их магнитные и электромагнитные взаимодействия с катионами РЗЭ. Порфирины – макроциклические соединения, обладающие широким спектром фотохимических и фотофизических свойств, перспективные для создания материалов для фотодинамической терапии рака (ФДТ), сенсорики, оптики и катализа. Для получения анионных форм порфиринов синтезируют их производные с функциональными терминальными группами. К настоящему времени в СГ РЗЭ интеркалированы только сульфотированные производные порфиринов, хотя фосфорильные производные порфиринов обладают большим зарядом и сродством к катионам РЗЭ. Простейшим примером анионных комплексов переходных металлов являются комплексы переходных металлов с малоновой кислотой и её производными, которые могут использоваться как компоненты селективных сорбентов для газовой и жидкостной хроматографии, биологически активных соединений или прекурсоров для сложных оксидов с РЗЭ.

Целью данной работы стала интеркаляция в слоистый гидроксид иттрия малонатов меди, ванадия, железа и хрома, а также 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(этоксифосфорил)фенил]порфирина (ТРРР). Для реализации поставленной задачи был выполнен ряд задач, включая проведение анионообменных реакций слоистого гидроксонитрата иттрия с водными растворами малонатов меди, ванадия, железа и хрома; проведение гидролиза хлорида иттрия в присутствии 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(этоксифосфорил)фенил]порфирина в гидротермальных условиях при 110 °С; анализ полученных соединений методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии РЭМ, электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Впервые в слоистый гидроксид иттрия были интеркалированы анионные комплексы малонатов переходных металлов (бутилмалонат и дималонат меди, циклобутилмалонат ванадия, циклобутилмалонат хрома и циклопропилмалонат железа), а также 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(этоксифосфорил)фенил]порфирин. Показано, что малонаты переходных металлов интеркалируются в слоистый гидроксид иттрия уже при комнатной температуре. Согласно данным РФА, размер межслоевого расстояния слоистого гидроксида иттрия коррелирует с размером интеркалированного малоната.

Кристаллизация Gd_2O_3 из высокотемпературного раствора: свойства растворителя $Li_6Gd(BO_3)_3$ и выращенных кристаллов Gd_2O_3

А. М. Яковлева^а, В. А. Трифонов^а, Р. Е. Николаев^а, Е. В. Полякова^а, А. А. Рядун^а

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

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.yakovleva2@g.nsu.ru

DOI: 10.26902/ICFM_2022_128

Люминесцентные материалы на основе оксида гадолиния, легированного другими редкоземельными элементами, высокой эффективностью фотолюминесценции, химической и термической стабильностью. Подавляющее большинство исследований проведено на порошках разного уровня дисперсности, в то время как исследования люминесцентных свойств на кристаллах практически отсутствуют. Это обусловлено тем, что отсутствуют кристаллы, на которых такие исследования могли бы быть проведены. Основные сложности роста кристаллов оксида гадолиния (Gd_2O_3) вызваны высокой температурой плавления (около $2400^\circ C$) и наличием нескольких полиморфных модификаций. Преодоление обозначенных проблем возможно при проведении процесса роста кристаллов из раствора. Ранее было установлено, что соединения $Li_6Ln(BO_3)_3$, где Ln – La-Lu и Y, могут быть использованы для роста кристаллов оксидов редкоземельных элементов Ln_2O_3 при температурах $1035-1235^\circ C$ [1-3].

В нашей работе мы синтезировали $Li_6Gd(BO_3)_3$ твердофазным синтезом из особо чистых реактивов Li_2CO_3 , H_3BO_3 и Gd_2O_3 , взятых в стехиометрическом отношении. Для полученного соединения методом РФА была подтверждена однофазность, определены температура плавления ($830\pm 5^\circ C$), брутто-состав пара ($Li_9V_4O_{13}$), скорость испарения расплава в диапазоне температур ($1050-1150^\circ C$). Были проведены опыты по изотермической спонтанной кристаллизации кристаллов чистого оксида гадолиния и легированного европием в системе $Gd_2O_3-Li_6Gd(BO_3)_3$. Опыты, проведенные при разных температурах, позволили вырастить кристаллы двух модификаций оксида гадолиния, и установить, что фазовый переход $C-Gd_2O_3 \leftrightarrow B-Gd_2O_3$ происходит при температуре $1190\pm 10^\circ C$. Для выращенных кристаллов исследованы люминесцентные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-43-02079).

[1] P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourt, *CrystEngComm.*, **2015**, *17*, 492.

[2] F. Druon, M. Velázquez, P. Veber, S. Janicot, O. Viraphong, G. Buşe, M. A. Ahmed, T. Graf, D. Rytz, P. Georges, *Optics letters*, **2013**, *38*, 4146.

[3] P. Veber, M. Velazquez, V. Jubera, S. Pechev, O. Viraphong, *CrystEngComm.*, **2011**, *13*, 5220.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

B

Bariashir C.115, 116
Batchuluun K.115

C

Cadot E.29

D

Denikaev A. D.29

F

Falaise C.29

G

Grzhegorzhevskii K. V.29

H

Haouas M.29

J

Jav D.115

M

Morales D. M.49

S

Schleid Th.121
Schrader T. E.115
Schuhmann W.49
Sun W.-H.116

U

Ulambayar B.115
Uranbileg N.115, 117

V

Vashurin A. S.29

A

Абашеева К. Д.30
Абрамов З. Д.31, 100
Абрамов П. А.19, 73
Адаменко Л. С.92
Алексеев А. Ю.92
Алексеев В. А.32
Ананьина А. А.138
Артемьев А. В.40, 76, 123
Афонин М. Ю.55

Б

Бабешкин К. А.94
Бажина Е. С.37
Баковец В. В.142
Баннов А. Г.48
Баранов А. Ю.76
Бардин В. А.33, 44
Бардина Е. Э.34
Басова Т. В.39, 62
Баулин В. Е.35
Бауман Ю. И.95, 136
Баширов Д. А.108
Бедило А. Ф.47, 111
Бездомников А. А.35
Белкова Н. В.20, 74, 97
Бердюгин С. Н.58
Берёзин А. С.42, 76, 80, 137
Бирин К. П.34
Блинов А. В.133
Блинов Д. О.36
Блинова А. А.133, 134
Бовкунова А. А.37
Богомяков А. С.79, 98, 109
Бойцова О. В.21
Бондаренко М. А.38
Бонегардт Д. В.39
Брылев К. А.137

| | |
|----------------------|---------|
| Брылева Ю. А. | 40 |
| Булушева Л. Г. | 45, 72 |
| Бухтияров В. И. | 138 |
| Буянова Е. С. | 126 |
| Быков А. Г. | 52 |
| Быков М. В. | 31, 100 |

В

| | |
|-------------------------|----------------|
| Валеева А. А. | 90 |
| Васильева А. А. | 41 |
| Васильченко Д. Б. | 103, 145 |
| Вебер С. Л. | 109 |
| Ведагин А. А. | 95, 136 |
| Великанов Д. А. | 122 |
| Викулова Е. С. | 65, 140 |
| Виноградова К. А. | 42, 80, 143 |
| Волостных М. В. | 149 |
| Волочаев М. Н. | 136 |
| Воробьев А. Ю. | 80 |
| Воронина Ю. К. | 36, 94 |
| Воротников Ю. А. | 26, 43, 44, 84 |
| Воротникова Н. А. | 44 |
| Ворфоломеева А. А. | 45 |
| Вострикова К. Э. | 22 |

Г

| | |
|---------------------------|----------|
| Галиев Р. Р. | 46 |
| Гармонов А. А. | 121, 122 |
| Герус Ю. Ю. | 47 |
| Глинская Л. А. | 40 |
| Головахин В. В. | 48 |
| Голубева Ю. А. | 59 |
| Голубцов Г. В. | 49, 118 |
| Гонгола М. И. | 104, 119 |
| Горбунова Ю. Г. | 34 |
| Горлова А. М. | 107 |
| Горохов Г. | 118 |
| Горшков А. И. | 120 |
| Гостева А. Н. | 50 |
| Гренев И. В. | 51 |
| Гржегоржевский К. В. | 52 |
| Грибанов Е. Н. | 120 |
| Григорьев М. В. | 121, 122 |
| Громилов С. А. | 68 |

| | |
|-------------------|--------------|
| Гудыма Т. С. | 53 |
| Гуцул Е. И. | 74, 97 |
| Гущин А. Л. | 34, 104, 119 |

Д

| | |
|-----------------------|---------------------|
| Демаков П. А. | 30, 41, 54, 87, 112 |
| Демина Л. И. | 35 |
| Дёмкин А. Г. | 55 |
| Демьянов Я. В. | 123 |
| Деникаев А. Д. | 52 |
| Дмитрачков А. М. | 136, 138 |
| Доценко В. В. | 99 |
| Дубских В. А. | 56 |
| Дыбцев Д. Н. | 54, 56 |

Е

| | |
|---------------------|----------------|
| Евтушок В. Ю. | 77 |
| Евтушок Д. В. | 57 |
| Еняшин А. Н. | 90 |
| Еремеева А. А. | 58 |
| Еременко И. Л. | 36, 37, 85, 94 |
| Ермакова Е. А. | 59 |
| Еселевич Д. А. | 124 |
| Ефимов Н. Н. | 85, 94 |

Ж

| | |
|--------------------|----|
| Жиляков А. Ю. | 52 |
|--------------------|----|

З

| | |
|----------------------------|--------|
| Заворин А. В. | 60 |
| Загузин А. С. | 61 |
| Захаров Б. А. | 127 |
| Зенковец Г. А. | 83 |
| Зорина-Тихонова Е. Н. | 36, 85 |
| Зубенко А. А. | 37 |

И

| | |
|--------------------|---------|
| Иванов А. А. | 64 |
| Иванова В. Н. | 62 |
| Иванова Е. А. | 63, 99 |
| Ильина Е. В. | 47, 111 |
| Ионин В. А. | 125 |

| | |
|--------------------|---------|
| Исаенко Л. И. | 68 |
| Ищенко А. В. | 49, 118 |

К

| | |
|-------------------------|----------------|
| Казакова М. А. | 49 |
| Казакова М. А. | 118 |
| Каймиева О. С. | 126 |
| Калинина П. П. | 127 |
| Кальный Д. Б. | 65 |
| Каменева М. Ю. | 105 |
| Караковская К. И. | 65 |
| Квон Р. И. | 49, 138 |
| Киркина В. А. | 74 |
| Кискин М. А. | 36, 37, 85, 94 |
| Клямер Д. Д. | 39 |
| Коваленко Е. А. | 66 |
| Козеева Л. П. | 105 |
| Козлова К. С. | 64 |
| Колесов Б. А. | 49 |
| Колыбалов Д. С. | 127 |
| Комаров В. Ю. | 105 |
| Кондранова А. М. | 128 |
| Кононова Н. Г. | 131 |
| Конченко С. Н. | 55, 108 |
| Конюкова А. В. | 124 |
| Корешкова Д. А. | 67 |
| Коржнева К. Е. | 68 |
| Кормес Е. С. | 69 |
| Коробейников Н. А. | 70 |
| Коротаев Е. В. | 101 |
| Коскин А. П. | 111 |
| Костюков А. И. | 71, 129 |
| Кох А. Е. | 131, 148 |
| Кох К. А. | 23, 131, 148 |
| Коцун А. А. | 72 |
| Кочелаков Д. В. | 140 |
| Крутский Ю. Л. | 53 |
| Кудинов В. Ю. | 24 |
| Кузнецов А. Б. | 131, 148 |
| Кузнецов В. А. | 105, 146 |
| Кузнецов В. Л. | 60 |
| Кузнецова А. А. | 73 |
| Кузнецова Ю. В. | 52 |
| Кулагина С. Ю. | 132 |
| Куликова В. А. | 74 |

Л

| | |
|----------------------|---------------|
| Лавров А. Н. | 105 |
| Лаврухина С. А. | 75 |
| Лаптева У. А. | 76 |
| Ларионов К. П. | 77 |
| Ларичева Ю. А. | 130 |
| Латухина Н. В. | 132, 139, 144 |
| Лащенко Д. И. | 78 |
| Леонтьев П. С. | 133 |
| Летягин Г. А. | 79, 98, 109 |
| Лобанов С. И. | 68 |
| Лысова А. А. | 56 |

М

| | |
|-------------------------|----------|
| Маглакелидзе Д. Г. | 133, 134 |
| Мазурин М. О. | 135 |
| Макотченко Е. В. | 34 |
| Максимова Т. А. | 136 |
| Максимчук Н. В. | 81 |
| Малахова Ю. А. | 80 |
| Маляр Ю. Н. | 125 |
| Мариковская С. М. | 81 |
| Марков А. А. | 110 |
| Мартыненко П. А. | 82 |
| Марчук А. С. | 83 |
| Марчук М. В. | 84 |
| Марюнина К. Ю. | 79, 109 |
| Матвеев А. В. | 24 |
| Матюхина А. К. | 85 |
| Машуков М. Ю. | 24 |
| Меркулов О. В. | 110 |
| Миронов Ю. В. | 91 |
| Миронова А. Д. | 137 |
| Миронова О. А. | 78 |
| Михайлов М. А. | 137 |
| Мишаков И. В. | 95, 136 |
| Мосеенков С. И. | 60 |

Н

| | |
|-------------------------|--------------|
| Нартова А. В. | 24, 136, 138 |
| Наумов Д. Ю. | 80 |
| Нашивочников А. А. | 71, 129 |
| Нестеров Д. А. | 139 |

| | |
|-------------------------|------------|
| Низовцев А. С. | 86 |
| Николаев Р. Е. | 150 |
| Николаевский С. А. | 94 |
| Новгородцева О. Н. | 48 |
| Новикова Е. Д. | 26, 43, 92 |

О

| | |
|------------------------|-------------|
| Овчаренко В. И. | 79, 98, 109 |
| Овчинникова А. А. | 87 |
| Огурков К. А. | 134 |
| Окотруб А. В. | 45, 72 |
| Окунев А. Г. | 24 |
| Орловский А. | 118 |
| Осипова Е. С. | 97 |

П

| | |
|-----------------------|---------|
| Пахарукова В. П. | 107 |
| Пахомова М. В. | 31, 100 |
| Первухина Н. В. | 80 |
| Петрова С. А. | 126 |
| Петунин А. А. | 88 |
| Плюснин П. Е. | 95 |
| Поздняков И. П. | 63, 99 |
| Позмогова Т. Н. | 26 |
| Полуэктова Н. А. | 89, 144 |
| Полякова Е. В. | 150 |
| Попов И. С. | 90 |
| Потёмкин Д. И. | 107 |
| Потылицына А. Р. | 136 |
| Пронин А. С. | 91 |
| Пронина Е. В. | 92 |
| Протасевич А. Ю. | 93 |

Р

| | |
|----------------------|-------------|
| Рахманова М. И. | 40, 71, 143 |
| Рихтер Э. А. | 140 |
| Рогачёва С. В. | 120 |
| Рогачева Ю. И. | 35 |
| Романенко Г. В. | 79, 98, 109 |
| Рубайло А. И. | 69 |
| Рубцова И. К. | 94 |
| Руднева Ю. В. | 95 |
| Русейкина А. В. | 121, 122 |

| | |
|------------------|-----|
| Рядун А. А. | 150 |
|------------------|-----|

С

| | |
|------------------------|-----------------------|
| Савина Ю. В. | 64, 96 |
| Санникова В. А. | 80 |
| Санькова Н. Н. | 24 |
| Сараев А. А. | 107 |
| Сартакова А. В. | 141 |
| Светличный В. А. | 131 |
| Седлова Д. В. | 97 |
| Селютин А. Г. | 49, 118 |
| Семенов А. О. | 53 |
| Семиколенов С. В. | 138 |
| Семушина Ю. П. | 50 |
| Семущкина Г. И. | 75 |
| Серкова А. Н. | 136 |
| Симакова И. Л. | 67 |
| Скорб Е. В. | 52 |
| Слепухин П. А. | 135 |
| Смирнова К. А. | 98 |
| Смирнова К. С. | 63, 99 |
| Снытников В. Н. | 71, 129 |
| Снытников Вл. Н. | 129 |
| Соколов М. Н. | 137 |
| Сотников А. В. | 142 |
| Столярова С. Г. | 45, 72 |
| Стонкус О. А. | 83, 107 |
| Суслов Д. С. | 31, 100 |
| Сухих А. С. | 39, 140 |
| Сухих Т. С. | 42, 55, 108, 137, 143 |
| Сучкова А. В. | 31, 100 |
| Сундуков Д. Р. | 132 |
| Сыроквашин М. М. | 101 |
| Сысоев В. И. | 75 |

Т

| | |
|----------------------|-----|
| Тайгина М. Д. | 143 |
| Тайгина М. Т. | 42 |
| Тараванов М. А. | 133 |
| Таран О. П. | 125 |
| Титов А. А. | 25 |
| Тишин П. Д. | 144 |
| Ткачев Е. Н. | 105 |
| Ткаченко П. А. | 145 |

| | |
|-----------------------|-----|
| Толстикова С. Е. | 98 |
| Томиленко А. В. | 102 |
| Топчийн П. А. | 103 |
| Трифонов В. А. | 150 |
| Туманов С. В. | 109 |

У

| | |
|----------------------|----|
| Улантиков А. А. | 57 |
|----------------------|----|

Ф

| | |
|----------------------|----------|
| Федин М. В. | 109 |
| Федоров А. А. | 146 |
| Федорова В. П. | 126 |
| Филатова И. Ю. | 142 |
| Филиппов Д. Д. | 134 |
| Филиппова Е. А. | 147 |
| Фоменко Я. С. | 104, 119 |
| Фролов Д. И. | 105 |

Х

| | |
|---------------------|--------------|
| Харина С. Н. | 106 |
| Харченко Н. А. | 107 |
| Хисамов Р. М. | 42, 108, 143 |
| Холдеева О. А. | 81 |
| Холхоев Б. Ч. | 146 |
| Храмцова Д. М. | 148 |

Ц

| | |
|--------------------|-----|
| Цветков Д. С. | 135 |
|--------------------|-----|

| | |
|--------------------|----|
| Цветов Н. С. | 50 |
| Цивадзе А. Ю. | 35 |
| Цыбуля С. В. | 83 |

Ч

| | |
|---------------------|-----|
| Чернавин П. А. | 109 |
| Чэнь Гуан. | 130 |

Ш

| | |
|-----------------------|----------------|
| Шамсутов И. В. | 110 |
| Шевченко В. Г. | 124 |
| Шейченко Е. Д. | 149 |
| Шестопалов М. А. | 26, 44, 84, 92 |
| Шивцов Д. М. | 111 |
| Шишкин И. А. | 89, 144 |
| Шишкина Д. А. | 89, 144 |
| Шмелев М. А. | 37 |
| Шор А. М. | 69 |
| Шубин Ю. В. | 95 |
| Шубина Е. С. | 74, 97 |
| Шутилов А. А. | 83 |

Ю

| | |
|------------------|-----|
| Юдина Ю. А. | 112 |
|------------------|-----|

Я

| | |
|----------------------|-----|
| Яковлева А. М. | 150 |
| Япрынецев А. Д. | 149 |
| Ясная М. А. | 134 |

Научное издание

**VI Школа-конференция молодых учёных
«Неорганические соединения
и функциональные материалы»
ICFM-2022**

Академгородок, г. Новосибирск

27 – 30 сентября 2022

Новосибирск, 2022

Ответственные за выпуск
к.х.н. Е. С. Викулова, Э. А. Рихтер

Техническое редактирование и верстка
Г. Н. Миронова, Е. С. Викулова, Э. А. Рихтер

Подписано к печати и в свет 21.09.2022.
Формат 60x84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 20,1. Уч.-изд. л. 19,7.
Тираж 120 экз. Заказ № 145.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3. Новосибирск, 630090.