



ИОНХ РАН

**ХІ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2021. – 312 с.

ISBN 978-5-6043712-7-3

Настоящие материалы Конференции созданы на основании информации, предоставленной участниками и одобренные организационным комитетом. Материалы тезисов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике. **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии** посвящена новым работам в области общей и неорганической химии:

- синтезу и изучению новых неорганических веществ и материалов;
- химическому строению и реакционной способности координационных соединений;
- теоретическим основам химической технологии и разработки эффективных химико-технологических процессов;
- методам и средствам химического анализа и исследования веществ и материалов

ISBN 978-5-6043721-7-3



Издательство: ООО «МЕКОЛ», 107564, Россия, Москва,
ул. Краснобогатырская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16

@ Все права на издание принадлежат ООО «МЕКОЛ»

**Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Научно-образовательный центр по общей и неорганической химии
Совет молодых ученых ИОНХ РАН**



ИОНХ РАН

**XI КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2021 г.



**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук**

📌 www.igic.ras.ru

 www.facebook.com/igic.ras.ru

 [igicras](https://www.instagram.com/igicras)



Журнал неорганической химии

sciencejournals.ru/journal/nergkhim/

www.springer.com/journal/11502

ГАЛАХИМ

ООО «Галахим»

galachem.ru/



ООО «Месол»

www.mesol.ru

СОДЕРЖАНИЕ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Устные	6
Стендовые	68
Флэш-доклады	106

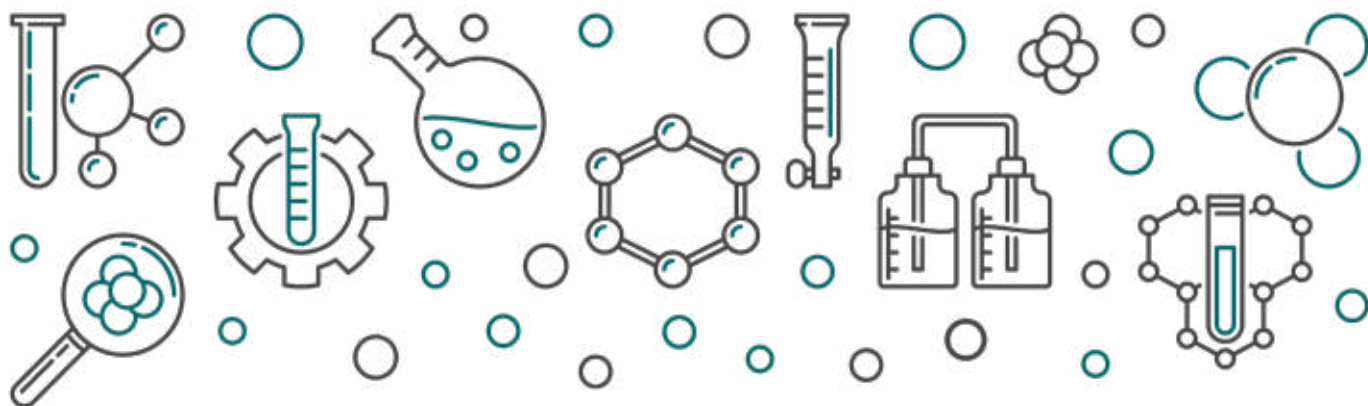
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

Устные	144
Стендовые	195
Флэш-доклады	229

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Устные	293
Стендовые	301
Флэш-доклады	303

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	307
----------------------	-----



СЕКЦИЯ «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



МЕДЛЕННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЦИАНОКОБАЛЬТАТОВ(III) ТЕРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

Бабешкин К.А.¹, Гавриков А.В.¹, Петросянц С.П.¹, Илюхин А.Б.¹, Белова Е.В.^{1,2}, Ефимов Н.Н.¹

1. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

bkonstantan@yandex.ru

Координационные соединения (КС) лантанидов являются одними из наиболее важных объектов междисциплинарных исследований, так как могут проявлять люминесцентные, каталитические и магнитные свойства в зависимости от состава и структуры. Подавляющее большинство магнитных исследований подобных соединений представляют собой поиск мономолекулярных магнетиков (SMM) – комплексов, демонстрирующих медленную релаксацию намагниченности. Наиболее многообещающие характеристики в качестве SMM демонстрируют соединения Dy^{3+} и, в частности, диспрозоены, что вызывает огромный интерес к ним, но приводит к недостатку систематических исследований SMM на основе соединений других лантанидов. Кроме того, использование таких соединений Dy ограничивает стабильность, связанная с их металлоорганической природой.

Отличными кандидатами для получения стабильных SMM на основе различных Ln являются 3d-цианометаллаты лантанидов. Преимуществом данного типа веществ является возможность их гибкой модификации путем варьирования дентатности линкеров $[M^{x+}(CN)_y]^{(x-y)-}$ за счет предварительного комплексообразования иона Ln^{3+} с соответствующим моно- или полидентатным вспомогательным лигандом. Такой метод позволяет контролировать ядерность и структуру продукта. Другим способом модификации подобных систем является введение в позиции d-металлов пара- или диамагнитных ионов. Наличие диамагнитных линкеров $[M^{x+}(CN)_y]^{(x-y)-}$ способствует лучшей магнитной изоляции ионов Ln^{3+} , из-за чего наблюдается замедление релаксации намагниченности для комплексов некоторых лантанидов.

В данной работе была получена и исследована серия стабильных изоморфных 3D-полиядерных комплексов $\{[Ln^{III}(H_2O)_2][Co^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O\}_n$ ($Ln = Tb(1), Dy(2), Er(3)$ и $Yb(4)$), содержащих диамагнитные линкеры $[Co(CN)_6]^{3-}$. Была продемонстрирована их высокая стабильность, подтвержденная количественным образованием продукта независимо от соли Ln и вспомогательного лиганда, участвующих в синтезе. Результаты исследования магнитных свойств всех КС в постоянном поле свидетельствуют о магнитной изолированности ионов Ln^{3+} .

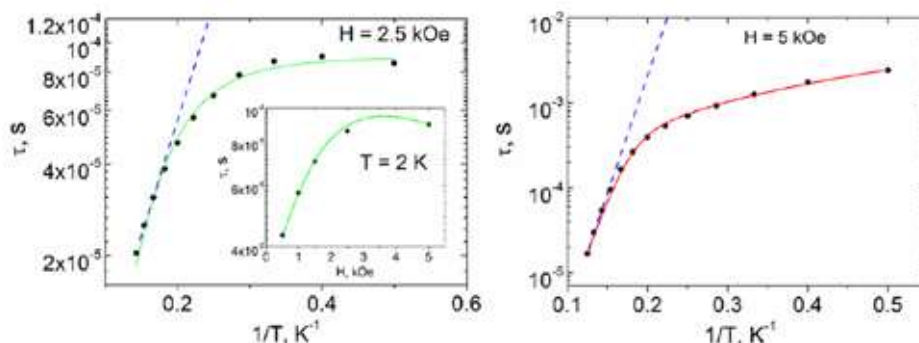


Рис. 1. Зависимости времени релаксации комплекса **1** (слева) и **2** (справа) от обратной температуры в оптимальных магнитных полях. На вставке слева: зависимость времени релаксации от напряженности магнитного поля при температуре 2 К. Пунктирные линии – аппроксимации высокотемпературных участков механизмом Орбаха; Сплошные линии – аппроксимация суммой механизма Рамана, прямого процесса и КТН (зеленая; для **1**); аппроксимация с использованием механизмов релаксации Орбаха и Рамана (красная; для **2**).

Исследование магнитного поведения в переменном магнитном поле привело к интересным результатам: в то время как комплексы **1** и **4** проявляют свойства индуцированных полем SMM, медленная релаксация намагниченности в соединениях **2** и **3** не наблюдались даже в магнитных полях до 5000 Э. Эффективный энергетический барьер перемагничивания соединения **4** равен 63 К (5000 Э), что, насколько нам известно, является самым высоким значением среди мооядерных молекулярных магнетиков (SMM) на основе Yb. Особое внимание в данной работе уделено влиянию координационного окружения Ln, а именно его состава, геометрии и взаимного расположения химически неэквивалентных донорных центров на медленную релаксацию намагниченности.

*Синтез и исследование комплексов **1, 2** выполнены при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10407); синтез и исследование комплексов **3** и **4** выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-20155). Исследование комплексов методом элементного анализа проведено в рамках государственного задания ИОХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОХ РАН.*

СИНТЕЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ФТОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Балдин Е.Д.

МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

baldin.ed16@physics.msu.ru

В настоящее время большое внимание уделяется поиску новых кислородпроводящих соединений, которые могут быть использованы в новой энергетике, при преобразовании химической энергии в электрическую.

В бинарной системе Ln_2O_3 — MoO_3 были обнаружены соединения с высокой кислородной проводимостью. Это соединения со структурой типа LAMOX на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ с вакансионной проводимостью и кубические флюоритоподобные соединения со структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью [1]. Проводимость этих соединений составляла 10^{-2} См/см при 800°C . В работе [2] показано, что при замещении одного редкоземельного атома щелочным элементом и одного кислорода фтором структура образующихся соединений $\text{LiNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ остается такой же, как и у исходного $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Класс подобных соединений был значительно расширен при их допировании MeF, Me = Li, Na, K.

В разрезе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ - $\text{MeNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Me = Li, Na, K) тройной системы Nd_2O_3 - MoO_3 -MeF методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Me}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ при $0.6 \leq x \leq 1.0$ (Me = Li), $0.8 \leq x \leq 1$ (Me = Na, K). По данным рентгеновского фазового анализа все полученные твердые растворы имели кубическую или псевдокубическую флюоритоподобную структуру типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

Было показано, что замена редкоземельного катиона атомом щелочного металла (Li, Na, K) и кислорода фтором приводит к возникновению обратимого фазового перехода в этих соединениях. Этот переход сопровождается скачком электропроводности на 1.5 порядка величины, а также аномалией диэлектрической проницаемости. Обнаружено, что при измерениях во влажной среде соединения $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ проявляют протонную проводимость. Гигроскопичность и протонная проводимость соединений такого структурного типа была обнаружена впервые.

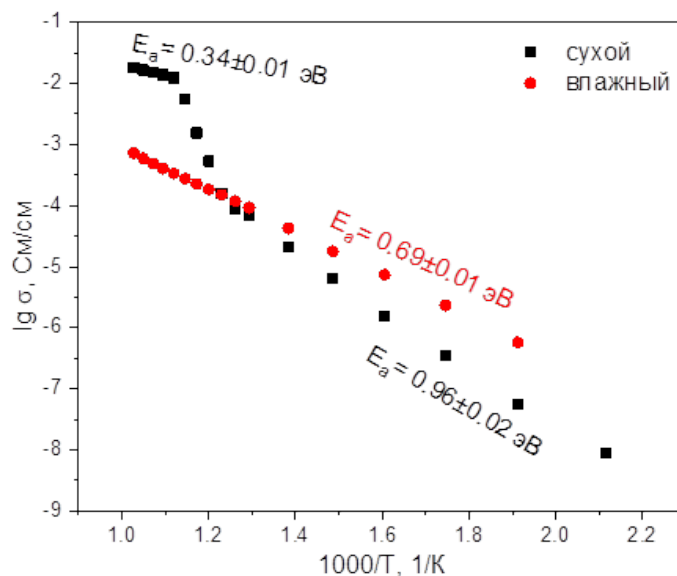


Рис. 1 Температурные зависимости объемной проводимости $\text{Li}_x\text{Nd}_{4.2}\text{Mo}_3\text{O}_{15.3}\text{F}_{0.8}$, измеренные в сухом и влажном воздухе

[1] Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; $x \sim 0.5$) with a fluorite-related structure// Chem. Mater. 1989. V.1 PP. 253-259

[2] Faurie J.-P. Preparation de nouvelles phases $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{MLn}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ de structure derive du type fluorine// Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. PP. 3865-3868.

В ПОИСКАХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ Zn^{2+}

Баравиков Д.Е.,^{1,2} Луценко И.А.,² Кискин М.А.,² Беккер О.Б.,³ Еременко И.Л.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

Цинк (Zn) – один из уникальных эссенциальных (жизненнонеобходимых) элементов, который конкурирует по своей значимости только с йодом, железом и магнием. В организме он является вторым по распространенности микроэлементом после железа, к которому привязано около 10% белков. Цинк принимает участие во всех видах обмена, входит в состав 7200 ферментов, ему принадлежит важная роль в синтезе и стабилизации структур белка и нуклеиновых кислот, играет важную роль в процессе роста и деления клеток, формировании антиоксидантного статуса в качестве протектора свободнорадикальных реакций¹⁻³ и т.д. В настоящее время комплексообразование с ионами эссенциальных металлов считается одной из основных стратегий повышения антимикробной активности, включая поиск биологически активных молекул против микобактерий туберкулеза (палочки Коха). Проблема, возникающая при создании лекарственных препаратов против туберкулеза, связана с наличием системы генов лекарственной устойчивости у микобактерии, быструю выработку адаптивных механизмов приспособления к неблагоприятным условиям, обуславливающие предельно высокую выживаемость патогена и, как следствие, невозможность продолжения лечения данным препаратом. Но в последнее время все чаще биохимики, биологи и медики отмечают особенность при использовании металлосодержащих препаратов для лечения различных видов туберкулеза – при относительно низких концентрациях (в отличие от органических препаратов) наблюдается устойчивый эффект подавления роста микобактерий как *in vitro*, так и *in vivo*. Таким образом, *использование координационных соединений переходных металлов открывает перспективу создания противотуберкулезных препаратов нового поколения, эффективных не только против чувствительных, но и против мультирезистентных штаммов микобактерий, а также против микобактерий в дормантном состоянии. Цель представляемой работы заключалась в разработке методов синтеза комплексов цинка с 2-фуранкарбоновой кислотой (пироглизиновая, 2-HFur) и дополнительными N-донорными лигандами (пиридин (Py), 2,2'-бипиридин (2,2'-bpy), 1,10-фенантролин (1,10-phen), 4-фенилпиридин (phpy), 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин, nec) 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (Bathocuproin, bathcup).*

Были синтезированы моно- $[Zn(fur)_2phen]$ (**1**; рис. 1а), $[Zn(fur)_2(2,2'-bpy)]$ (**2**), $[Zn(fur)_2(bathcup)]$ (**3**), $[Zn(fur)_2(nec)]$ (**4**) и биядерные комплексы $[Zn_2(fur)_4]_n$ (**5**), $[Zn_2(fur)_4(phpy)_2]$ (**6**), $[Zn_2(fur)_4(py)_2]$ (**7**). Все соединения выделены в виде монокристаллов и определена их структура методом РСА. Для определения целостности соединений в растворе (это является важным для биологических испытаний в целом, т.к. измерение биоактивности проводится как правило в растворе ДМСО/EtOH) была проведена ЯМР протонная спектроскопия мономерного комплекса цинка $[Zn(fur)_2(phen)]$ **1** (рис. 1а) и смеси лигандов (рис. 1б) в ДМСО. Смещение сигналов хим.сдвигов в комплексе **1** в сравнении с хим.сдвигами индивидуальных лигандов свидетельствует о сохранении целостности комплекса при растворении.

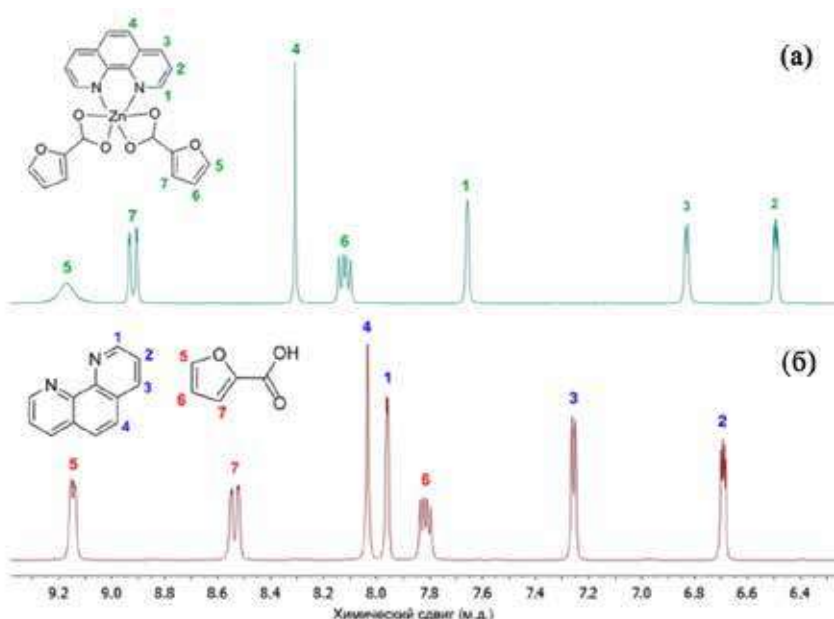


Рисунок 1 - Спектры ЯМР (1H) комплекса **1** (а) и смеси лигандов (б).

Антибактериальная активность соединений **1-7** была определена *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 мкг/диск. Концентрация вещества, при которой наблюдается минимальная видимая зона подавления роста, считается МИК, (мкг/диск). Результаты полученных испытаний соотносились с препаратами первого ряда лечения туберкулеза изониазидом (100 мкг/диск) и рифампицином (10 мкг/диск). Наилучший результат показал комплекс **1** (7 мкг/диск); примерно одинаковую биоактивность показали **2-4** и **6** (около 45 мкг/диск)^{4,5}; наименьшую **5** и **7** (около 500 мкг/диск). Таким образом, проведенные испытания показали, что дополнительные N-донорные лиганды, вводимые в состав комплекса, способны как значительно повысить биологическую активность (например, фенантролин), так и уменьшить (пиридин).

[1] Kimura T., Kambe T. The functions of metallothionein and ZIP and ZnT transporters: an overview and perspective // Int. J. Mol. Sci. 2016. Vol. 1, N 3. P. 336.

[2] Mason J.B. Vitamins, trace minerals, and other micronutrients // L.S. Goldman, I. Andrew (Eds.). Cecil Medicine, Philadelphia: Saunders Elsevier, 2016. P. 1445–1455

[3] Журавлева Е.А., Каменская Е.Н., Бульина Е.А. и соавт. Роль цинка и меди в микронутриентном статусе новорожденного // Экология человека. 2007. № 11. С. 23–28.

[4] Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 366-375.

[5] Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 12. С. 715-722.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 4-(ПИРИДИНИЛ)МЕТИЛЕНАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

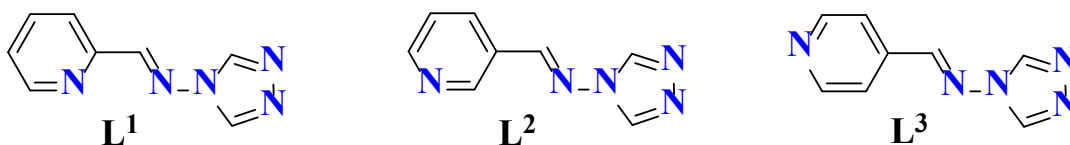
Бовкунова А.А.^{1,2}, Шмелев М.А.¹, Бажина Е.С.¹, Кискин М.А.¹ и Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

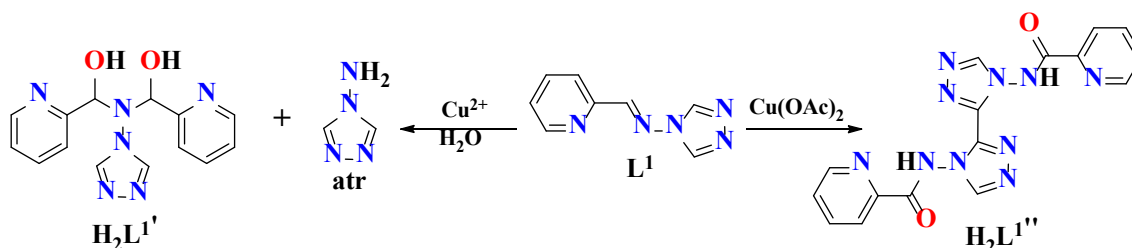
²Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

bovkunovaanna@gmail.com

Координационные соединения меди(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом и его замещенными аналогами хорошо изучены благодаря своим магнитным свойствам, реализуемым за счет наличия коротких мостиков -N-N- триазольного гетероцикла [1]. Кроме того, соединения 4-амино-1,2,4-триазола привлекают интерес исследователей как потенциальные антимикробные агенты [2]. В меньшей степени исследованы координационные возможности оснований Шиффа на базе 4-амино-1,2,4-триазола, молекулы которых отличаются фрагментами при иминовом атоме N. Особенностью лигандов ряда 4-(пиридинил)метиленамино-1,2,4-триазолов является наличие пиридинового атома N – дополнительного донорного центра для координации атомов металла и формирования полиядерных молекул и координационных полимеров. В настоящей работе изучено взаимодействие меди(II) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^1), 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^2) и 4-(пиридин-4-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^3) (см. схему ниже), влияние исходного соединения металла и кристаллизационной среды на состав и строение формирующихся комплексов.



Ранее нами было показано, что реакция $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в водном растворе приводит к гидролизу исходного лиганда, его трансформации и образованию бис(пиридин-2-ил-метанол)-4-амино-1,2,4-триазола (H_2L^1) и 4-амино-1,2,4-триазола (atr) (см. схему ниже), которые в разном соотношении входят в состав формирующихся комплексов меди(II). Методом медленной диффузии MeOH или EtOH в водный раствор взаимодействующих реагентов были получены необычный 12-ядерный комплекс $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^1)_4(\text{atr})_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_{10} \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и 1D координационный полимер $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{atr})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]_n\}$ (**2**) соответственно [3]. При использовании $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и проведении реакции в ДМСО с последующей диффузией EtOH в раствор позволяет выделить кристаллы 1D-полимерного комплекса $\{\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2\}_n$ (**3**). Взаимодействие $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ac} = \text{OCCCH}_3$) с L^1 в смеси растворителей H_2O -EtOH приводит к гидролизу исходного лиганда и последующей реакции C–C сочетания. В результате из реакционного раствора выделяются кристаллы биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{OAc})_2]$ (**4**), в структуре которого атомы меди связаны анионами бис(3,3'-(1,2,4-триазол)-4,4'-диил)дипиколиамида ($\text{H}_2L^{1''}$).



Установлено, что реакция $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с L^2 в MeCN или MeOH ведет к образованию 1D-координационных полимеров схожего строения $\{[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{Solv}\}_n$ ($\text{Solv} = 2\text{MeCN}$ (**5**), MeOH (**6**)), а в случае использования в качестве растворителя EtOH формируется мооядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{L}^2)_2]$ (**7**). Взаимодействие $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hpriv})_2]$ (Hpriv – триметилуксусная кислота) с L^2 в MeCN приводит к образованию кристаллов 1D-полимерного комплекса $\{[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (**8**), а проведение аналогичной реакции в MeOH или EtOH приводит к формированию необычных координационных полимеров $\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**9**), Et (**10**)). Несмотря на сходство геометрии и потенциальных координационных возможностей лигандов L^2 и L^3 , реакция $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с L^3 в MeCN приводит к кристаллизации не полимерного, как в случае синтеза **5**, а молекулярного биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^3)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**11**).

- 1] *Gómez V., Benet-Buchholz J., Martin E., Galán-Mascarós J.R.* Hysteretic spin crossover above room temperature and magnetic coupling in trinuclear transition metal complexes with anionic 1,2,4-triazole ligands// *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 5369–5379.
- [2] *Chohan Z.H. Hanif M.* Design, synthesis, and biological properties of triazole derived compounds and their transition metal complexes// *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2010. V. 25. P. 737–749.
- [3] *Bazhina E.S., Bovkunova A.A., Medved'ko A.V., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L.* Unusual Polynuclear Copper(II) Complexes with a Schiff-Base Ligand Containing Pyridyl and 1,2,4-Triazolyl Rings// *J. Clust. Sci.* 2019. V. 30. P. 1267-1275.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО BODIPY С СЫВОРОТОЧНЫМИ АЛЬБУМИНАМИ

Бочаров П.С.^{1,2}, Ксенофонов А.А.¹, Антипа Е.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ИГХТУ, Иваново, Россия

bochpavl@gmail.com

Сывороточные альбумины (SA) являются самыми распространенными белками плазмы крови человека (HSA) и других млекопитающих, выполняя важнейшие функции транспорта ионов и молекул разнообразных соединений по кровеносной системе между клетками отдельных органов.

Во многих исследованиях HSA частично или полностью заменяют бычьим сывороточным альбумином (BSA). Такая замена обосновывается большей доступностью BSA, а также его почти полной структурной гомологичностью с HSA. Однако, уже доказано, что, в силу имеющихся структурных различий, BSA не может полностью заменить HSA как во многих биохимических и фармакологических исследованиях, так и в медицинских препаратах. Необдуманное использование препаратов, содержащих одновременно BSA и HSA, способно нанести серьезный ущерб здоровью пациентов. В связи с этим, разработка методов высокочувствительного и селективного детектирования HSA является важной проблемой.

Решением задачи селективного детектирования BSA и HSA может стать использование флуоресцентных сенсоров с быстрым, селективным, чувствительным и биосовместимым аналитическим сигналом на индивидуальный транспортный белок. Прекрасными кандидатами на роль флуоресцентных зондов SA выступают бор(III)дипиррометенаты BODIPY (4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен). Однако, большинство синтезированных BODIPY – гидрофобны, что ухудшает их биодоступность. В связи с этим особо актуальным представляется исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования с BSA и HSA водорастворимой натриевой соли дисульфозамещенного BODIPY.

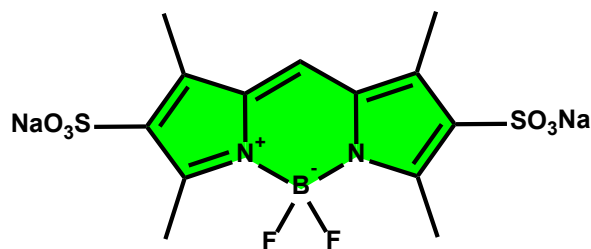


Рис. 1. Водорастворимый BODIPY
(натриевая соль 4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-дисульфо 4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацена)

Исследование супрамолекулярного комплексообразования проводилось с помощью широкого набора спектральных методов, а также молекулярного докинга. Спектрометрическое титрование систем проводилось в водном фосфатном буфере (PBS) с pH=7.42, имитирующем физиологическую среду. Анализ результатов флуоресцентного титрования показал, что увеличение концентрации BSA или HSA сопровождается уменьшением интенсивности максимума длины волны испускания BODIPY (17% - BSA, 50% - HSA). Значения констант Штерна-Фольмера и констант связывания свидетельствуют о высокой степени родства флуорофора к белку. Увеличение температуры приводит к снижению устойчивости супрамолекулярных комплексов BODIPY – SA.

Для определения наиболее вероятных сайтов связывания люминофора с белком был проведен молекулярный докинг систем BODIPY-SA. Результаты докинга согласуются с экспериментальными данными и свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса связывания BODIPY с SA за счет преобладающих специфических взаимодействий.

Предел обнаружения BSA и HSA в PBS с использованием BODIPY составил 0.26 мг/мл и 0.05 мг/мл соответственно. С учетом того, что в крови здорового человека концентрация HSA составляет 35-50 мг/мл, а в моче менее 30 мг/мл, полученный результат указывает на возможность использования BODIPY для ранней диагностики микроальбуминурии и сопутствующих заболеваний.

Анализ селективности BODIPY к HSA при совместном присутствии с BSA в растворе показал, что уменьшение интенсивности флуоресценции люминофора в смеси SA совпадает с таковым при взаимодействии с HSA, что позволяет сделать вывод о возможности селективного детектирования присутствия HSA в смесях с бычьим сывороточным альбумином, что создает предпосылки к использованию его в фармацевтике.

Полученные в ходе эксперимента и молекулярного докинга результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования BODIPY флуорофора в качестве флуоресцентного зонда SA в биохимии и медицине.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-197.2021.1.3).

РЕАКЦИИ ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЯ В БОРИЛИРОВАННЫХ АМИДИНАХ

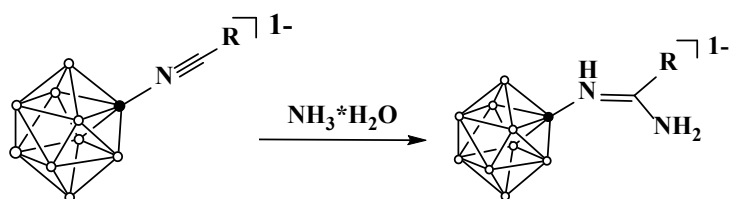
Воинова В.В.^{1,2}, Жданов А.П.^{1,2}, Жижин К.Ю.¹

¹ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва

²НИНГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

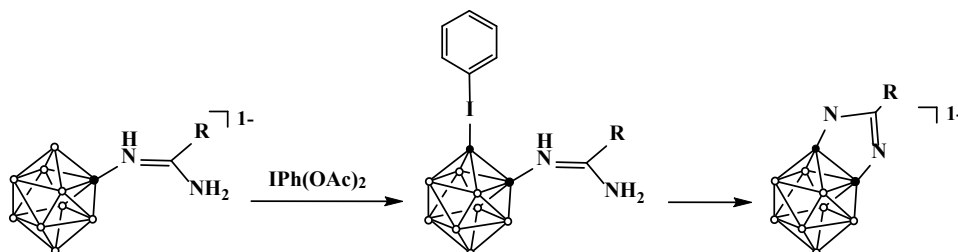
veravoinova@rx24.ru

На основе нитрильных производных кллозо-декаборатного аниона в мягких условиях и с количественными выходами можно получать новые типы соединений. Так, при взаимодействии с водой или водным раствором аммиака образуются амидин-кллозо-декабораты:

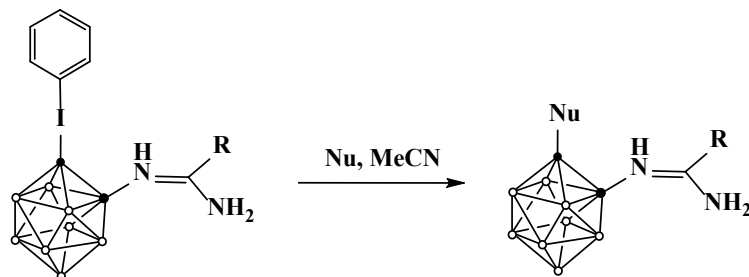


$R = \text{Me, Et, } ^t\text{Bu, Ph, } ^n\text{Pr, } ^i\text{Pr,}$

За счёт создания новой связи В-Н синтезированные производные способны образовывать новые соединения. Процесс протекает в мягких условиях в присутствии $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ с образованием дизамещённого продукта, который при нагревании может быть переведён в циклическую форму 1,2-дибордизазола:



Также возможно получение новых типов дизамещённых производных борилированных амидинов путём взаимодействия полученных продуктов типа $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-1-IPh-2-NHC(NH}_2\text{)R}]^-$ с нуклеофилами:



$\text{Nu: } \text{CN}^-, \text{pyridine, phenothiazine, phenoxazine}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №18-73-10092).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ КОБАЛЬТА

Воробьёва А.А.¹, Данилович И.Л.², Васильев А.Н.², Болталин А.И.¹, Морозов И.В.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

²Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
vorobyova.anna9@gmail.com

Координационные полимеры на основе нитратов Co(II) ($S=3/2$) отличаются разнообразным кристаллическим строением, а также проявляют интересные магнитные свойства за счет сверхобменного взаимодействия между атомами Co, связанными мостиковыми NO_3 -группами [1-4]. При этом часто наблюдается, что размерность магнитной системы ниже кристаллографической. Так, в ромбоэдрической структуре $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (**1**) октаэдры $[\text{CoO}_6]$ соединены мостиковыми NO_3 -группами и упакованы по мотиву плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ) [1]. Благодаря присутствию в структуре **1** двух кристаллографически независимых атомов Co, слой, отвечающий ПШУ, представляет собой решетку типа «кагоме», сформированную атомами Co(1), а атомы Co(2) занимают ее гексагональные пустоты (рис. 1 а). Однофазный образец **1** был получен нагреванием аддукта $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ до 140 °C в условиях динамического вакуума.

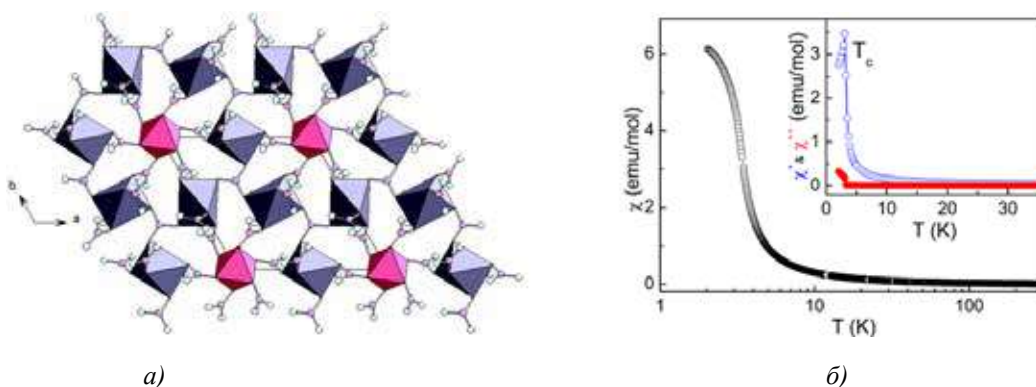


Рис. 1. (а) Кристаллическое строение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Полиэдры $[\text{Co}(1)\text{O}_6]$ и $[\text{Co}(2)\text{O}_6]$ показаны разным цветом; (б) T -зависимость магнитной восприимчивости (при $B=0,1$ Тл).

В измерениях T - зависимости магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) (рис. 2 б), теплоемкости, а также намагниченности было показано, что **1** представляет собой некопланарный ферримагнетик ($T_c = 3\text{ K}$), в котором магнитная подсистема описывается моделью «вывернутого зонтика» [2].

В отличие от каркасного **1** дигидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) состоит из слоёв, в которых атомы Co связаны мостиковыми NO_3 -группами в четырехугольную сетку [3] (рис. 2а). Синтез **2** проводили гидротермальным методом взаимодействием **1** с безводной HNO_3 . Изучение термодинамических свойств показало, что в метамagnetике **2** происходит антиферромагнитное упорядочение примерно при 20 K (рис. 2б).

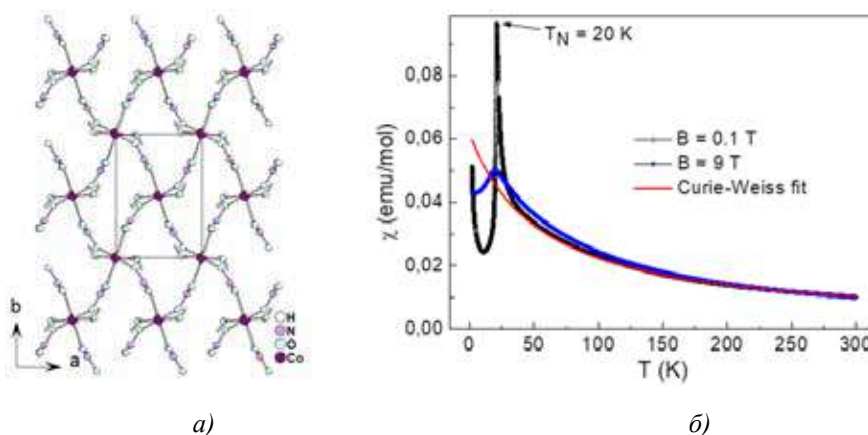


Рис. 2. (а) Кристаллическое строение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (б) T -зависимость магнитной восприимчивости в полях 0,1 и 0,9 Тл.

Синтез нитратокобальтата нитрозония $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ (**3**) осуществляли взаимодействием **2**, N_2O_4 и N_2O_5 в запаянной ампуле с последующим выдерживанием в эксикаторе над P_2O_5 . Кристаллическая структура **3** представляет собой анионный трехмерный каркас $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]^-$, в виде искаженной кубической сетки, в узлах которой размещаются атомы Co, связанные мостиковыми NO_3 -группами, а в полостях размещаются катионы NO^+ (рис. 3а) [4]. Изучение физических свойств, в частности, $\chi(T)$ (рис. 3б) показало, что **3** является метамагнетиком и упорядочивается антиферромагнитно ($T_N \approx 13$ K).

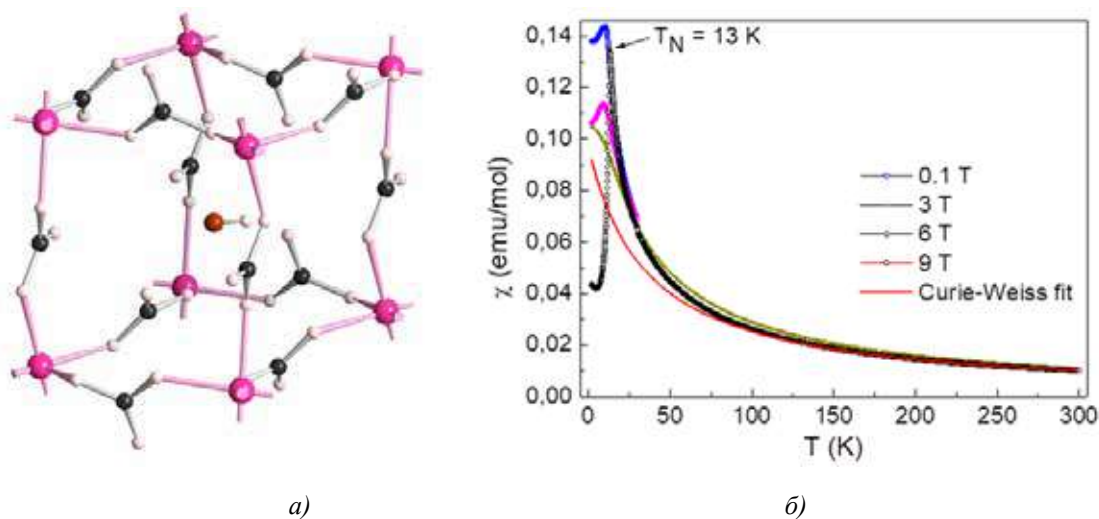


Рис. 3. (а) Кристаллическое строение $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$,
(б) T -зависимость магнитной восприимчивости в различных полях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-01059.

- [1] Tikhomirov G. A., Znamenkov K. O., Morozov I. V., et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. 628.
- [2] Danilovich I. L., Deeva E. B., Bukhteev K. Y. et al. // Physical Review B. 2020. 102. 094429.
- [3] M. Wildner, G. Giester, C. L. Lengauer, J. Zemmann. // Z. Kristallogr. 2012. 227
- [4] E. B. Deeva, A. V. Merkulova, S. I. Troyanov, et al. // Mendelev Comm., 2016, 26, 421–422

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НЕОБЫЧНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ Cd-Mn КАК ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ CdMn_2O_4

Гавриков А.В.¹, Белова Е.В.^{1,2}, Илюхин А.Б.², Коротеев П.С.¹, Садовников А.А.¹

¹Лаборатория Магнитных Материалов ИОНХ РАН

²Лаборатория Химической Термодинамики, Химический Факультет МГУ
penguin1990@yandex.ru

Интерес к развитию методов получения оксидных систем на основе CdMn_2O_4 обусловлен возможностью их использования как основы сенсоров газов, суперконденсаторов и катализаторов [1,2]. Одним из перспективных способов получения CdMn_2O_4 (и сложных оксидов в целом) является термолит индивидуальных прекурсоров – гетерометаллических комплексов, содержащих ионы Cd и Mn в необходимом соотношении. Использование этого подхода помогает существенно (до 2-3 ч) снизить время получения целевого продукта по сравнению с традиционным керамическим методом синтеза. Кроме того, возможность эксплуатации свойств (в частности, растворимости) комплексов-прекурсоров расширяет потенциальное морфологическое разнообразие получаемых сложнооксидных систем.

В настоящей работе получена и исследована серия новых гетеролептических комплексов Cd^{2+} с анионами металлорганической цимантренкарбоновой кислоты CymCOOH ($\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$), а именно $[\text{Cd}_2(\text{OOCcym})_4(\text{EtOH})_4]$ (1), $[\text{Cd}(\text{OOCcym})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (2), $[\text{Cd}(\text{OOCcym})_2(\text{phen})_2]\cdot\text{EtOH}$ (3) и продукты их перекристаллизации из некоторых органических растворителей. Молекулярные структуры 1-3 показаны на рис. 1. Можно видеть, что полученные комплексы не являются гетерометаллическими в классическом понимании, поскольку в образовании металлоостова во всех случаях участвуют только ионы Cd^{2+} , а Mn^+ входят в состав заместителя Cym и являются инертными в большинстве реакций, характерных для координационных соединений. Стоит также отметить, что 1-3, а также продукты их перекристаллизации являются первыми представителями цимантренкарбоксилатных комплексов 4d-элементов.

Наличие в составе 1-3 и продуктах их перекристаллизации атомов Cd и Mn в соотношении 1:2 позволяет рассматривать эти соединения как возможные прекурсоры оксидных систем на основе CdMn_2O_4 . Поэтому было проведено комплексное (ДСК, ТГ с масс-спектральным детектированием газообразных продуктов) исследование термического поведения 1-3 в различных условиях (в Ar и воздухе). Кроме того, тщательно изучен препаративный термолит 1-3 на воздухе. Полученные результаты свидетельствуют об образовании из 1-3 оксидных систем на основе (>95 масс. %) шпинели CdMn_2O_4 уже после непродолжительного (3 ч) одноступенчатого изотермического отжига. Все оксидные образцы охарактеризованы РФА, ИК, СЭМ и ЛРСМА. Полученные результаты позволили установить влияние природы комплексов-прекурсоров и условий отжига (температуры и продолжительности изотермического сегмента, а также скорости нагрева) на состав и морфологические особенности получаемых оксидных систем.

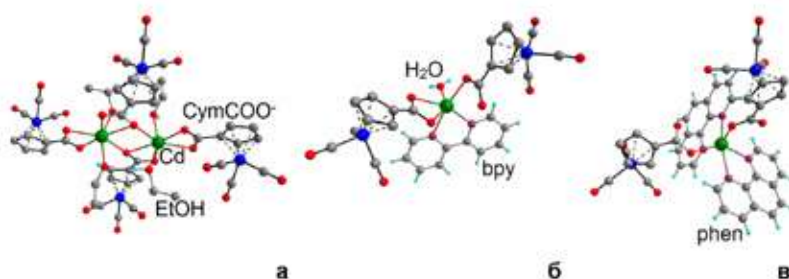


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов 1 (а), 2 (б) и 3 (в). Атомы H(Cym) и H(EtOH) не показаны

Таким образом, продемонстрирована возможность использования комплексов 1-3 в качестве эффективных прекурсоров оксидных систем на основе CdMn_2O_4 . Кроме того, сохранение соотношения Cd:Mn при растворении и перекристаллизации 1-3 обуславливает возможность использования этих комплексов для получения оксидных систем различной морфологии – не только поликристаллических образцов, полученных из твердых прекурсоров, но и пленок контролируемой толщины (методом MO-CSD), наночастиц (пиролизом аэрозолей) и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант №19-73-00336.

[1] Hao X., Liu T., Li W. et al. Mixed potential gas phase sensor using YSZ solid electrolyte and spinel-type oxides AMn_2O_4 (A=Co, Zn and Cd) sensing electrodes// Sens. Act. B. 2020. – V. 302. art. № 127206.

[2] Sahoo A., Deka B., Sharmaz Y. Incorporation of Alloy-de-Alloy Phase with Conversion Based Manganese Oxide to Enable High and Stable Capacity and Density Functional Theory Study of CdMn_2O_4 // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. art. № A1610.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОРТОТАНТАЛАТА ЕВРОПИЯ

Гагарин П.Г., Гуськов А. В., Тюрин А.В., Хорошилов А.В.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН
gagarin@igic.ras.ru

Особое внимание ортотанталатам лантаноидов уделяется как перспективным материалам или их компонентам для защитных (ЕВС) или термобарьерных (ТВС) покрытий авиадвигателей и газотурбинных установок [1,2].

Целью настоящей работы являлось измерение молярной теплоемкости ортотанталата европия и расчеты термодинамических функций в широком интервале температур 8-1273 К, а также изучение термического расширения при 298-1273 К.

Методами адиабатической калориметрии и ДСК определена температурная зависимость молярной теплоемкости $M\text{-Eu-TaO}_4$ в широком интервале температур 8-1273 К (рис. 1) и рассчитаны термодинамические функции: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса без учета вклада низкотемпературных магнитных превращений (~2 К). Показано отсутствие структурных превращений при 8-1273 К.

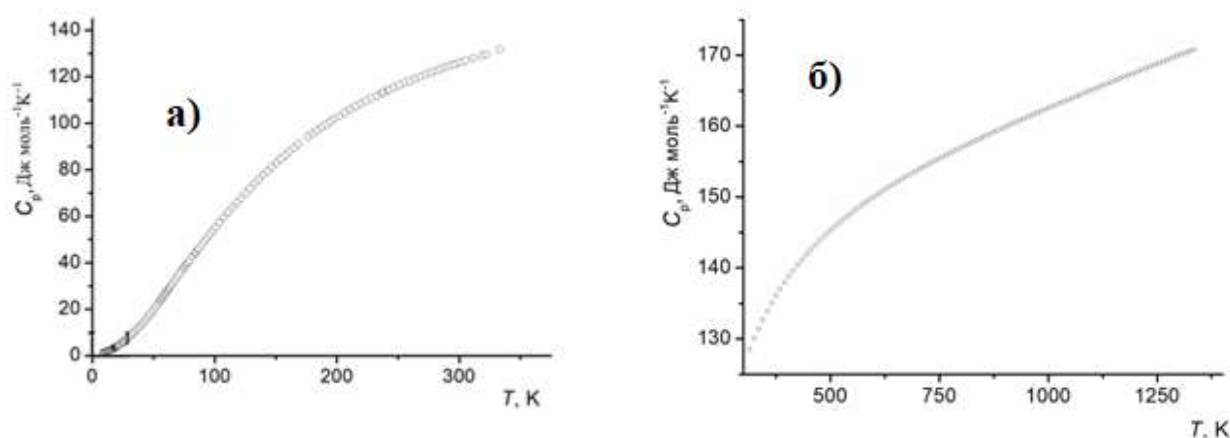


Рис. 1. Экспериментальная зависимость теплоемкости $M\text{-Eu-TaO}_4$: а) адиабатическая калориметрия 8-350 К, б) ДСК в интервале температур 315 – 1335 К.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определено изменение параметров моноклинной кристаллической решетки $M\text{-Eu-TaO}_4$ в диапазоне температур 298 – 1273 К (рис. 2), рассчитаны объемные коэффициенты термического расширения и величина относительного объемного расширения. Показано, что термическое расширение носит положительный характер.

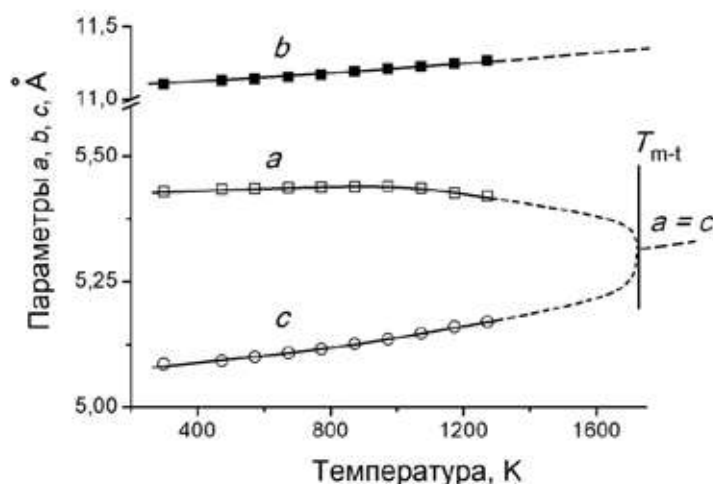


Рис. 2 Температурная зависимость параметров a , b и c моноклинной кристаллической решетки $M\text{-Eu-TaO}_4$.

Определен вид температурной зависимости вклада аномалии Шоттки (рис. 3).

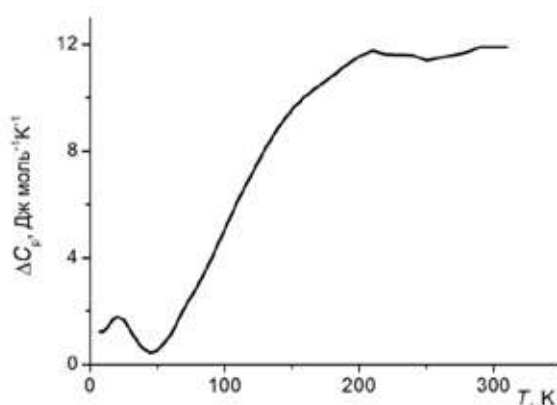


Рис. 3. Общий вид аномалии Шоттки.

Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий в сложных системах с участием ортотанталата европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 18-13-00025) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

1. Rojdestvensky F. A. et al // Tantalates of trivalent metals. // Moscow: Nauka . 1986, 168 p.
2. Y. Zhou et al. // Mater. Res. Express 7, 015204 (2020).

НОВЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО γ - $\text{AlO}(\text{OH})$

Газизянова А.Р., Кропачева Т.Н.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

alina.r.g@mail.ru

Материалы на основе оксидов кремния, железа, алюминия, титана и др., поверхность которых химически модифицирована органическими соединениями с комплексообразующими свойствами, находят применение в сорбционных методах концентрирования и разделения, в хроматографии, в гетерогенном катализе [1]. В настоящей работе нами был разработан метод получения нового типа комплексообразующих сорбентов на основе фосфоновых комплексонов (ФК), привитых к поверхности оксигидроксида алюминия γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (бемит). Проведено детальное исследование физико-химических свойств исходного и модифицированного сорбентов методами РФА, РФЭС, СЭМ, ИК-спектроскопии, БЭТ, элементного анализа, потенциометрического титрования. Комплексообразующие свойства сорбентов охарактеризовано по отношению к ряду ионов тяжелых металлов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$) [2].

Бемит был получен методом щелочного гидролиза раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с последующей термообработкой полученного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{байерит } \alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{гиббсит } \gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{бемит } \gamma\text{-AlO}(\text{OH})$. Были установлены оптимальные условия модифицирования поверхности бемита водными растворами ФК (гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилтри(метилфосфоновая) кислота (НТФ)): концентрация 1 ммоль ФК/ 1г бемита, температура 20-40°C, pH≈2, время 2–6 ч. Данные РФА показывают, что модифицирование бемита (удельная поверхность 235 м²/г) не приводит к изменению его кристаллической структуры. Концентрация привитых групп составляет 0.88 ммоль/г (НТФ-бемит) и 0.69 ммоль/г (ОЭДФ-бемит). В ИК-спектрах модифицированного бемита в области колебаний фосфоновых групп 900–1400 см⁻¹ появляется новая полоса при 1150 см⁻¹. Данные РФЭС исследования указывают на то, что на поверхности модифицированного сорбента присутствуют как связанные, так и свободные фосфоновые группы НТФ. По результатам потенциометрического титрования установлено, что на поверхности присутствуют кислотные центры $\equiv\text{Al-LH}_4^+$ (НТФ-бемит) и $\equiv\text{Al-LH}_3^+$ (ОЭДФ-бемит) и определены константы их ступенчатой диссоциации. Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что на поверхности бемита при модифицировании образуют плотное монослойное покрытие, при этом в связывании с поверхностью принимает участие только одна фосфоновая группа комплекса.

Исследование зависимости степени сорбции ионов металлов от кислотности среды показало, что для всех изучаемых ионов в случае модифицированного бемита происходит смещение сорбционных кривых в область более низких значений pH, по сравнению с исходным бемитом, как это показано в качестве примера для системы $\text{Cd}(\text{II})$ –НТФ-бемит (рис.1).

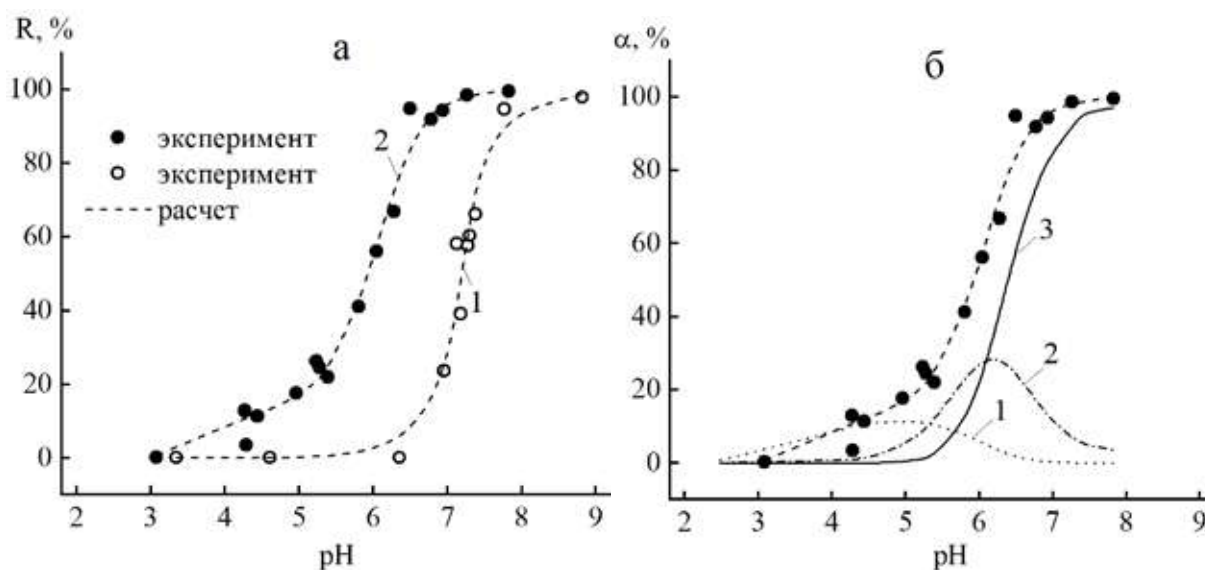


Рис.1. (а) Зависимость степени сорбции ионов $\text{Cd}(\text{II})$ на бемите (1) и НТФ-бемите (2) от кислотности раствора. (б) Диаграмма распределения комплексов $\text{Cd}(\text{II})$ на поверхности НТФ-бемита: 1- $\equiv\text{Al-LH}_3\text{Cd}$, 2- $\equiv\text{Al-LH}_2\text{Cd}$, 3- $\equiv\text{Al-LHCd}^2$.

Для всех исследованных систем установлен состав, область pH-образования и константы устойчивости поверхностных комплексов. В ряду изучаемых металлов их сорбционная способность на НТФ-бемите изменяется следующим образом:

$Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II) \approx Cd(II)$, что согласуется с порядком изменения констант устойчивости комплексов в растворах. Таким образом, результаты исследования показали, что $\gamma-AlO(OH)$, модифицированный фосфоновыми комплексами, является новым перспективным сорбентом ионов тяжелых металлов.

[1] Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.

[2] Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. Новый комплексообразующий минерально-органический носитель на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65, № 8. С. 1044-1054.

СИНТЕЗ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) НА ОСНОВЕ 10-(АРИЛ)ФЕНОКСАРСИНОВ

Галимова М.Ф.¹, Бегалиев Т.А.², Зуева Е.М.¹, Кондрашова С.В.¹, Латыпов Ш.К.¹,
Добрынин А.Б.¹, Мусин Р.Р.², Мусина Э.И.¹, Карасик А.А.¹

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова - ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

² ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия
milya1949@mail.ru

Комплексы дигалогенидов платины с органическими лигандами представляют интерес в качестве прекурсоров для конструирования люминесцентных материалов; в частности, в качестве люминофоров для OLED [1,2] и других люминесцентных устройств [3]. На примере дигалогенидных комплексов платины (II) с 9-арсафлуоренами было продемонстрировано, что они обладают высокоэффективной люминесценцией в области 610-658 нм, причем, наилучшие свойства показали *транс*-комплексы [4].

В представленной работе синтезированы дихлоридные и диiodидные комплексы платины на основе 10-(арил)феноксарсинов (Схема 1). Структура комплексов **1-6** подтверждено данными спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

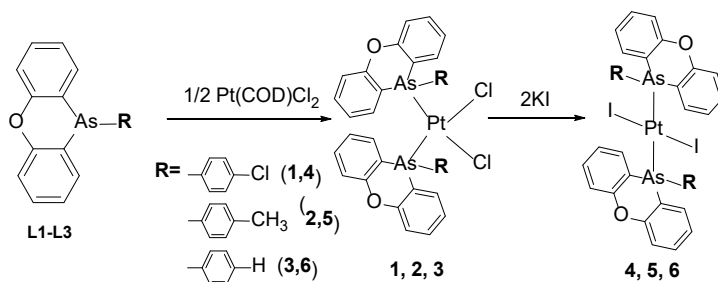


Схема 1. Синтез комплексов платины (II) на основе 10-(арил)феноксарсинов **1-6**

Окончательно структура комплексов подтверждена методом РСА, согласно которому комплексы **1-3** имеют *цис*-строение, а комплексы **4-6** – *транс*-строение. Методом спектроскопии ЯМР было обнаружено, что комплексы платины (II) **1-6** проявляют *цис/транс*-измерию в растворе (Рисунок 1). В частности, в полярных растворителях (в дихлорметане) в спектрах ЯМР *транс*-комплексов **4 – 6** появляются сигналы, соответствующие *цис*-комплексам (рис. 1b), а в неполярных растворителях (в бензоле) дихлоридные *цис*-комплексы **1 – 3** изомеризуются частично в *транс*- комплексы (рис. 1a), что согласуется с расчетными данными дипольных моментов *цис*- и *транс*- комплексов.

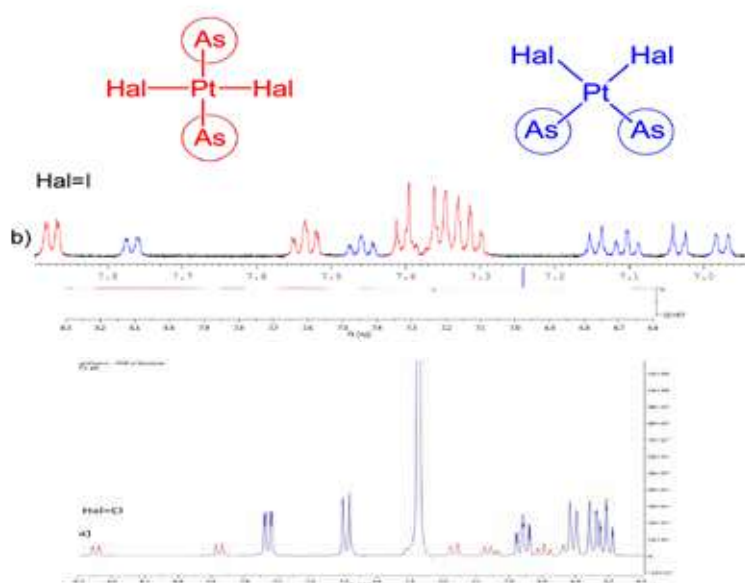


Рисунок 1. ¹H ЯМР спектры комплексов **2** (a) в C₆D₆ и **6** (b) в CD₂Cl₂

Оказалось, что *цис*-комплексы **1-3** не проявляют видимой люминесценции ни в растворе, ни в твердом состоянии, тогда как *транс*-комплексы **4-6** обладают интенсивной красной люминесценцией ($\lambda_{\text{макс}} = 661\text{-}669\text{ нм}$) при УФ-облучении в твердом состоянии. Согласно квантово-химическим расчетам установлено, что полоса люминесценции обусловлена металл-галоген-центрированным переходом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90061.

- [1] Garner K.L., Parkes L.F., Piper J.D., Williams J.A.G. Luminescent Platinum Complexes with Terdentate Ligands Forming 6-Membered Chelate Rings: Advantageous and Deleterious Effects in N[^]N[^]N and N[^]C[^]N-Coordinated Complexes // Inorg. Chem. 2010. P. 476–487.
- [2] Pittkowski R., Strassner T. Enhanced quantum yields by sterically demanding aryl-substituted β -diketonate ancillary ligands // Beilstein J. Org. Chem. 2018. P. 664–671.
- [3] Shou R.-E., Chai W.-X., Song L., Qin L.-S., Shi H.-S., Wang T.-G. Three Luminescent Copper(I) Iodide Clusters with Phosphine Ligands: Synthesis, Structure Characterization, Properties and TD-DFT Calculations // J. Cluster Sci. 2017. P. 2185–2203.
- [4] Imoto H., Sasaki H., Tanaka S., Yumura T., Naka K. Platinum(II) Dihalide Complexes with 9-Arsofluorenes: Effects of Ligand Modification on the Phosphorescent Properties // Organometallics. 2017. P. 2605–2611.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРБРОМИРОВАННЫХ ДИ-SS-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия
golalekseival@mail.ru

Современная химия бора включает большое разнообразие соединений, от обычных боргидридов до высших кластерных клозо-боратных анионов, карборанов и металлоборанов. Их высокая химическая и термическая устойчивость [1], а так же возможность частичной или полной замены атомов водорода на различные гетероатомы существенно расширяет спектр исследований и возможных областей применения этих соединений.

Слабо координирующие анионы играют важную роль в фундаментальных и прикладных химических исследованиях. К данному классу анионов можно отнести различные полиэдрические соединения бора. Среди которых особо можно отметить производные со связью B-S, которые обладают высокой химической стабильностью и простотой получения. Тем не менее, координирующую способность данных анионов можно существенно понизить, заменив атомы водорода в борном остове на атомы галогенов. Как показывают исследования [2], замена атомов водорода на галогены позволяет так же существенно снизить температуру плавления кластерных анионов бора. Это дает возможность получать экологически чистые и стабильные ионные жидкости за счет высокой гидролитической и термической устойчивости подобных соединений.

В данной работе представлены методы исчерпывающего галогенирования сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SR_2]^-$. Особенности данных соединений является их высокая химическая устойчивость и простота в получении [3]. Наличие заместителя позволяет снизить заряд по сравнению с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, а присутствие алкильных заместителей также способствует снижению температуры плавления конечного соединения.

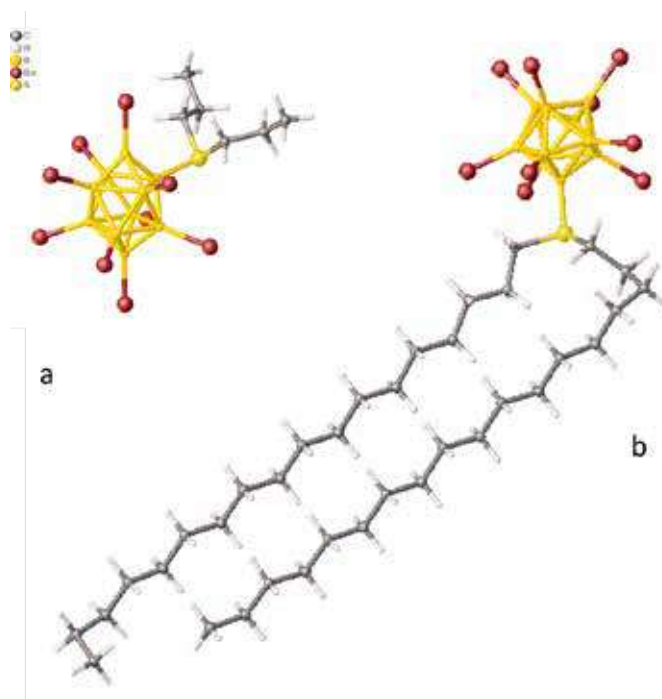


Рис. 1. Структура анионов $[B_{10}Br_9S(n-Pr)_2]^-$ (a) и $[B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ (b)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90118.

1. R.B. King, Chem. Rev., **2001**, 101, 1119–1152;
2. Nieuwenhuyzen, M., Seddon, K. R., Teixidor, F., Puga, A. V., Viñas, C., Inorganic Chemistry, **2009**, 48(3), 889–901;
3. Kubasov, A. S., Matveev, E. Y., Turyshev, E. S., Polyakova, I. N., Nichugovskiy, A. I., Zhizhin, K. Y., & Kuznetsov, N. T., Inorganica Chimica Acta, **2018**, 477, 277–283.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА С БИЦИКЛОФОСФИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗЫ

Гончар М.Р., Матнуров Е.М., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

mari.kainas@yandex.ru

Поиск альтернативы платины в металлосодержащих противоопухолевых препаратах является одной из значимых задач в современной медицинской химии. Результаты исследований показали, что комплексы золота обладают высоким потенциалом для создания новых аналогов противоопухолевых препаратов. Фосфорорганические соединения представляют собой хорошо известный класс биологически активных молекул, которые применяются в клинической практике против глаукомы, сердечно-сосудистых заболеваний, грибковых и вирусных инфекций.

Данная работа направлена на синтез, характеризацию и исследование *invitro* антипролиферативной активности металлоорганических соединений золота с бициклофосфитными лигандами на основе глюкозы с азотистыми основаниями, введенными в положение С1.

Для увеличения стабильности новых комплексов, были разработаны синтетические подходы к замене иона хлора на бром и иод.

Синтезированы новые соединения Au, содержащие в своем составе биологически активные фосфиты.

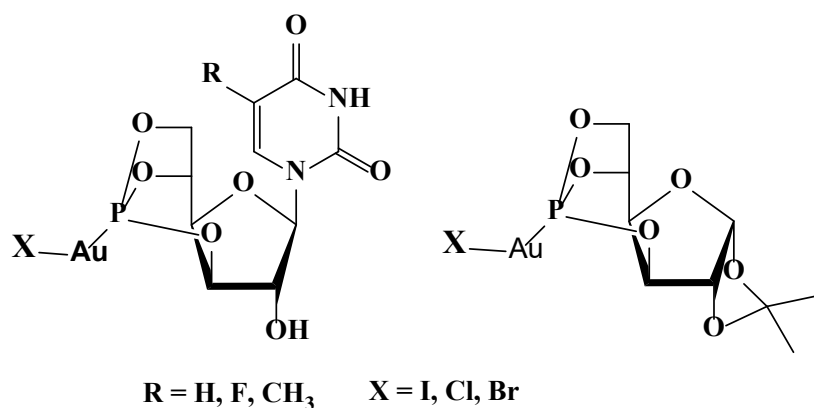


Рисунок 1. Комплексы Au на основе бициклофосфитов

Антипролиферативная активность новых комплексов была изучена на раковых линиях человека (MCF-7, A549, HCT116, WI-38) с использованием МТТ-теста.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-33-90081

ДИГИДРОПЕРОКСИД ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Гришанов Д.А.,^{1,2} Михайлов А.А.,¹ Медведев А.Г.,¹ Мельник Е.А.,¹ Трипольская Т.А.,¹ Приходченко П.В.,¹ Лев О.²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, Москва, 119991, Россия

²Казали центр Прикладной химии, Еврейский университет в Иерусалиме, Иерусалим, 91904, Израиль
grishanovdm@gmail.com

Разработка методов получения координационных металлоорганических пероксокомплексов р-элементов является актуальным направлением исследований. Тем не менее, на сегодняшний день структурно охарактеризованы лишь 3 металлоорганических пероксокомплекса р-элементов [1,2].

Нами получен и впервые структурно охарактеризован металлоорганический дигидропероксокомплекс сурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OON})_2$, синтезированный при взаимодействии дибромид трифенилсурьмы с пероксидом водорода. Полученный комплекс охарактеризован методами РСА, ЯМР, ИК-спектроскопии и термическим анализом.

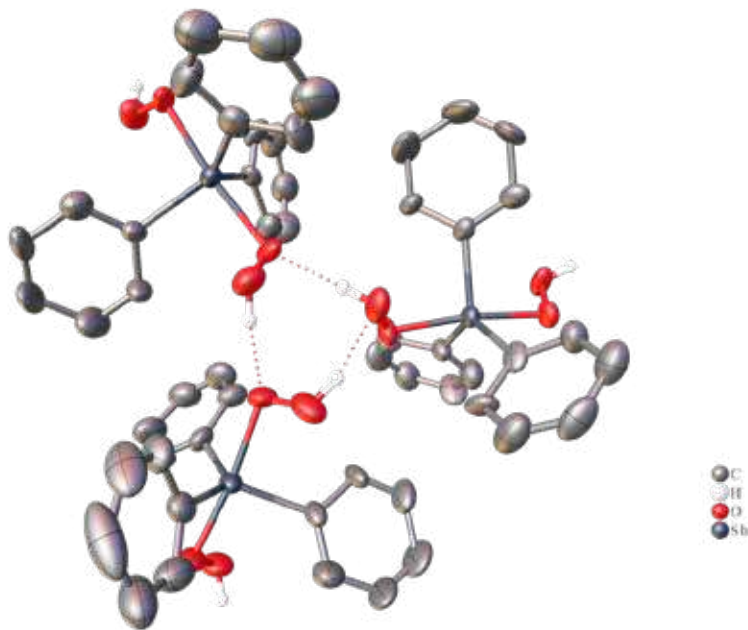


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OON})_2$

По данным РСА полученный пероксокомплекс сурьмы представляет собой гидропероксид с двумя гидропероксогруппами. Кристаллическая ячейка содержит три молекулы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OON})_2$. Атомы сурьмы имеют тригонально-бипирамидальное окружение с атомами кислорода в аксиальных положениях. Гидропероксогруппы соседних молекул пероксокомплекса участвуют в образовании водородных связей. Каждый гидропероксолиганд выступает в качестве донора и акцептора протона при формировании межмолекулярных водородных связей.

Таким образом, нами впервые структурно охарактеризован первый представитель дигидропероксокомплексов р-элементов – дигидропероксид трифенилсурьмы.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-4450.2021.1.3).

[1] E. Tsurumaki, J. Sung, D. Kim, A. Osuka. Stable Boron Peroxides with a Subporphyrinato Ligand // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, V. 128, P. 2642–2645.

[2] Medvedev A.G., Grishanov D.A., Churakov A.V., Mikhaylov A.A., Lev O., Prihodchenko P.V. Hydroperoxo double hydrogen bonding: stabilization of hydroperoxo complexes exemplified by triphenylsilicon and triphenylgermanium hydroperoxides // *CrystEngComm*, 2020, V. 22, P. 1922–1928.

ДИЗАЙН ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ d^{10} МЕТАЛЛОВ С 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНАМИ

Даянова И.Р., Стрельник И.Д., Герасимова Т.П., Файзуллин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088,
Арбузова, д.8, Казань, Россия
dayanova_ira@mail.ru

Гетерометаллические комплексы переходных металлов подгруппы меди(I) являются перспективными объектами исследований как с точки зрения фундаментального изучения возбужденных состояний люминесцентных систем, так и с точки зрения создания люминесцентных сенсоров или люминофоров для электролюминесцентных устройств.¹⁻³ В качестве лигандов для синтеза гетерометаллических комплексов используются соединения, сочетающие в своей структуре несколько донорных центров. К таким лигандам, в частности, относятся P,N-лиганды, содержащие фосфиновые и N-гетероароматические фрагменты в своей структуре. Для синтеза гетерометаллических комплексов существует 2 подхода:

Самосборка гетерометаллических структур на полидентатных лигандах

Пошаговая сборка гетерометаллических комплексов, включающая синтез гомометаллических комплексов на первом этапе, и дальнейшее присоединение катиона другого металла за счет свободных донорных центров или металлофильных взаимодействий.

В настоящей работе мы представляем пошаговый синтез новых гетерометаллических комплексов Au^I/Cu^I с P-пиридилэтил замещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами.

При взаимодействии P-этилпиридилных N-арил 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов **1**, **2** с $Au(tht)Cl$ или AuI в эквимолярном соотношении были получены заряженные и нейтральные биядерные P,P-мостиковые комплексы **3-6**, соответственно.

Последующее добавление четырёх эквивалентов иодида меди(I) к раствору комплексов **3-6** привело к образованию комплексов **7** и **8**.

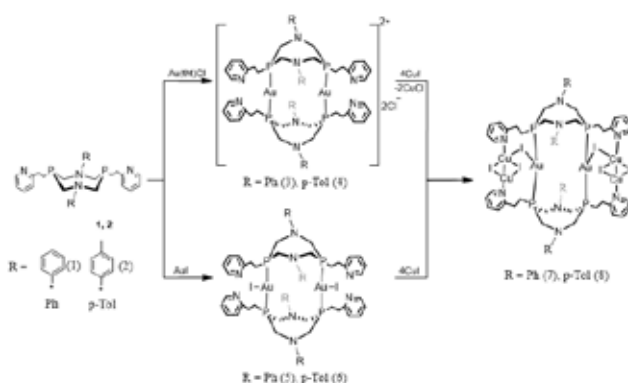


Схема 1. Синтез Au^I и Cu^I/Au^I комплексов **3-8**

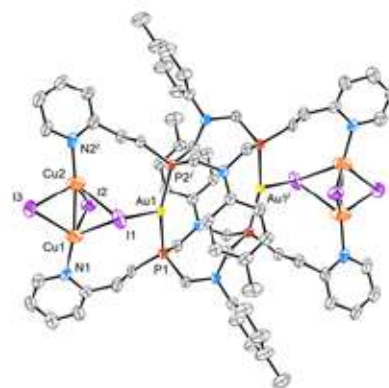


Рисунок 1. Молекулярная структура комплекса **8**

Согласно данным РСА, соединение **8** представляет собой гексаядерный комплекс, содержащий два эквивалентных $Au-Cu_2I_3$ фрагмента. Лиганд в комплексе имеет P, P-мостиковую координацию по двум атомам золота (I), и P,N-мостиковую координацию по Cu_2I_2 фрагментам. Фрагменты Cu_2I_2 дополнительно связаны иодидным мостиком с ионами золота (I), что вместе с линейной координацией атомами фосфора двух лигандов приводит к Т-образной координационной геометрии.

Все полученные комплексы проявляют умеренную люминесценцию в твердом состоянии. Биядерные комплексы **3-6** золота(I) проявляют эмиссию в области 530-550 нм, а гексаядерные гетерометаллические комплексы – в области 460-480 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 19-43-04119. Авторы выражают благодарности Д.Р. Исламову (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований и И.Е. Колесникову (Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург) за проведение оптических экспериментов.

[1] M. Rong, Enlightening Developments in 1,3-P,N-Ligand-Stabilized Multinuclear Complexes: A Shift from Catalysis to Photoluminescence // Chem. Soc. Rev., 2019, 382, 57–68.

[2] K. Chen, Modulation of Luminescence by Subtle Anion–Cation and Anion– π Interactions in a Trigonal $Au^I \cdots Cu^I$ Complex // Inorganic Chemistry, 2012, 51, 1207-1209

[3] V. Catalano, Copper(I)-Assisted Red-Shifted Phosphorescence in $Au(I) \cdots Cu(I)$ Heteropolynuclear Complexes // Dalt. Trans., 2014, 43, 16486–16497

ВЛИЯНИЕ НЕССИМЕТРИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ДИПИРРОМЕТЕНАТА БОРА(III) НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

Догалаева С.А.¹, Березин М.Б.², Антипа Е.В.²

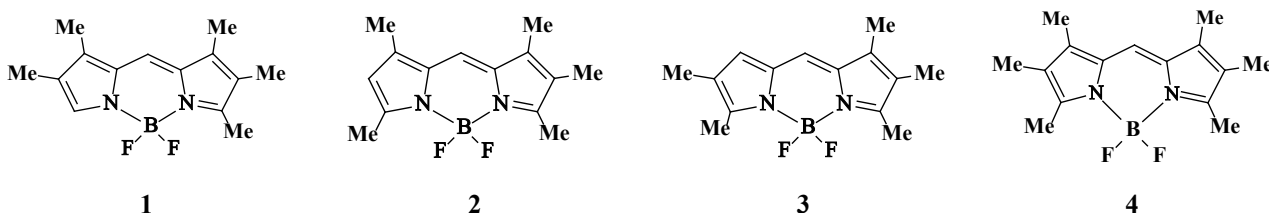
¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

Иваново, Россия

sonya_dogadaeva@mail.ru

В настоящее время большое внимание ученых привлекают люминофоры на основе координационных соединений бора(III). Обладая высокой хромофорной активностью, интенсивной флуоресценцией, фото- и термоустойчивостью, эти люминофоры находят широкое применение в различных областях науки и техники, в качестве флуоресцентных меток и сенсоров, генераторов синглетного кислорода, ограничителей лазерного излучения, агентов в ФДТ. Следует ожидать, что изменение числа заместителей в пиррольных фрагментах, а также природы растворителя приведет к изменению физико-химических свойств BF₂-дипиррометена (BODIPY).



Цель работы заключалась в исследовании влияния несимметричного алкильного замещения на спектрально-люминесцентные характеристики соединений **1-4**, а также на их фото- и термостабильность. В связи с этим были получены дипиррометенаты бора(III) со свободным от алкильной группы α-, β- или β'-положением в одном из пиррольных фрагментов (соединения **1-3**) и полностью алкилированное в пиррольных кольцах соединение **4**. Для этого реакцией конденсации 3,4-диметил-, 2,4-диметил-, 2,3-диметил- или 2,3,4-триметилпиррола с 2,3,4-триметилпиррольальдегидом в среде метанола в присутствии HBr сначала были синтезированы гидробромиды 2,2'-дипиррометенов, которые затем были превращены в соответствующие дипиррометенаты бора(III).

Синтезированные BODIPY являются сильными хромофорами ($\lg \epsilon = 4.61-4.96$) с положением максимума длинноволновой (первой) полосы в электронном спектре (ЭСП) при 514-535 нм в зависимости от строения молекулы и природы растворителя (таблица).

*Соединение	Растворитель					
	Циклогексан		Толуол		ДМФА	
	$\lambda_{\max}^{abs} / \lambda_{\max}^f$	$\lg \epsilon / \gamma^{fl}$	$\lambda_{\max}^{abs} / \lambda_{\max}^f$	$\lg \epsilon / \gamma^{fl}$	$\lambda_{\max}^{abs} / \lambda_{\max}^f$	$\lg \epsilon / \gamma^{fl}$
1	526/537	4.92/0.93	528/547	4.76/0.95	520/535	4.75/0.65
2	520/528	4.92/0.93	521/532	4.86/0.96	514/529	4.83/0.85
3	533/543	4.85/0.74	535/547	4.94/0.83	529/546	4.85/0.87
4	531/539	4.75/0.89	534/546	4.71/0.93	526/539	4.61/0.93

* $\lambda_{\max}^{abs}$ – положение максимума интенсивной полосы поглощения (нм); $\lambda_{\max}^f$ – максимум интенсивной полосы испускания (нм); $\lg \epsilon$ – логарифм молярного коэффициента поглощения; γ^{fl} – квантовый выход флуоресценции.

Из полученных данных следует, что деалкилирование α - или β -положения одного пиррольного фрагмента вызывает гипсохромное смещение максимума первой полосы в ЭСП соответственно на 5 и 11 нм относительно симметрично алкилированного BODIPY **4**, вследствие понижения электронной плотности в молекуле хромофора. Если свободным остается β' -положение, то максимум интенсивной полосы поглощения комплекса **3** на 1-3 нм батохромно смещается относительно первой полосы BODIPY **4**, что подтверждает неравноценность α -, β - и β' -положений пиррольных циклов. Примечательно, что ассиметричное замещение в **1-3** существенно (на 14-27 тыс. единиц) увеличивает молярный коэффициент поглощения в циклогексане, по сравнению с **4**. Влияние природы растворителя выражается проявлением положительного сольватохромного эффекта в ароматическом толуоле и отрицательного в полярном, электронодонорном ДМФА.

Максимум интенсивной полосы в спектрах испускания (527-547 нм) зеркален максимуму первой полосы в ЭСП со стоксовым сдвигом от 8 до 19 нм. Квантовые выходы флуоресценции комплексов **1-4** слабо зависят от природы растворителя и достигают 96%.

В докладе отдельно обсуждаются результаты исследования фотостабильности **1-4** в растворе под действием УФ излучения и термостабильности твердой фазе в инертной атмосфере.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ФЕНОКСИ- И ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА

Ерзунов Д.А., Кулик Д.С., Можаяев С.О., Футерман Н.А., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

demon_erz@mail.ru

Фталоцианины нашли повсеместное применение в различных сферах деятельности человека [1]. Одним из важнейших направлений их применения на сегодняшний день остаётся катализ. Большие выходы продуктов реакции, высокая селективность и степень оборачиваемости – все это обуславливает интерес к описываемым комплексам [2].

Благодаря наличию в структуре сопряженной ароматической системы и атома металла комплексы способны катализировать те или иные химические реакции по координационному аэробному механизму т.е. при введении катализатора происходит образование тройного промежуточного комплекса кислород-фталоцианин-субстрат [3].

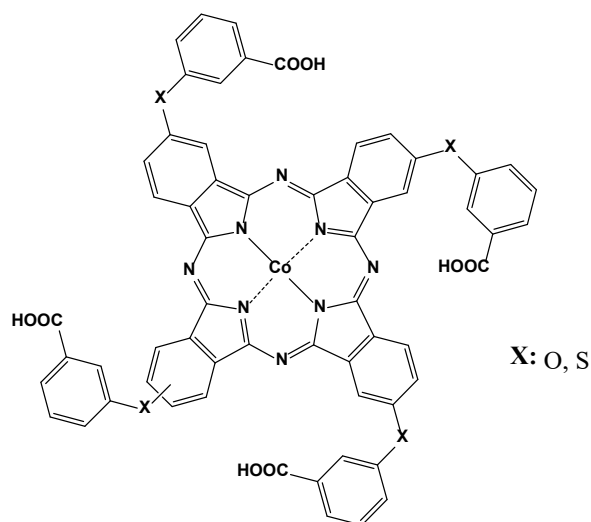


Рис. 1. Структура объектов исследования

В работе описано получение и исследование спектральных, агрегационных и каталитических свойств фенокси- и фенилсульфанилзамещенных фталоцианинатов кобальта. Синтез проводился из соответствующих фталодинитрилов с последующей очисткой колоночной хроматографией. Для определения концентрационных ограничений применения комплексов было проведено разбавление водно-щелочного раствора с $\text{pH} = 11.5$ в диапазоне 10^{-5} : 10^{-7} моль/л. Далее, на примере реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия было показано каталитическое действие описанных соединений. Были рассчитаны константы процесса гомогенного каталитического окисления и произведено сравнение с изученными ранее пара-замещенными аналогами.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №19-73-10107.

[1] Kumar, A. Recent development on metal phthalocyanines based materials for energy conversion and storage applications / A. Kumar, V. K. Vashistha, D. K. Das // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. - V. 431. – P. 213678.

[2] Williams, G. Renewed interest in metal phthalocyanine donors for small molecule organic solar cells / G. Williams, S. Suty, R. Klenkler, H. Aziz // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. - V. 124. – P. 217-226.

[3] Aktas, A. Synthesis of polyfluoro substituted Co(II), Fe(II) phthalocyanines and their usage as catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol / A. Aktas, I. Acar, E. T. Saka, Z. Biyiklioglu // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. - V. 815-816. – P. 1-7.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ КЛОЗО-БОРАТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Жданов А.П.¹, Аверьянов И.В.², Степанова М.А.², Жижин К.Ю.¹

¹ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва

²Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), Санкт-Петербург
zhdanov@igic.ras.ru

В работе получены новые композиционные материалы, допированные и модифицированные путем адсорбции на поверхности замещенными клозо-боратами, потенциально пригодные для инженерии костной ткани в комбинации с БНЗТ. Были изучены их состав, морфология и структура.

На примере $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}$ было проведено исследование их адсорбции на поверхности немодифицированных пленок из ПЛА. Для этого по 2 диска пленок диаметром 15 мм и толщиной около 100 мкм помещали в растворы $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($c = 5$ мг/мл, 0.5 мл) и $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}$ ($c = 10$ мг/мл, 0.5 мл) в D_2O и добавлялись метанол и борная кислота (для возможности проведения количественной оценки адсорбированного клозо-бората с помощью ^1H и ^{11}B ЯМР-спектроскопии). Процесс адсорбции проводили при 25°C и наблюдали в течение 2 недель. За этот период изменение концентраций клозо-боратов в растворе не наблюдалось.

Также было проведено исследование процесса адсорбции клозо-боратов на поверхности пленок, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы. Эксперимент проводился путем помещения двух пленок диаметром 15 мм в раствор клозо-бората (4.4 мкмоль/мл) в D_2O с добавкой борной кислоты и 3-триметилсилил-1-пропансульфоновой кислоты натриевой соли. Контроль процесса адсорбции осуществляли методом ^1H и ^{11}B ЯМР-спектроскопии. В качестве клозо-боратов были протестированы соединения с гидроксильной группой ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}$), аминогруппой ($\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а также амидинового (на примере $\text{Na}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и иминольного (на примере $\text{Na}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ типов. Так как растворимость $\text{Na}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде существенно хуже, чем у остальных клозоборатов, то в качестве растворителя для приготовления растворов данных клозо-боратов использовалась смесь $\text{AcN}:\text{D}_2\text{O} - 8:92$ % об.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-33-70217.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ И ВЯЗКОСТИ СРЕДЫ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ BIS(BODIPY) ЛЮМИНОФОРОВ

Калягин А.А., Антипа Е.В., Антипа Л.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
gasel2593@gmail.com

Соединения bis(BODIPY) с метиленовым ($-\text{CH}_2-$) спейсером между двумя хромофорными BODIPY доменами показали весьма высокую чувствительность флуоресценции к природе среды с квантовым выходом Φ , достигающим 0.99 в неполярных и слабополярных предельных углеводородах. В спиртах квантовый выход флуоресценции люминофоров понижается и существенно зависит от свойств спирта. В связи с этим на примере гомологического ряда спиртов и серии смесей этанол-глицерин с разной вязкостью проведен анализ чувствительности флуоресцентных свойств 22-, 23-, 33- (CH_2) -bis(BODIPY) люминофоров к полярности, вязкости и кислотности среды. Показано, что как взаимодействия с молекулами растворителей в ближней сольватной оболочке, так и конформационные перестройки, обусловленные внутримолекулярным вращением двух хромофорных доменов относительно друг друга, могут влиять на потери энергии молекул в возбужденном состоянии.

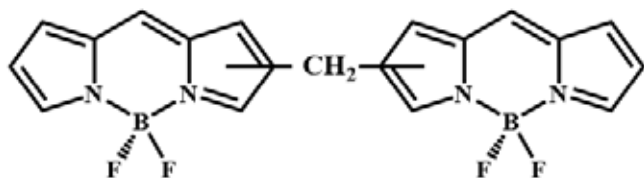
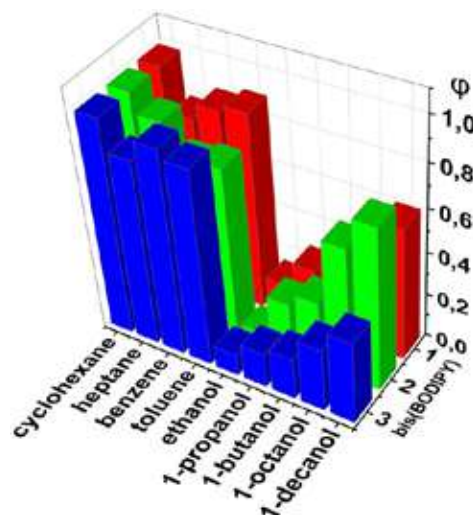


Рисунок 1. Бис(бордифтордипиррометенаты) с $-\text{CH}_2-$ спейсером при 2,2-, 2,3-, 3,3- позициях и диаграммы квантового выхода декаметил замещенных 22-, 23-, 33- (CH_2) -bis(BODIPY) (1-3) в органических растворителях различной природы.



Анализ особенностей молекулярной структуры показал, что изученные bis(BODIPY) люминофоры имеют два энергетически выгодных конформера с разным углом поворота плоскостей BODIPY доменов относительно друг друга, но одинаковыми спектральными характеристиками. Разгорание флуоресценции при значительном росте вязкости смесей этанол-глицерин вызвано понижением конформационной подвижности молекулы и вызванных этим затрат на безызлучательные потери.

В гомологическом ряду близких по вязкости спиртов доминирующее влияние на флуоресценцию bis(BODIPY) оказывают особенности специфической сольватации. По результатам квантово-химических расчетов люминофор образует со спиртами устойчивые супрамолекулярные структуры состава $\text{bis(BODIPY)(Solv)}_2$ за счет водородных связей гидроксильного протона спирта с одним из атомов фтора каждого координационного узла. Влияние эффектов специфической сольватации проявляется в разгорании флуоресценции bis(BODIPY) с понижением константы кислотной диссоциации спиртового гидроксила при переходе от этанола к 1-деканолу в гомологическом ряду спиртов.

Результаты время-разрешенной спектроскопии показали, что, в зависимости от природы растворителя, кривые затухания в инертных средах (гептан, бензол) имеют моноэкспоненциальный, а в протонодонорных (этанол, 1-пропанол) биэкспоненциальный вид. Такие особенности объясняются существованием в спиртах равновесия между исходным комплексом bis(BODIPY) и устойчивым сольватом $\text{bis(BODIPY)(Solv)}_2$, которое существенно смещено в сторону супрамолекулярного продукта с низким значением времени жизни флуоресценции.

Отмеченные особенности флуоресцентного поведения bis(BODIPY) обуславливают их перспективность в качестве сенсоров вязкость и протонодонорных свойств среды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90115. Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100 К.

ПРОТОНИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ BOR-КИСЛОРОД

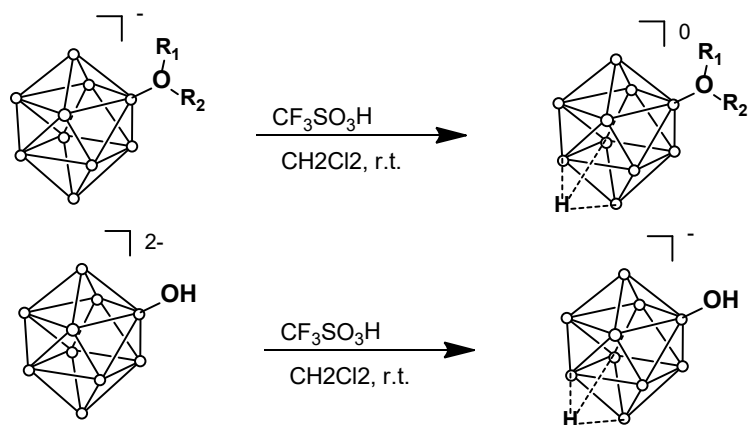
Клюкин И.Н.¹, Жданов А.П.¹, Новиков А.С.²

¹Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетская набережная, 7-9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

klukinil@gmail.com

В данной работе нами были изучены протонированные аналоги производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород. Получение данных комплексов осуществляли на основе взаимодействия оксониевых и гидроксипроизводных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9OR_1R_2]^-$ ($R_1=C_2H_4$, $R_2=C_2H_4$, C_2H_4O), $[B_{10}H_9OH]^{2-}$ с трифторметансульфоновой кислотой CF_3SO_3H в среде дихлорметана CH_2Cl_2 . Контроль за ходом процесса осуществляли на основе данных ^{11}B , 1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии.



Для полученных целевых веществ было выполнено квантово-химическое моделирование для установления основных структурных особенностей. Оптимизация геометрии моно-карбонильных производных проводилась на уровне теории $\omega B97X-D3/6-31++G(d,p)$ с использованием программного пакета ORCA 4.2.1. Квантово-топологический анализ распределения электронной плотности проводился с помощью программного комплекса Multiwfn (версия 3.7).

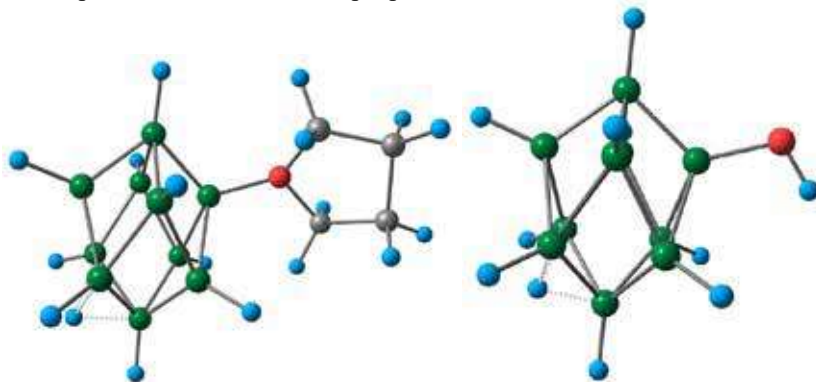


Рисунок 1. Оптимизированные геометрии $[B_{10}H_{10}OC_4H_8]^0$ и $[B_{10}H_{10}OH]^-$.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 20-73-00326.

ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ФОСФОРА (V) С ОСНОВАНИЯМИ

Коломейчук Ф.М.^{1,2}, Сафонова Е.А.², Половкова М.А.², Мартынов А.Г.², Шокуров А.В.²,
Ефимов Н.Н.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

1 Лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов ИОНХ РАН

2 ИФХЭ РАН, Москва, Россия

kolomeychuk@gmail.com

Фталоцианины и их производные известны как очень устойчивые молекулы, макроцикл которых не разрушается при нагревании до высоких температур, облучении светом, воздействии кислот, оснований, восстанавливающих и окисляющих реагентов [1]. По этой причине функционализацию фталоцианинов проводят на стадии синтеза их предшественников – фталонитрилов [2].

Целью данного исследования являлся синтез серии фталоцианинатов фосфора(V) (PcP^+) (незамещённый, α - и β -окта-бутокси-замещённые производные) и исследование возможности их пост-синтетической модификации. Было установлено, что взаимодействие синтезированных фталоцианинов фосфора с основаниями протекает по разному механизму в зависимости от природы используемого основания. Так, электронные спектры поглощения (ЭСП) продуктов реакции во всех случаях были сдвинуты батохромно относительно спектра исходного PcP^+ , при этом добавление Et_3N приводило к появлению двух полос поглощения в ЭСП в области ближнего ИК (876 и 1035 нм), в то время как в ЭСП продукта реакции с KOH наблюдалась только одна полоса (865 нм) (Рис. 1).

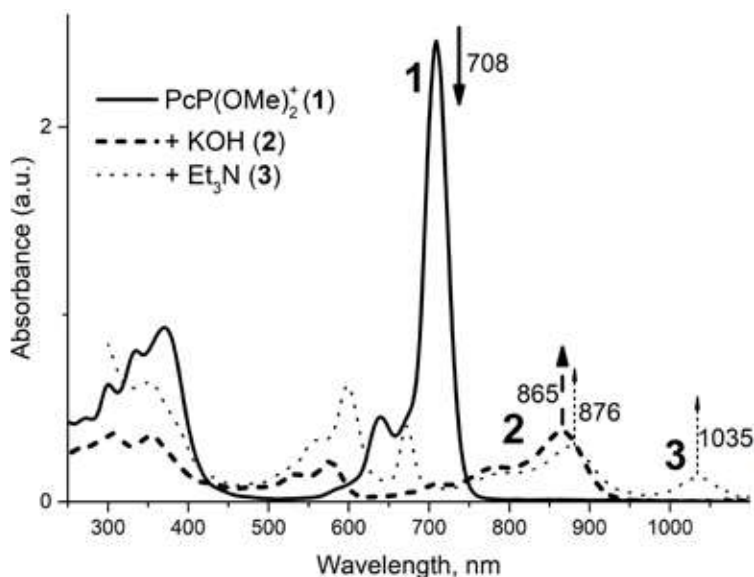


Рис. 1. ЭСП растворов $PcP(OMe)_2^+$ в $CHCl_3$ (1) исходный р-р (2) при добавлении KOH (3) при добавлении Et_3N .

Интересно, что в обоих случаях процессы оказались обратимыми, добавление трифторуксусной кислоты приводило к восстановлению спектра поглощения исходного фталоцианината фосфора(V).

С целью доказательства строения полученных продуктов реакции нами были привлечены методы ЭПР и ЯМР-спектроскопии, а также циклическая вольтамперометрия и спектроскопия электрохимии. Так, данные спектроскопии и ЭПР свидетельствуют о том, что реакция PPc^+ с алифатическими аминами приводит к его одноэлектронному восстановлению с образованием устойчивых радикалов $PcP^{\bullet}$.

В случае же реакции со щелочью или метилатом лития происходит нуклеофильное ароматическое присоединения по α -пиррольному атому углерода макроцикла с образованием аддукта $Pc(Nu)P$, активированное катионом фосфора в центре макроцикла (Рис. 2). Образование аддуктов было подтверждено ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией (HR ESI).

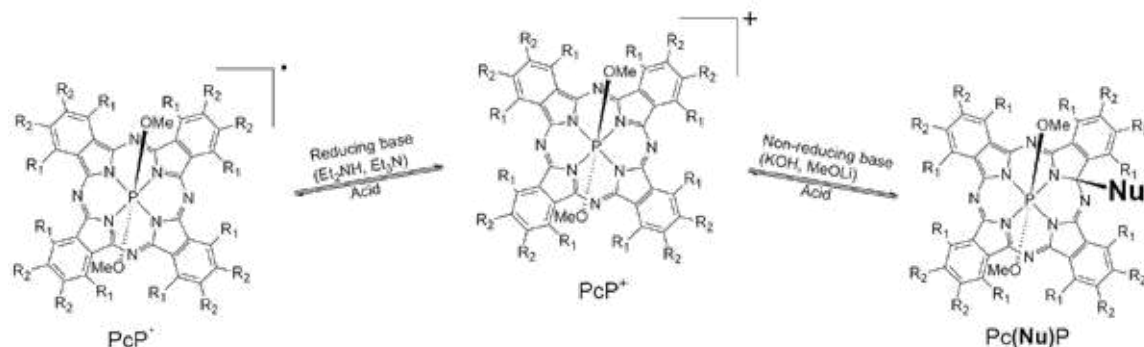


Рис. 2. Реакционная способность PcP^+ при взаимодействии с основаниями.

Смоделированные с помощью квантово-химических методов спектры поглощения и ЯМР молекул аддуктов $Pc(Nu)P$ и радикала $PcP^•$ хорошо совпадают с экспериментально полученными данными, что является дополнительным подтверждением нашей гипотезы.

Таким образом, в данном исследовании была впервые установлена двойственная природа взаимодействия фталоцианинов фосфора(V) с основаниями: в зависимости от их природы продуктом реакции является либо устойчивый радикал, либо аддукт комплекса с нуклеофилом. Природа заместителя во фталоцианине не оказывает существенного влияния на ход изученных реакций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-33-70145).

[1] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever. *Phthalocyanines: Properties and applications*, VCH, Weinheim. 1989.

[2] N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, E. A. Luk'yanets, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, 9, 5123–5134.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОСТПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Коробейников Н.А.^{1,2}

¹ИХХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

27041998rus@gmail.com

Галогенидные и полигалогенидные комплексы постпереходных элементов привлекают внимание ученых как структурным разнообразием, так и прикладными возможностями. Не так давно галогениды Bi(III) и полигалогенидные комплексы Te(IV) испытаны в качестве фотоактивных материалов[1.2]quinoline, isoquinoline.

В данной работе представлены последние достижения в области полигалогенидных соединений постпереходных элементов. Взаимодействие комплексных частиц $[MX_6]^n$ в среде галогеноводородной кислоты с галогеном и азотсодержащим органическим катионом приводило к получению полигалогенидных соединений различного состава (Рис. 1). Структурные особенности полученных соединений были установлены методом РСА. Фазовая чистота подтверждалась методом РФА, термическая стабильность изучалась методом ТГА. Для всех комплексов были получены спектры комбинационного рассеяния. Помимо всего прочего, для серии полииодидов Bi(III) была рассчитана ширина запрещенной зоны – ключевой физический параметр полупроводника. Было показано, что наличие в структуре молекул I_2 существенно уменьшает значение ШЗЗ по сравнению с иодовисмутатами. Для полииодидов Bi(III) методами теории функционала плотности рассчитана энергия нековалентных взаимодействий $I \cdots I$. По результатам экспериментальной работы опубликовано три статьи[3–5].

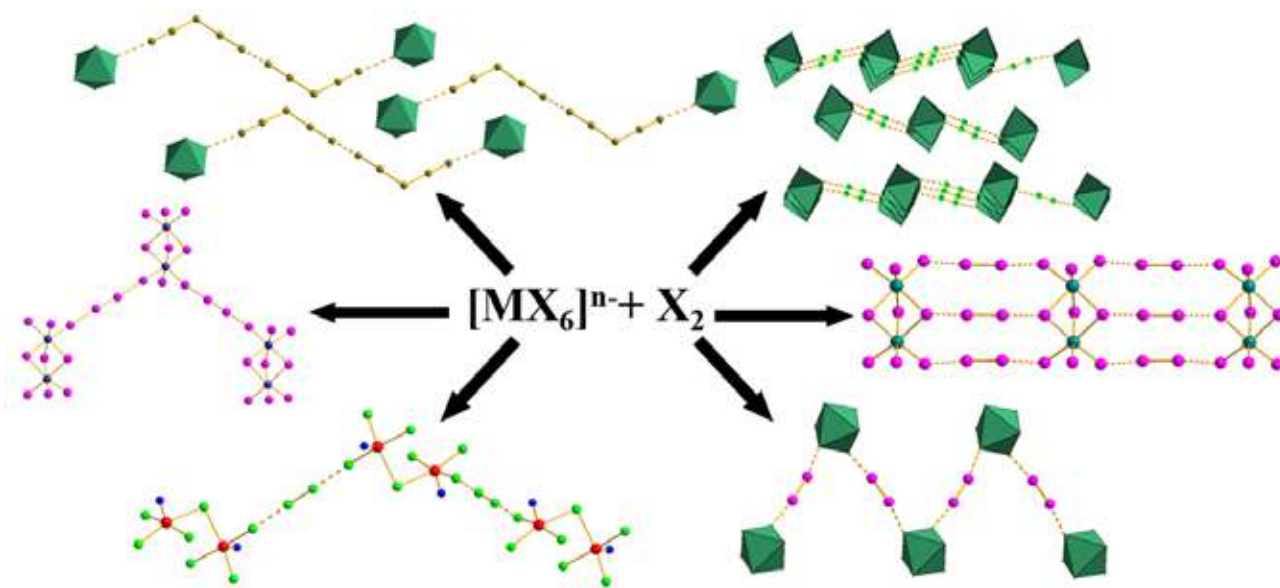


Рис. 1. Примеры анионных структур полигалогенидов постпереходных элементов.

В продолжение экспериментов было решено изучить возможность формирования полигалогенидных соединений Sn(IV), представленных не столь широко: в литературе было описано всего два полибромиды. В результате экспериментов получена серия полигалогенидов Sn(IV), в том числе полихлориды Sn(IV) – соединения, содержащие мостиковые фрагменты Cl_2 . Дальнейшие эксперименты привели к получению полихлоридов ряда других элементов: Pb(IV), Bi(III), Se(IV).

1. Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A., Frolova L.A., Derzhavskaya T., Abramov P.A., Anokhin D. V., Korolkov I. V., Luchkin S.Y., Dremova N.N., Stevenson K.J., Sokolov M.N., Fedin V.P., Troshin P.A. // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry. 2019. N 11. P. 5957–5966.
2. Novikov A. V., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Bardin A.A., Samsonenko D.G., Shilov G. V., Sokolov M.N., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Fedin V.P., Troshin P.A. // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry. 2020. N 42. P. 21988–21992.
3. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. // Inorganica Chim. Acta. Elsevier. 2020. N June. P. 119932.
4. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S., Shayapov V.R., Korolkov I. V., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. // J. Clust. Sci. Springer US. 2020. P. 1–5.
5. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Novikov A.S., Plyusnin P.E., Kolesov B.A., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. // Inorg. Chem. 2020. N 23. P. 17320–17325.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ПИРОСЛИЗЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Кошенкова К.А.,¹ Луценко И.А.,² Кискин М.А.,² Беккер О.Б.,³ Еременко И.Л.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

*e-mail: ksenia-18.11.99@mail.ru

В последнее время активно ведутся работы по исследованию биологической активности координационных соединений металлов в отношении различных патогенов – грибковых и бактериальных инфекций, малярии, туберкулеза, а также раковых клеток. Проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний и все пути создания эффективных средств борьбы с *Mycobacterium tuberculosis* (МБТ, палочка Коха) блокируются благодаря его фенотипической гетерогенности, повышенной адаптивной способности, а также наличием системы генов природной лекарственной устойчивости, что обеспечивает патогену аномально высокую выживаемость в неблагоприятных условиях. Рак, так же как и туберкулез, сохраняет ведущие позиции причин смертности во всем мире. Это заболевание характеризуется неконтролируемым делением клеток, которые способны к проникновению в прилежащие ткани и метастазированию в отдаленные органы. Открытие высокоэффективного цисплатина стимулировало исследования комплексов металлов на предмет их потенциального использования в лечении рака. Однако токсичность и приобретенная лекарственная устойчивость препятствует широкому применению платиносодержащих металлопрепаратов. Поэтому очевидно, что вектором развития медицинских и биохимических исследований является разработка более специфичных и менее токсичных металлосодержащих агентов.

В качестве объекта исследования в данной работе была выбрана 2-фуранкарбоновая кислота (пироглизиновая, HFur) и полученные на ее основе комплексы меди(II) с N-донорными лигандами (пиридин (py), 2,2'- и 4,4' бипиридин (bpy), 1,10-фенантролин (phen), 4-фенилпиридин (phpy), 3-аминопиридин (NH₂py)). Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения комплексов Cu(II) и определение биологической активности *in vitro* в отношении штаммов микобактерий – непатогенного *Mycobacterium Smegmatis*, патогенного МБТ и SCOV3 (клетки рака яичника).

Был получен ряд моно- и биядерных комплексов состава [Cu₂(Fur)₄(L)_x] (L = H₂O (1), CH₃CN (2); x = 1, 2); [Cu(Fur)₂L(H₂O)] и [Cu₂(Fur)₄L₂] (L = py (3), bpy (4), phen (5), phpy (6), NH₂-py (7)). Все соединения выделены в виде монокристаллов и определена их структура методом РСА. Для комплексов меди(II) с пиридином установлено, что они формируются из одной реакционной смеси последовательно, сначала биядерный (3_б), после моноядерный (3_м) (образование второго продукта реакции происходит за счет роста концентрации пиридина относительно ионов меди(II) по мере выпадения биядерного комплекса в осадок) (рис. 1а, б).

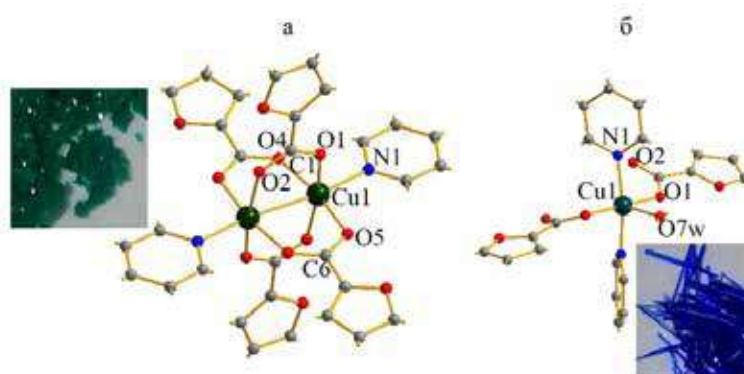


Рис. 1. Молекулярное строение би- (3_б, а) и моноядерного (3_м, б) комплексов меди(II)

Анализ полученных структурных данных и результатов биологической активности *in vitro* против *Mycobacterium Smegmatis* для 10 комплексов показал определенную корреляцию между наличием разнообразных ко-лигандов в составе комплексов и проявлением биоактивности. Так лиганд phen в [Cu(fur)₂(1,10-phen)] обуславливает **высокую биоактивность** (минимальная ингибирующая концентрация (МИК) составила 2 мкг/диск), что в несколько раз превышает активность рифампицина (МИК = 10 мкг/диск) и изониазида (МИК = 100 мкг/диск) – препараты первого ряда лечения туберкулеза. Напротив, пиридин в [Cu(fur)₂(py)₂(H₂O)] практически полностью инактивирует биологическую активность комплекса (МИК = 153 мкг/диск). Для комплексов 1 [Cu₂(Fur)₄(CH₃CN)₂] и 2 [Cu(fur)₂phen] была измерена противораковая активность на клетках рака яичников. Результаты экспериментов показали, что IC₅₀ для 1 составила >100 μмоль, тогда как для 2 – 3.3 μмоль, что в два раза эффективнее чем цисплатин (6.2 μмоль). Таким образом, полученный комплекс 2 является кандидатом для расширенных биологических испытаний.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ BODIPY

Ксенофонтова К.В.¹, Кернер А.А.¹, Молчанов Е.Е.¹, Меркушев Д.А.¹, Румянцев Е.В.^{1,2}, Марфин Ю.С.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

kvk@isuct.ru

Одной из актуальных областей современной химии является разработка флуоресцентных маркеров для биомолекул. Соединения биологического происхождения, маркированные флуоресцентными молекулами, находят свое применение в исследовании различных биологических процессов, для обнаружения раковых клеток, в качестве агентов для фотодинамической терапии и др.

В последнее время наблюдается огромный интерес исследователей к химии флуоресцентных красителей на основе борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY). BODIPY-флуорофоры обладают рядом уникальных свойств: узкими полосами поглощения и флуоресценции, большими значениями квантовых выходов флуоресценции, высокой стабильностью, а также относительной легкостью химической модификации.

В этой связи целью данной работы является получение, исследование физико-химических свойств и применение для *in vitro* маркировки бычьего сывороточного альбумина (БСА) флуоресцентного маркера на основе BODIPY, содержащего в своем составе реакционноспособный по отношению к аминокетонам белка сукцинимидный остаток.

Синтез сукцинимидного эфира 4-(4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-бензойной кислоты (NHS-Ph-BODIPY) (рис. 1) осуществлялся путем химической модификации 4-(4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-бензойной кислоты (COOH-Ph-BODIPY) N-гидроксисукцинимидом (NHS) в присутствии активатора карбоксильной группы N,N'-дициклогексилкарбодиимида (DCC) [1]. Реакция проводилась при постоянном перемешивании в темноте в инертной атмосфере азота при комнатной температуре в течение 3 ч. Синтезированный краситель был охарактеризован методами масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

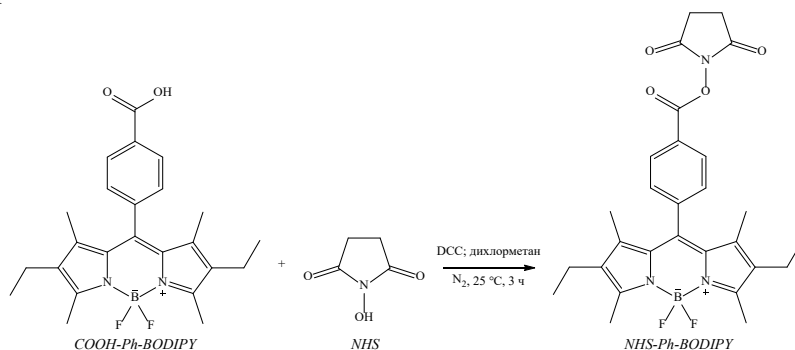


Рис 1. Схема синтеза NHS-Ph-BODIPY [1]

Для NHS-Ph-BODIPY были получены спектры поглощения и флуоресценции в различных по своей природе растворителях: гексане, толуоле, хлороформе, дихлорметане, этилацетате, ацетоне, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, пропанол, этаноле. Кроме того, были рассчитаны основные фотофизические характеристики NHS-Ph-BODIPY в исследуемом ряду растворителей: относительный квантовый выход флуоресценции, молярный коэффициент поглощения, относительное время жизни возбужденного состояния, константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации.

Далее было проведено исследование взаимодействия NHS-Ph-BODIPY с БСА *in vitro* методом изомолярных серий. Было показано, что увеличение концентрации БСА ведет к существенному (до 7,5 раз) разгоранию флуоресценции NHS-Ph-BODIPY. Вид кривых Штерна – Фольмера позволил судить о протекании процесса разгорания флуоресценции смешанной природы как по динамическому, так и по статическому механизму. Кроме того, была рассчитана константа связывания флуорофора и белка, величина которой ($1,23 \cdot 10^6$) свидетельствует о высокой прочности образующегося комплекса.

Таким образом, полученный в рамках настоящей работы реакционноспособный краситель на основе BODIPY является перспективным флуоресцентным маркером для целей детектирования, отслеживания и визуализации белковых молекул *in vivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант № 19-73-10107).

[1] Brellier M. Convenient synthesis of water-soluble nitrilotriacetic acid (NTA) BODIPY dyes // Tetrahedron Lett. 2010. Vol. 51. P. 1269 – 1272.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИС(ДИПИРРОМЕТАТА) ЦИНКА(II) И ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Луканов М.М.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.¹, Бичан Н.Г.¹, Антина Е.В.¹

¹Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
lukanov-9b@yandex.ru

Тетрапиррольные соединения получили широкое распространение как в природе, так и в синтетической химии. Сложно переоценить важность данного класса соединений, они выполняют функции фотоморфогенеза, принимают активное участие в метаболических процессах, являются прекрасными транспортными системами и многое другое. Особое внимание привлекают металлокомплексы бис(дипиррометенов), которые обладают уникальными хромофорными и люминесцентными характеристиками. Бис(дипиррометенаты) цинка(II) (рис. 1) – группа люминофоров с чёткими, узкими, интенсивными полосами в спектрах поглощения и испускания и высокой селективностью флуоресцентных характеристик к структурной модификации и свойствам среды, что делает возможным тонкую настройку их спектральных свойств.

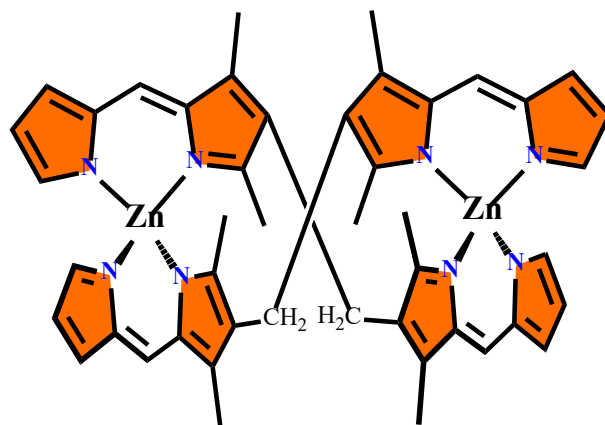


Рис. 1. Структура бис(дипиррометената) цинка(II)

Бис(дипиррометенаты) цинка(II) за счёт мощных π -электронодонорных (D) свойств являются удобной платформой по созданию супрамолекулярных комплексов с акцепторными лигандами (A) различной природы. Особый интерес среди акцепторных лигандов представляют фуллерены, химия которых давно перестала носить чисто фундаментальный характер, а их применение не ограничивается задачами химии ковалентных соединений по типу D-A, но все больше распространяется на супрамолекулярные системы.

В данной работе представлены результаты по получению и исследованию фотоактивных супрамолекулярных структур бис(дипиррометената) цинка(II) с фуллереном C₆₀. Методом изомольярных серий изучалась стереохимия образующихся в растворе супрамолекулярных структур. Спектральный отклик был основан на эффекте тушения флуоресценции бис(дипиррометената) цинка(II) при увеличении концентрации C₆₀. Установлено, что в толуоле образуются структуры с молярным соотношением бис(дипиррометенат) цинка(II)/фуллерен C₆₀, равным 1:4. Важным этапом в понимании структуры и свойств данных супрамолекулярных систем стало получение кристаллосольватов, которые исследовались с привлечением различных физико-химических методов (DOSY, спектроскопия в видимой, УФ- и ИК- областях, электрохимические исследования, времяразрешённая спектроскопия) [1].

Полученные электрохимические характеристики (плотность фототока, коэффициент преобразования фотоэнергии в ток IPCE^{365nm}) составили 283.59 мкА·см⁻² и 68.34 % соответственно. На основании квантово-химических расчётов была подтверждена структура образующихся супрамолекулярных систем и установлено, что тушение флуоресценции вызвано фотоиндуцированным переносом энергии с молекулы донора – бис(дипиррометената) цинка(II) на молекулы акцептора – C₆₀.

Таким образом, показано, что полученные супрамолекулярные системы являются потенциальными фотоактивными компонентами, способными к фотоиндуцированному переносу энергии, что делает перспективным их использование в качестве платформ для фотовольтаических устройств.

[1] Alexander A. Ksenofontov, Mikhail M. Lukanov, Nataliya G. Bichan, Ilya A. Khodov, Nadezhda O. Kudryakova, Ksenia V. Ksenofontova, Elena V. Antina, Non-covalent supramolecular systems with photoinduced electron transfer based on zinc bis(dipyrromethenate)s and C₆₀, Dyes and Pigments, V. 185, 2021, 108918

КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИЕ АННЕЛИРОВАННЫЙ ДИТИЕТНЫЙ ЦИКЛ

Мартьянов К.А., Куропатов В.А., Черкасов В.К.

Лаборатория металлокомплексов с редокс-активными лигандами

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

konmart@iomc.ras.ru

Пространственно-затрудненный *o*-хинон, аннелированный дитиетным циклом - бифункциональный редокс-активный лиганд, сочетающий в своей структуре диоксоленовый и дитиоленовый координационные центры. [1] Установлено, что в зависимости от металлофрагмента могут образовываться как дитиолатные [2], так и *o*-семихиноновые комплексы.

На основе бифункционального лиганда получены катехолатные комплексы сурьмы (1), никеля (2) и ванадия (3). Основной метод синтеза металлокомплексов - реакции окислительного присоединения. В качестве восстановителей использовались трифенилсурьма, (2,2'-bpy)Ni(CO)₂ и ванадоцен, соответственно.

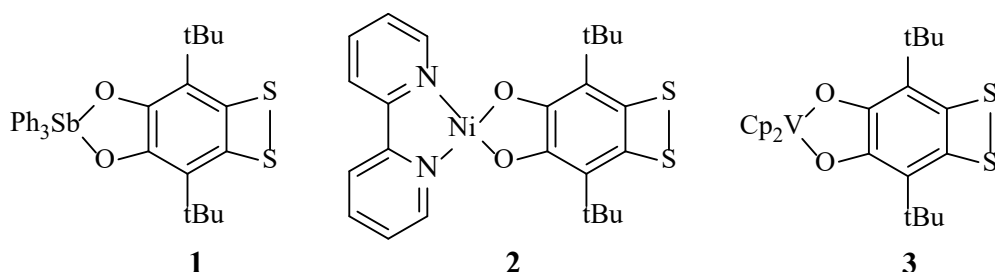


Схема 1. Катехолатные металлокомплексы 1-3 на основе бифункционального лиганда

Согласно данным РСА, полученным для комплексов 1 и 2, бифункциональные лиганды в составе комплекса имеют плоскую структуру, при этом дитиетные циклы координированных лигандов не претерпевают серьезных изменений геометрических параметров после присоединения металлофрагмента на диоксоленовый сайт. Значения длин связей [-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-] в цикле выровнены, а длины связей С-О лежат в интервале 1.35-1.36 Å, что характерно для соответствующих катехолатных комплексов.

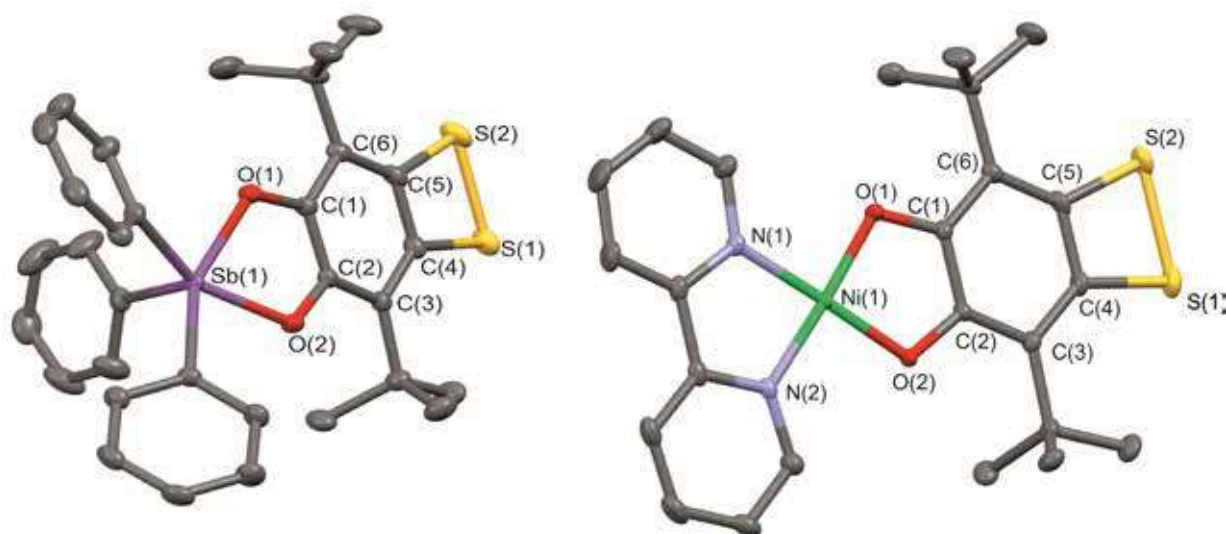


Рисунок 1. Кристаллическая структура катехолатных комплексов 1 (слева) и 2 (справа)

Изотропный спектр ЭПР комплекса 3 в растворе ТГФ имеет характерное для d¹-комплексов ванадия расщепление неспаренного электрона на ядрах изотопа ⁵¹V (содержание 99.9% в природной смеси изотопов, спин ядра 7/2).

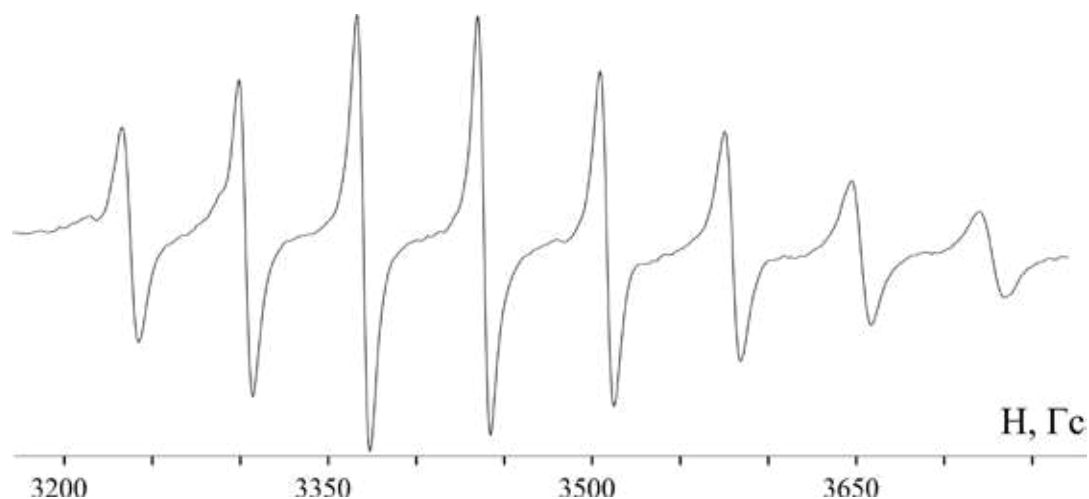


Рисунок 2. Изотропный спектр ЭПР комплекса **3** в ТГФ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-00264)

- [1] V.A. Kuropatov, G.A. Abakumov, G.K. Fukin, S.V. Klementieva, V.K. Cherkasov. Sterically Hindered o-Quinone Annulated with Dithiete: A Molecule Comprising Diolate and Dithiolate Coordination Sites // Chem. Eur. J., 2012, V. 18, P. 13821
- [2] K.A. Martyanov, G.A. Abakumov, E.V. Baranov, V.V. Khrizanforova, M.N. Khrizanforov, K.V. Kholin, Y.H. Budnikova, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. Pd^{II}(P-P)Derivatives of o-Quinone Annulated with Dithiete Cycle: Electrochemical Properties and Coordination Regioisomerism // Eur. J. Inorg. Chem., 2020, V. 2020, P. 4350

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II) И Ni(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

**Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Корлюков А.А.², Вологжанина А.В.², Головешкин А.С.²,
Ефимов Н.Н.³, Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.^{1,2}**

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

³Лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

matyukhinaanya@gmail.com

Интенсивный интерес к дизайну и синтезу координационных соединений оправдывается не только интригующим разнообразием структур, но и потенциальным их применением в катализе, адсорбции газов, оптике и в области получения люминесцентных и магнитных материалов [1-5]. Последнее является основной движущей силой в развитии области дизайна и синтеза комплексов переходных парамагнитных металлов, так как современные информационные носители требуют значительного увеличения плотности хранения данных по сравнению с традиционными, а ионные и молекулярные магнетики способны сохранять намагниченность в течение некоторого времени при низких температурах. Молекулярные магниты представляют собой твердотельные высокоспиновые высокоанизотропные системы, поэтому они крайне привлекательны для изучения квантовых эффектов, возникающих за счет манипулирования спиновыми степенями свободы движущихся электронов в материале.

Для переходных металлов характерно увеличение магнитной анизотропии вследствие изменения координационного окружения атома металла, что может быть достигнуто за счет использования органических лигандов различного строения. Замещенные малоновые кислоты являются чрезвычайно универсальными лигандами и благодаря многообразию способов координации позволяют получать различные по ядерности, строению или размерности комплексы.

В данной работе описаны результаты синтеза гомо- и гетерометаллических соединений кобальта(II) и никеля(II) с анионами диметилмалоновой (H_2Me_2mal), циклопропан-1,1-дикарбоновой (H_2cpdc), циклобутан-1,1-дикарбоновой (H_2cbdc), бензилмалоновой (H_2Bzmal) и аллилмалоновой кислот (H_2Am), щелочными и щелочноземельными металлами, и проведена корреляция между размерностью упаковок полученных комплексов и заместителем в кислоте, а также радиусом s-металла. Структуры с натрием упаковываются в виде 1D-полимера $[NiNa_2(cpdc)_2(H_2O)_3]_n \cdot 4nH_2O$, $[CoNa_2(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$, при использовании цезия комплекс образует слои $[CoCs_2(H_2O)_6(cpdc)_2]_n$, $[NiCs_2(H_2O)_8(cpdc)_2]_n$, $[CoCs_2(Me_2mal)_2(H_2O)_2]_n \cdot 4nH_2O$ [6-7], а если в составе находится рубидий или барий — то каркасные полимеры $[Co_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{12}]_n \cdot 6nH_2O$, $[Ni_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{14}]_n$, $[Co_4Rb_8(Me_2mal)_8(H_2O)_8]_n \cdot 5nH_2O$, $[BaCo(Am)_2(H_2O)]_n$ [6]. Также в синтезах с использованием H_2Me_2mal характерно образование 3D-ядерных «шаров», например $[K_2Co(H_2O-kO)(\mu-H_2O)(\mu_6-Me_2Mal)(\mu_5-Me_2Mal)] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_3[Ni_3(NH_4)(H_2O-kO)_{12.25}(\mu_3-OH)_{20}(\mu_4-HMe_2Mal-k^2O,O')_4(\mu_4-Me_2Mal-k^2O,O')_{20}(\mu_4-Me_2Mal)_6] \cdot 39H_2O$ [8-9], в которых наблюдаются обменные взаимодействия между парамагнитными ионами.

Помимо варьирования катиона было показано, что добавление N-донора влияет на строение комплексов, формируя либо мономеры с хелатными лигандами $[Co(Bzmal)(2,2'-bipyridyl)_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$, $[Co(cpdc)(1,10-phenanthroline)_2]$, либо полимерные цепи, связанные мостиковым лигандом $[Co_2(cpdc)_2(1,2-bis(4-pyridyl)ethane)_2(H_2O)_{2n}]$.

Для соединений $[CoCs_2(H_2O)_6(cpdc)_2]_n$, $[Co_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{12}]_n \cdot 6nH_2O$, $[BaCo(Am)_2(H_2O)]_n$, $[Co(Bzmal)(EtOH)(H_2O)]_n$, $[Co(Bzmal)(2,2'-bipyridyl)_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$, были исследованы магнитные свойства в температурном режиме 2-300 К в постоянном поле и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам частотных зависимостей магнитной восприимчивости было показано, что данные комплексы являются представителями молекулярных магнитов. [6, 10].

[1] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian // Chem. Rev. 2012. V. 112, P. 1126.

[2] H. Deng, S.G. Shore // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113, P. 8538.

[3] B. Zhao, P.X. Cheng, Y. Chen et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3012.

[4] G. Blasse // Mater. Chem. Phys. 1992. V. 31. P. 3.

[5] S. Roy, A. Chakraborty, T.K. Maji // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273. P. 139.

[6] A.K. Matyukhina, E.N. Zorina-Tikhonova, N.N. Efimov et al. // 7th Razuvaev Lectures, Abstract Reports. 2019. P. 122.

[7] E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matyukhina, G.G. Aleksandrov et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. No. 2. P. 179.

[8] E.N. Zorina, N.V. Zauzolkova, A.A. Sidorov et al. // Inorganica Chimica Acta. 2013. V. 396. P. 108.

[9] A.V. Vologzhanina, E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matyukhina et al. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2017. V. 43, No. 12. P. 801.

[10] E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matyukhina, I.V. Skabitskiy et al. // Crystals. V. 10. No. 12. P. 1130.

АРЕН-РУТЕНИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИМИ ОКСИМАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Матвеевская В.В.^{1,2}, Потапов А.С.², Петтинари Р.³

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

² ИХХ СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Университет Камерино, Камерино, Италия

matveevskayavv@mail.ru

Химия арен-рутениевых комплексов активно развивалась в последние годы в виду их значительной каталитической и биологической активности. Комплексы такого типа демонстрируют высокую противовирусную, антибактериальную и противоопухолевую активность.[1] Координационные соединения рутения также привлекают внимание в качестве катализаторов различных органических превращений, в частности арен-рутениевые комплексы проявляют значительную каталитическую активность в реакциях гидрирования переносом.[2]

Функциональные свойства арен-рутениевых координационных соединений в значительной степени зависят от природы лигандов, входящих в состав комплекса. Ранее нами был получен ряд тетрациклических оксимов – структурных аналогов 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она.[3] Такие соединения обладают значительной биологической активностью и могут выступать в качестве лигандов для создания координационных соединений рутения на их основе. Данная работа посвящена синтезу новых арен-рутениевых комплексов с тетрациклическими оксимами и исследованию их функциональных свойств.

Ряд новых координационных соединений рутения (II) с различными ареновыми лигандами – бензолом и гексаметилбензолом, был получен взаимодействием арен-рутениевых димеров с соответствующими оксимами (Схема 1).

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для комплексов **1-6** была исследована цитотоксичность в отношении клеточных линий аденокарциномы молочной железы человека MCF-7 и MCF-7CR (цисплатин-резистентная), а также в отношении нормальных эпителиальных клеток груди MCF-10. Комплексы продемонстрировали умеренный цитотоксический эффект, наибольшей активностью обладает комплекс **3**.

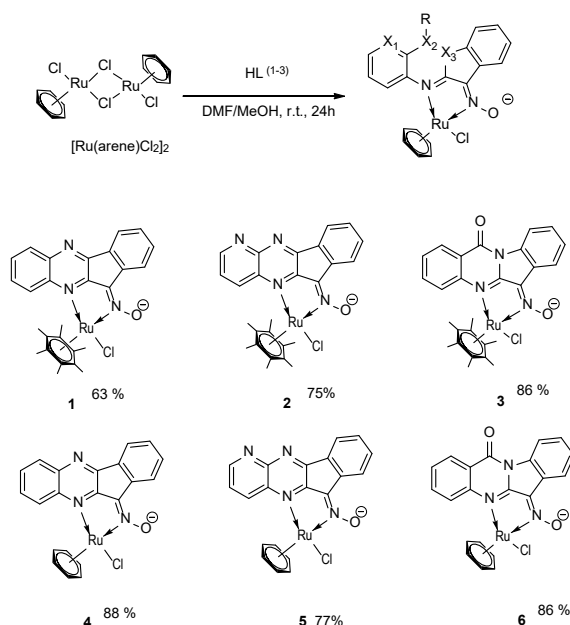


Схема 1. Синтез арен-рутениевых комплексов с тетрациклическими оксимами, используемыми в данной работе

[1] Singh, A.K.; Pandey, D.S.; Xu, Q.; Braunstein, P. Recent advances in supramolecular and biological aspects of arene ruthenium (II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 270–271, 31–56

[2] P. Kumar; R.K. Gupta, D.S. Pandey, Half-sandwich arene ruthenium complexes: Synthetic strategies and relevance in catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 707–733.

[3] Schepetkin, I.A.; Khlebnikov, A.I.; Potapov, A.S.; Kovrizhina, A.R.; Matveevskaya, V.V.; Belyanin, M.L.; Atochin, et al. Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one derivatives and tryptanthrin-6-oxime as c-Jun N-terminal kinase inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* 2019, 161, 179–191.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**Медведев А.Г.¹, Гришанов Д.А.¹, Шарипов М.Ю.¹, Михайлов А.А.¹, Чураков А.В.¹,
Трипольская Т.А.¹, Лев О.², Приходченко П.В.¹**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль

medvedev.chem@gmail.com

Координационные пероксосоединения представляют большой научный и практический интерес, который обусловлен их высокой реакционной способностью и широким спектром биологической активности. Несмотря на актуальность этой области координационной химии, выражающуюся в ежегодном росте числа научных публикаций по данной тематике, ряд направлений в химии пероксокомплексов остается недостаточно исследованным. В частности, относительно мало изучены координационные соединения р-элементов с пероксидсодержащими лигандами. В связи с этим получение и характеристика новых координационных соединений р-элементов с пероксидсодержащими лигандами является актуальной задачей. На сегодняшний день известны только два структурно охарактеризованных гидропероксокомплекса р-элементов (В и Sn) с локализованными протонами в гидропероксогруппе – пероксоборат и гидропероксостаннат- среди более 130 пероксокомплексов р-элементов.

Относительно недавно нами были получены и впервые структурно охарактеризованы трифенилсилил гидропероксид и его изоструктурный комплекс германия [1] были впервые структурно охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Гидропероксолиганды соседних молекул в кристаллической структуре участвуют в образовании двух межмолекулярных водородных связей как донор и акцептор протона (Рис. 1).

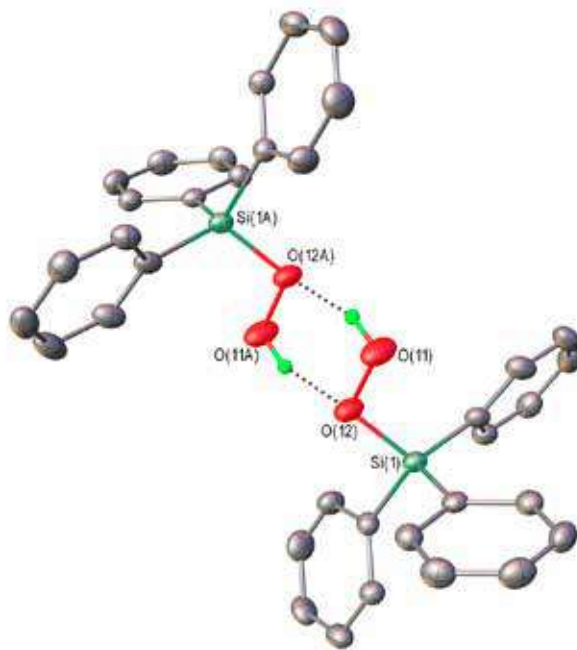


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры в Ph_3SiOOH

Впервые получен и структурно охарактеризован гидропероксид свинца Ph_3PbOOH - первый пример 1D координационного полимера.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10208).

[1] Medvedev A.G., Grishanov D.A., Churakov A.V., Mikhaylov A.A., Lev O., Prihodchenko P.V. Hydroperoxo double hydrogen bonding: stabilization of hydroperoxo complexes exemplified by triphenylsilicon and triphenylgermanium hydroperoxides// CrystEngComm 2020. V. 22. P. 1922–1928.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $\{Zn_2Ca\}$ И $\{Co_2Ca\}$ С АНИОНАМИ РАЗЛИЧНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Мельников С.Н.¹, Николаевский С.А.¹, Кискин М.А.¹, Воронина Ю.К.¹, Ерёменко И.Л.¹

¹Лаборатория Химии Координационных Полиядерных Соединений ИОНХ РАН
stas_melnikov_1@mail.ru

Известно, что строение гетерометаллических комплексов Zn_2Ca сходно с комплексами Zn_2Ln [1]. Сходство соединений кальция и лантаноидов в значительной степени объясняются близостью их ионных радиусов. Единственным существенным различием в строении обсуждаемых классов комплексов является дополнительная координация анионов NO_3^- или $RCOO^-$ в случае соединений Ln^{3+} из-за различных зарядов ионов Ln^{3+} и Ca^{2+} . Координационные соединения Ca^{2+} очень часто используются в качестве моделей при синтезе и исследовании каталитических свойств соединений $Ln(III)$ [1-2] $6-Me_2C_6H_3$.

При взаимодействии нитрата кальция с пивалатами $\{M(Piv)_2\}$ ($M = Zn, Co$) и различными N-донорными лигандами привело к образованию серии новых гетерометаллических комплексов $[M_2Ca(Piv)_6(L)_2]$, где L = пиридин (Py) или 2-фенилпиридин (PhPy). При взаимодействии нитрата кальция с пивалатом цинка в присутствии пиразина (Pyr) мы получили полимерный комплекс $[Zn_2Ca(Piv)_6Pyr]_n$. Поскольку пиразин имеет сразу два гетероатома, способных к координации, он часто выполняет мостиковую функцию и приводит к образованию цепочечных полимеров.

При обработке полученных пивалатных комплексов $[Zn_2Ca(Piv)_6(Py)_2]$ и $[Zn_2Ca(Piv)_6(4-vinPy)_2]$ (кристаллы, пригодные для РСА, не были получены) различными ароматическими карбоновыми кислотами нам удалось получить и охарактеризовать продукты полного замещения пивалат-анионов. Таким образом, нами были получены соединения $[Zn_2Ca(1-naph)_6(Py)_2]$, где 1-naph = анион 1-нафтойной кислоты; $[Zn_2Ca(Fur)_6(Py)_2]$, где Fur = анион фуранкарбоновой кислоты; $[Zn_2Ca(bphc)_6(4-vinPy)_2]$, где bphc = анион бифенилкарбоновой кислоты.

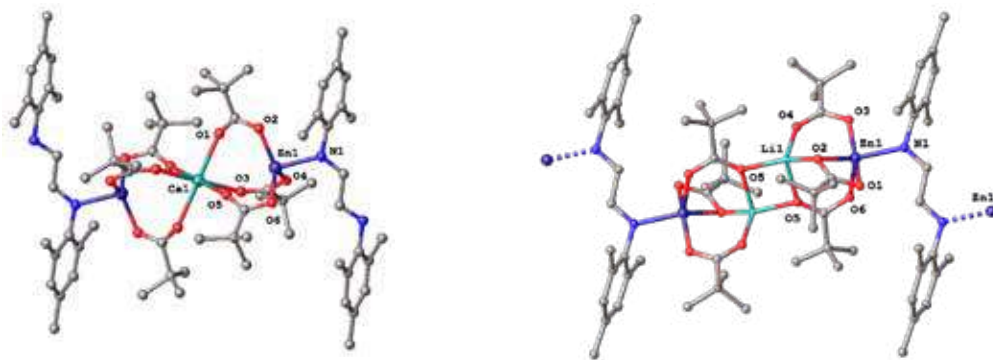


Рис. 1. Строение комплекса $[Zn_2Ca(Piv)_6(Mes-DAD)_2] \cdot C_7H_8$ (атомы водорода, разупорядоченные трет-бутильные группы и сольватная молекула толуола не показаны) – слева.
Строение комплекса $[Zn_2Li_2(Piv)_6(Mes-DAD)]_n$ (атомы водорода не показаны) – справа.

При взаимодействии пивалата кальция и цинка с N,N-димезитил-диазабутадиеном (Mes-DAD) удалось выделить гетерометаллический комплекс $[Zn_2Ca(Piv)_6(Mes-DAD)_2] \cdot C_7H_8$, в данном случае Mes-DAD координирован k^1 -образом. При замене пивалата кальция на пивалат лития нами был получен комплекс иного строения и состава. По данным рентгеноструктурного анализа с литием образуется 1D-полимер $[Zn_2Li_2(Piv)_6(Mes-DAD)]_n$, в котором соседние элементарные звенья связаны посредством координации двух атомов азота. В обоих комплексах Mes-DAD имеет транс-конфигурацию, что, скорее всего связано со стерическими затруднениями при гипотетическом цис-хелатном координировании (рис. 1).

[1] Necefoglu H., Clegg W., Scott A.J., A linear trinuclear $CaZn_2$ complex with bridging benzoate ligands // Acta Crystallogr. Sect. E. 2002. Vol. 58, № 3. P. m123–m124.

[2] Evstifeev I.S. et al., Thermostable 1D Lanthanide 4-Phenylbenzoate Polymers $[Ln(4-phbz)_3]_n$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) with Isolated Metal Chains: Synthesis, Structure, Luminescence, and Magnetic Properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 22. P. 2892–2904.

[3] Rad'kova N.Y. et al., Amido rare-earth(III) and Ca(II) complexes coordinated by tridentate amidinate ligands: synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of rac-lactide and ϵ -caprolactone // New J. Chem. 2020. Vol. 19. 7811–7822.

СИНТЕЗ ИК ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ БОРФТОРИДНЫХ АЗА-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА

Меркушев Д.А., Марфин Ю.С., Кокурина Т.В., Бобышкина Е.А.

¹Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, Иваново, Россия

merkushev@isuct.ru

Активное развитие современной медицинской химии напрямую связано как с получением новых лекарственных средств, так и с изучением путей метаболизма веществ в организме. Одним из самых популярных способов диагностики является применение флуоресцентных сенсоров, обладающих откликом на наличие или отсутствие целевых молекул, на изменение физиологических параметров среды и её реологии. Современные флуоресцентные сенсоры обладают высокой чувствительностью к измеряемым параметрам, но обладают существенным недостатком: данные соединения проявляют флуоресценцию преимущественно в видимой области, тогда как проведение исследований в живых организмах требует флуоресценцию в области терапевтического окна прозрачности (в ближней инфракрасной области).

Для решения данной проблемы было предложено использовать борфторидные комплексы дипирролилметена, которые обладают высокими фотофизическими характеристиками, фотоустойчивостью и низкой токсичностью. Для смещения спектров флуоресценции и поглощения в область терапевтического окна прозрачности атом углерода в мезо-положении был замещен на атом азота. Для дополнительного батохромного смещения были введены 4 гетероциклические заместители по периферии бордипирринового комплекса.

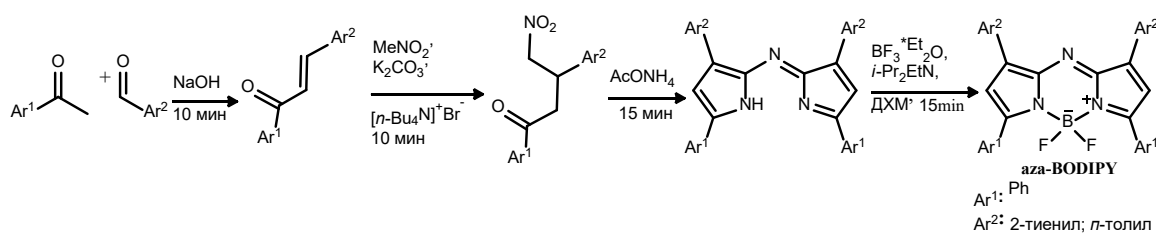


Рис. 1. Модифицированная схема синтеза борфторидных аза-замещенных комплексов дипирролилметена

Результатом работы стало получение двух новых флуоресцентных комплексов, обладающих флуоресценцией в области терапевтического окна прозрачности, а также модифицированная методика получения соединений данного класса, которая позволила путём применения механохимического подхода и использования катализаторов сократить время синтеза с 2-7 дней до 5 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант № 19-73-10107).

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ХИМИЮ РУТЕНИЯ В СОСТАВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Мухачева А.А.¹

¹ФГБУН ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
mukhacheva@niic.nsc.ru

Полиядерные оксо/гидроксокомплексы переходных металлов (полиоксометаллаты, ПОМ) проявляют каталитическую (фото-, редокс- и т.д.) активность, противоопухолевую и противовирусную активность. Интерес к гибридным комплексам полиоксометаллатов с координированными благородными металлами в первую очередь обусловлен каталитическими приложениями.

Ru-содержащие ПОМ в данной работе были получены с использованием трёх разных подходов. Первый подход основан на взаимодействии монолакунарного полиоксоаниона с положительно заряженным $\{Ru(NO)\}^{3+}$, при этом координация происходит по месту вакансии (Рис. 1). В результате образуется комплекс типа Кеггина $[PW_{11}O_{39}\{Ru(NO)\}]^{4-}$. Для полученной тетрабутиламмониевой соли была изучена реакционная способность. При фотолизе раствора в ацетонитриле лиганд замещается на молекулу растворителя с образованием комплекса $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{III}(CH_3CN)\}]^{4-}$. Нагревание последнего с азидом натрия приводит к каскаду превращений с образованием трёх комплексов $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{III}(N_3)\}]^{5-}$, $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{III}(N_4HC-CH_3)\}]^{4-}$, $[PW_{11}O_{39}\{Ru^{II}(N_2)\}]^{5-}$ в соответствии с масс спектрометрией. Комплексы проявляют Red/Ox активность, что подтверждается электрохимическими исследованиями с помощью циклической вольтамперометрии. Обратимые волны окисления Ru(II)/Ru(III) наблюдаются для всех полученных анионов.

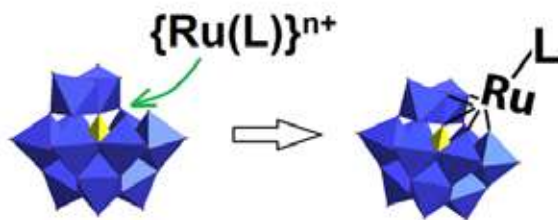


Рис. 1. Схема образования комплекса $[PW_{11}O_{39}\{Ru(L)\}]^{m-}$.

Во втором подходе образование комплексов происходит за счёт перегруппировки начального ПОМ $[XW_9O_{33}]^{9-}$ ($X=As^{III}, Sb^{III}$) в другой структурный тип — анион Доусона. Для комплекса с мышьяком образуются α_1 - и α_2 -изомеры $[As_2^V W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]^{7-}$, а также $[As_2^V W_{18}O_{62}]^{6-}$. В случае комплекса с сурьмой в реакционной смеси формируются анионы $[Sb^{III}W_{18}O_{60}]^{9-}$ и $[Sb^{III}W_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}]^{10-}$ (в качестве основных продуктов), а также $[Sb^{III}W_{15}\{Ru(NO)\}_3O_{57}]^{12-}$ (в качестве побочного). В результате кристаллизации и очистки были выделены монозамещенные продукты — $(Me_2NH_2)_7[As_2^V W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]$ и $Cs_6KNa_3[Sb^{III}W_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}]$. Данные комплексы также проявляют Red/Ox активность, при этом волна окисления Ru(II)/Ru(III) для $[As_2^V W_{17}\{Ru(NO)\}O_{61}]^{7-}$ является обратимой, а для $[Sb^{III}W_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}]^{10-}$ — необратимой.

Последний подход, использованный для получения Ru-содержащих ПОМ, связан со самосборкой многоатомных комплексов из простейших исходных строительных блоков $[(C_6H_6)RuCl_2]$ и Na_2WO_4 . Медленное упаривание реакционного раствора приводит к кристаллизации $Na_6[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$. В результате последовательного уменьшения pH раствора этой соли происходит кристаллизация ряда продуктов с различной степенью протонирования: $Na_{3.5}H_{0.5}[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$, $Na_5H[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$, $Na_3H_3[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$, $NaH_5[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]$. Причём различие в соотношении Na^+/H^+ влияет на параметры кристаллической решетки. Твёрдый продукт имеет необратимую волну окисления Ru(II)/Ru(III) и является активным при электрокаталитическом окислении метанола.



Рис. 2. Строение аниона $[\{(C_6H_6)Ru\}_2W_8O_{28}(OH)_2]^{6-}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 19-73-10027).

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

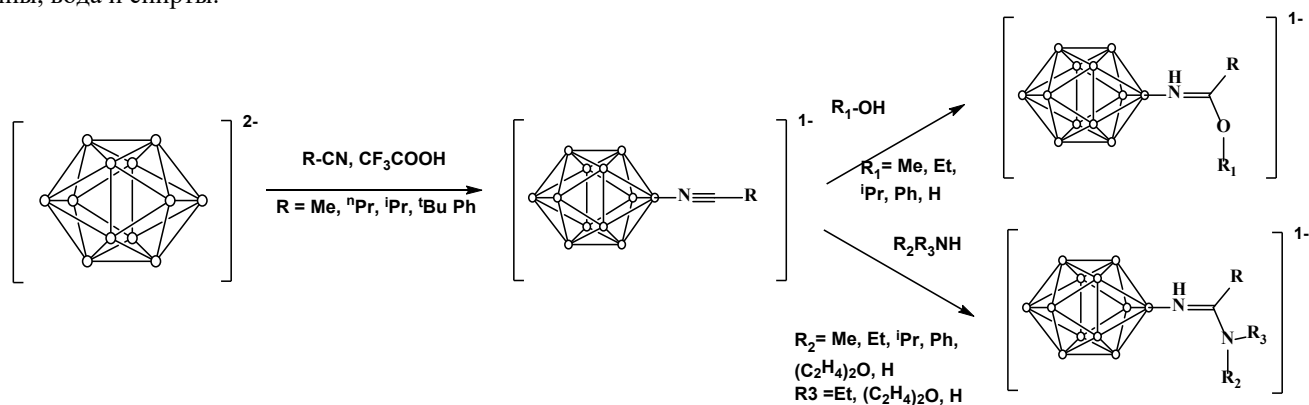
Нелюбин А.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия
nelyubin.av@yandex.ru*

Клозо-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ привлекает внимание исследователей по всему миру как прекурсор при создании бионеорганических препаратов для терапии социально значимых заболеваний. Малая биологическая активность данного аниона требует разработки эффективных методов введения транспортных групп для обеспечения селективного транспорта новых лекарственных препаратов, и повышения их эффективности.

На примере клозо-декаборатного аниона был разработан удобный метод получения бионеорганических производных путем модификации предварительно введенного нитрилевого заместителя [1-3].

На первом этапе работы была изучена реакция клозо-додекаборатного аниона с различными алифатическими и ароматическими нитрилами $R-CN$ (где $R = Me, ^nPr, ^iPr, ^tBu, Ph$). На втором этапе работы была изучена их реакционной способности в условиях процесса нуклеофильного присоединения N-, O- нуклеофилов таких как первичные, вторичные амины, вода и спирты.



Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке, грант 20-33-90119 Аспиранты

[1] Zhdanov A.P. et al. Nucleophilic addition of alcohols to the C-N multiple bonds of the nitrilium substituent in the anion $[2-B_{10}H_9(N \equiv CMe)]^-$ // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58, № 8. P. 1694–1700.

[2] Nelyubin, A.V Synthesis of 1-Naphtylnitrilium closo-Decaborate and Amino Acid Conjugates and Their Photophysical Properties. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019 Vol. 64, № 14, P. 1750–1752

[3] Nelyubin, A.V. et al. Synthesis of Substituted Derivatives of *closo*-Decaborate Anion with a Peptide Bond: The Way towards Designing Biologically Active Boron-Containing Compounds.// Russ. J. Inorg. Chem. 2019 Vol. 64, № 12 P.1499–1506

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Нестерова А.Д.¹, Якушев И.А.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

anstasiianesterova@mail.ru

Современные исследования в области химии палладия и платиновых металлов сосредоточены как на каталитических, так и на терапевтических [1] свойствах материалов, полученных на их основе, причем в случае последних особое внимание уделяется соединениям со связями металл-азот Pd(Pt)-N. В настоящей работе впервые изучено взаимодействие алифатических N-донорных лигандов, таких как 1,4-ди-трет-бутил-1,4-дизабутадиен с трехъядерным ацетатом палладия(II) $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ и с гетероядерными ацетатными комплексами состава $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\text{OOCMe})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ca}$), с целью получения новых моно- и биядерных карбоксилатных координационных соединений Pd(II). Показано, что при использовании в качестве исходного соединения и ацетата палладия(II), и гетерометаллических комплексов 1,4-ди-трет-бутил-1,4-дизабутадиен подвергается медленному гидролизу с образованием трет-бутиламина, который координируется на атоме палладия с образованием в качестве основного продукта реакции моноядерного кристаллического *транс*- $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{OOCMe})_2$ (рис. 1), для которого удалось получить две полиморфных модификации при перекристаллизации из эфира и ацетонитрила соответственно. Хотя хлоридный комплекс Pd(II) с трет-бутиламином известен [2], структура карбоксилатных аналогов этого комплекса до сих пор не была установлена (Кембриджский банк структурных данных CCDC v. 2020.3). Применение специально осушенных растворителей и уменьшение времени реакции также позволяют получить с высоким выходом монометаллический биядерный комплекс состава $\text{Pd}_2(\text{NH}_2\text{-}t\text{-butyl})_2(t\text{-butyl}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2)$, содержащий исходный 1,4-ди-трет-бутил-1,4-дизабутадиен (рис. 2), выступающим в качестве мостикового лиганда между атомами палладия.

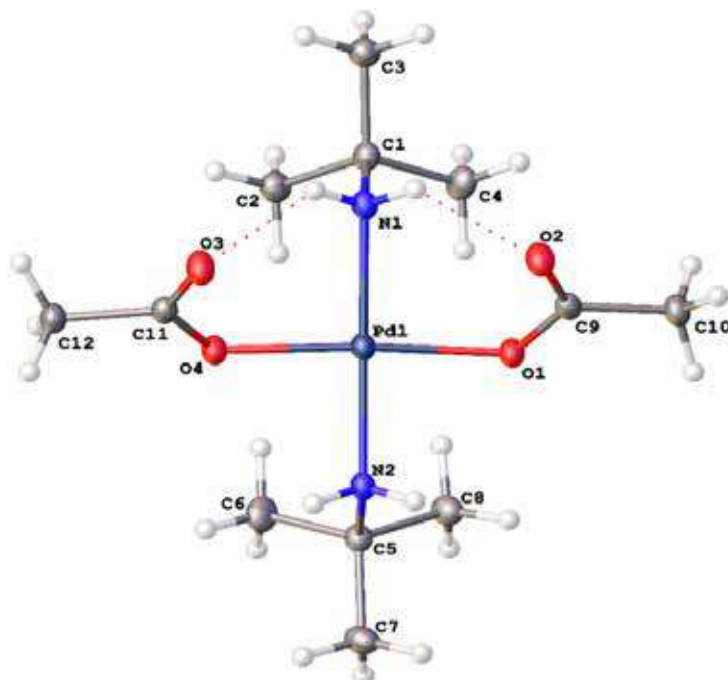


Рис. 1. Кристаллическая структура моноядерного комплекса *транс*- $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{OOCMe})_2$. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

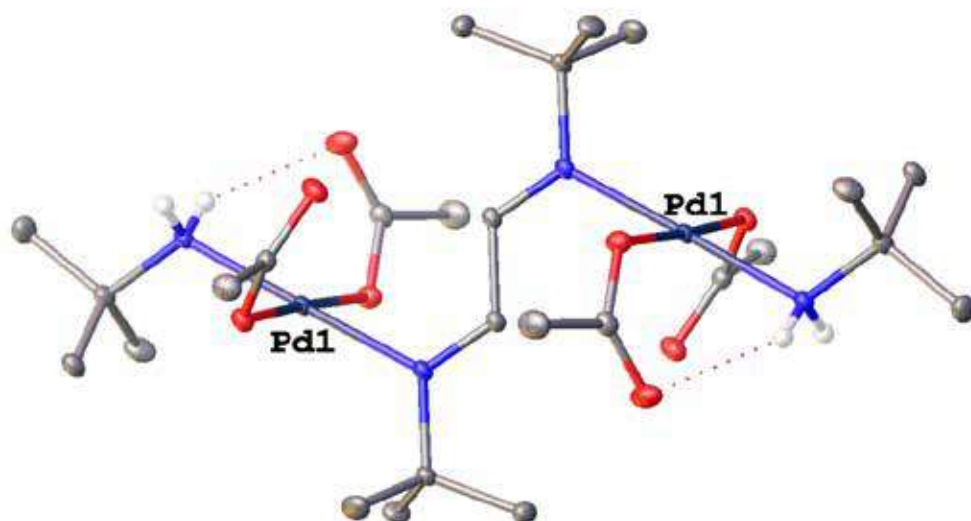


Рис. 2. Структура молекулы биядерного комплекса $Pd_2(NH_2\text{-}t\text{-butyl})_2(t\text{-butyl}_2N_2C_2H_2)$ с исходным лигандом в кристаллическом состоянии. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 35%, атомы водорода метильных групп не показаны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 18-73-10206.

- [1] Балакина А.А., Пещерова К.С., Ступина Т.С., Корнев А.Б., Якушев И.А., Столяров И.П., Терентьев А.А.. Изучение механизмов цитотоксического действия карбоксилатных комплексов палладия с гетероциклическими азотсодержащими лигандами // Российский биотерапевтический журнал. 2017. Т. 16. С. 8.
- [2] Boag, N. M., & Clapham, S. trans-Bis(tert-butylamine)dichloropalladium(II) // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2005. Т.61. № 10. С. 2172–2173.

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОР- И ВАНАДИЙ- СОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

Новожилова Е.А.¹, Малыгин А.А.¹, Рычков А.А.², Кузнецов А.Е.²

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

²РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

puhmicrocrockilldozer@gmail.com

Известно, что функциональные свойства полимерных и композиционных материалов в значительной степени зависят от химического состава и структуры их поверхности. Одним из эффективных методов для регулирования свойств полимеров и композитов является технология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания (МН) [1-3]. Ранее проведенные исследования показали, что модифицирование по методу МН пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) титан-(Ti) и фосфор-(P)-содержащими функциональными структурами приводит к увеличению стабильности сформированного на их поверхности электретного заряда [4, 5].

В настоящей работе рассмотрено влияние синтезированных на поверхности ПЭВД P- и ванадий (V)-содержащих структур и их сочетаний на электретные, энергетические и термоокислительные характеристики гибридного материала.

Получение P- и V-содержащих структур на поверхности ПЭВД (Goodfellow, 50 мкм) проводили путем обработки полимера при 60°C парами галогенида и воды, подаваемых в реактор потоком газа-носителя (азот, воздух). Двухкомпонентные поверхностные системы заданного состава и строения синтезировали, используя разную последовательность подачи реагентов к полимерной матрице (сначала PCl_3 и H_2O , затем $VOCl_3$ и H_2O для ПЭВД-P-V, $VOCl_3$ и H_2O , а затем PCl_3 и H_2O для ПЭВД-V-P). Стабильность сформированного на образцах электретного заряда оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала [6]. Температура полуспада заданного поверхностного потенциала ($V/V_0 = 0,5$) модифицированных полимеров увеличилась на 30-60°C по сравнению с исходным ПЭВД. При этом стабильность электретного заряда ПЭВД-V-P существенно выше, чем у ПЭВД-P (V, P-V). Из анализа энергетических спектров центров захвата заряда следует, что образец ПЭВД-V-P обладает наиболее высокоэнергетическими ловушками по сравнению с другими синтезированными наноконпозициями. Синергический эффект, наблюдаемый для ПЭВД-V-P, позволяет сделать вывод о влиянии не только состава, но и взаимного расположения модификаторов в двухкомпонентных поверхностных структурах.

Энергетические характеристики поверхности исходных и модифицированных композиционных материалов оценивали по величине краевого угла смачивания с последующим расчетом свободной энергии поверхности (СЭП) и ее полярной и дисперсионной составляющих. Модифицирование ПЭВД P- и V-содержащими структурами приводит к значительной гидрофилизации его поверхности, возрастанию полярной составляющей и, как следствие, увеличению полной СЭП. Композиционные материалы с двухкомпонентными системами обладают еще большей величиной гидрофильности.

Термоокислительную устойчивость модифицированного ПЭВД исследовали с помощью термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты ДТА указывают на то, что модифицирование пленок ПЭВД P- и V-содержащими структурами приводит к смещению пиков разложения полимера в область более высоких температур по сравнению с немодифицированным ПЭВД. Результаты ТГ свидетельствуют об увеличении температуры 50%-ого разложения на 40-50°C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90074/19).

[1] Иржак В.И. Структура и свойства полимерных материалов – СПб: Лань, 2019.

[2] Кольцов С.И. // Журнал прикладной химии. 1969. Т. 42. С. 1023.

[3] Малыгин А.А. Нанотехнология молекулярного наслаивания // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3-4. С. 87-100.

[4] Рычков А.А., Малыгин А.А., Трифонов С.А., Рычков Д.А. Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена высокого давления на его электретные свойства // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 463-467.

[5] Радюк Е.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А., Рычков А.А., Кузнецов А.Е. Свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных титан- и фосфороксидными структурами // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 8. С. 44-50.

[6] Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл – СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2000.

КОМБИНАТОРНЫЙ ПОДХОД ПРИ СОЗДАНИИ МОФ

Новикова В.М.,¹ Луценко И.А.,² Кискин М.А.,² Еременко И.Л.²

¹ РТУ МИРЭА, г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

novikova.victorija.2000@yandex.ru

Одним из актуальных направлений исследований координационной химии в настоящее время является химическое конструирование молекулярных каркасов с управляемой морфологией и топологией для получения материалов с желаемыми свойствами (магнитными, сорбционными, биологическими и др.). Поэтому разработка методик синтеза для получения МОФ очень перспективное и широко применимое направление.

Цель данного исследования заключалась в разработке методического подхода при синтезе двух полимерных комплексов – МОФ с Ni^{2+} анионами пиррослизевой кислоты (2-Hfur) и гетероциклическим лигандом дипиридиэтиленом (ДПЭ). В качестве реакционной среды использовались CH_3OH и MeCN . Различный порядок растворения исходных компонентов и последующее наслаивание компонентов позволили выделить близкие по составу, но принципиально разные по строению комплексы $[\text{Ni}(\text{fur})_2(\text{ДПЭ})_4]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{Ni}(\text{fur})_2(\text{ДПЭ})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). По данным РСА в обоих соединениях ион никеля находится в октаэдрическом окружении четырех атомов азота молекул ДПЭ и двух атомов кислорода фуруат-анионов в **1**, либо трех атомов азота молекул ДПЭ и трех атомов кислорода (двух fur-анионов и одной координированной молекулы воды) в **2**, в совокупности реализуя $\text{KЧ}_{\text{Ni}} = 6$. Несмотря на однотипный молекулярный состав, супрамолекулярная организация в кристалле формирует разные по геометрическим характеристикам и размерам полости (рис. 1)

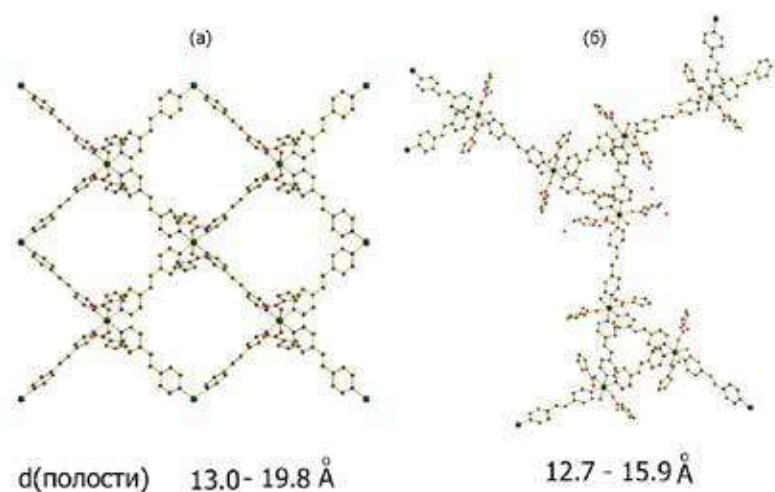


Рисунок 1 – Примеры топологий двух каркасов МОФ **1** (а) и **2** (б)

Исследование термического поведения комплексов **1** и **2**, измеренное методом синхронного термического анализа (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) показало их высокую термическую стабильность до 252 °C (**1**) / 208 °C (**2**), что с успехом может использоваться как наполнитель в матрице полимерной смолы, используемый для 3D-печати.

НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ С ДВУМЯ ТИПАМИ КООРДИНИРУЮЩИХ ГРУПП

Пашанова А.В., Зубенко А.Д.

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

1404an99@mail.ru

15- и 18-членные азамacroциклы, функционализированные структурно жестким ароматическим фрагментом и дополнительными хелатирующими группами, представляют собой класс лигандов, способных образовывать прочные комплексы с широким кругом катионов тяжелых металлов, а также с лантаноидами. Такие комплексы представляют большой интерес для медицинской диагностики и терапии благодаря термодинамической устойчивости и кинетической инертности [1].

Цель данной работы заключается в создании нового типа производных азакраун-эфиров с дополнительными координирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств. Для получения соединений с двумя различными типами хелатирующих групп 15- и 18-членные макроциклы **1** и **2** алкилировали хлорметилпиридином при кипячении в ацетонитриле в присутствии основания. Далее диамиды **3** и **4** восстанавливали комплексом борана с ТГФ (Схема 1).

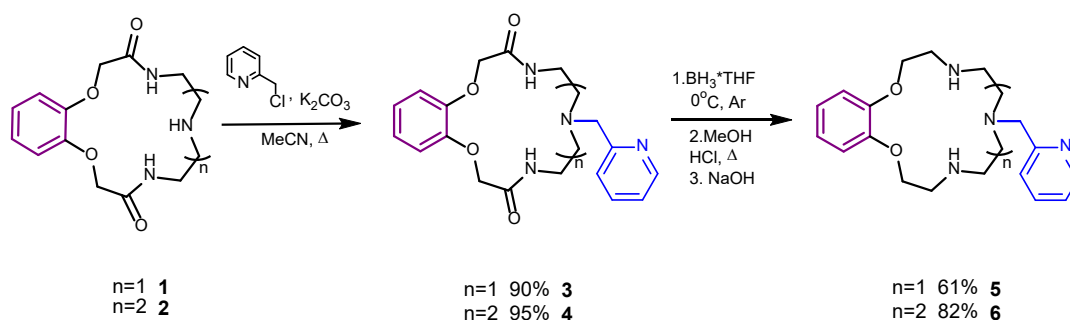


Схема 1

В полученные соединения путем алкилирования были введены различные хелатирующие группы – карбоксильные, ацетамидные, пиколинатные, фосфонатные и нитрильные (Схема 2).

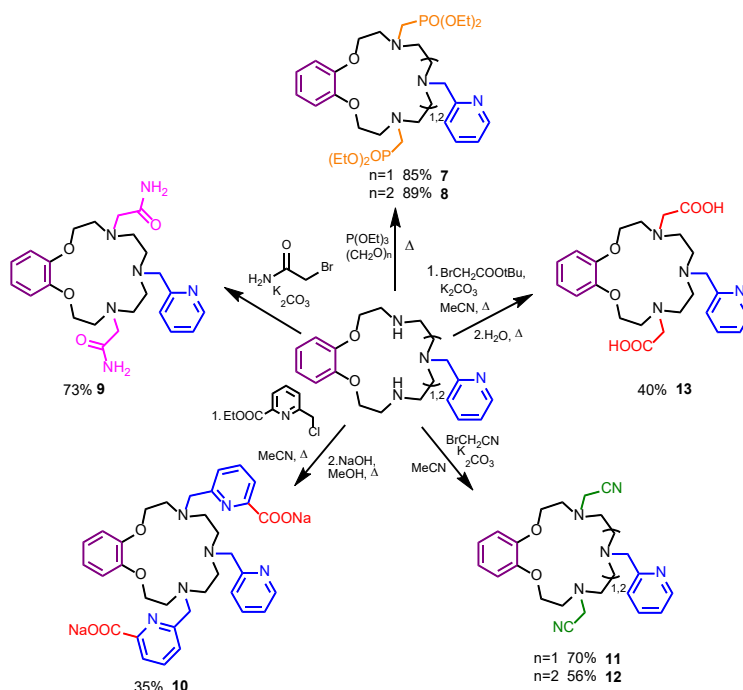


Схема 2

Методом ЯМР было показано формирование комплексов изученных лигандов в водных растворах и выявлено участие донорных атомов в координации катиона.

Для полученных производных бензоазакраун-эфиров была исследована структура комплексов с катионами металлов методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в комплексе лиганда 13 с Ni катион металла располагается внутри макроциклической полости и координируется со всеми гетероатомами макроцикла, однако одна из карбоксильных групп не взаимодействует с металлом.

Таким образом, по разработанной нами методике была получена серия различных по структуре бензоазакраун-эфиров с двумя типами хелатирующих заместителей. Преимуществами данной методики являются высокие выходы целевых продуктов, а также возможность модификации структуры комплексонов. Структура полученных соединений была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Дальнейшее изучение комплексообразующих свойств полученных лигандов позволит выявить влияние сочетания различных донорных групп в структуре макроциклов на геометрию, состав, термодинамическую и кинетическую устойчивость образуемых ими комплексов с катионами металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ 18-73-10035.

[1] Le Fur M. et al. Inorg. Chem., 2018, 57, 6932-6945.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Ag(I) С 2-ПИРИМИДИЛ- И ПИРАЗИЛФОСФИНАМИ: ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ И СОЛЬВАТОХРОМИЗМ

Роговой М.И., Артемьев А.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

mcrogovoy@yandex.ru

Разработка люминесцентных материалов является важным направлением современной координационной химии [1]. Немалый интерес в данной области представляют молекулярные комплексы и координационные полимеры (КП) на основе Cu(I) и Ag(I) с различными *N*-, *P*- и *S*-донорными лигандами. Такие соединения отличаются богатым структурным разнообразием, обуславливающим незаурядные фотофизические свойства, например термо-, механо- и вапохромизм люминесценции [2]. Среди множества люминофоров, подобные эффекты наиболее выражены у комплексов Cu(I) и Ag(I) с *P,N*-донорными ароматическими фосфинами, в частности, различными пиридил-замещёнными фосфинами [3].

Цель настоящей работы – исследование координационной способности Ag(I) по отношению к (2-пиридил)дифенилфосфину (PymPPh₂) и пиазилдифенилфосфину (PyzPPh₂), а также детальное изучение эмиссионных характеристик образующихся комплексов.

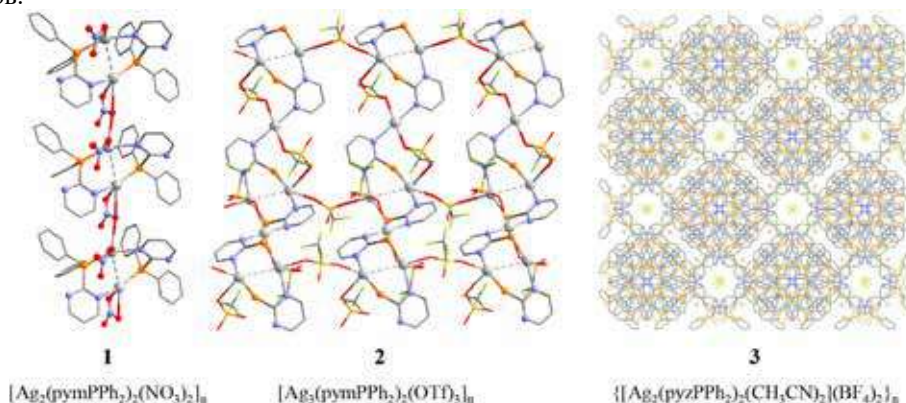


Рис. 1. Структура Ag^I/PymPPh₂ и Ag^I/PyzPPh₂ координационных полимеров.

На основе данных фосфинов нами были получены две серии соединений Ag(I), включающих 1D, 2D и 3D координационные полимеры, обладающих яркой фотолюминесценцией (ФЛ). Так, PymPPh₂ в сочетании с AgNO₃/AgOTf приводят к различным 1D и 2D КП. Найдено, что соединения на основе AgOTf проявляют яркую фосфоресценцию в области 470-500 нм. Кроме того, на примере координационных полимеров с PymPPh₂/AgOTf показана обратимая десольватация CH₃CN, сопровождающая резким изменением ФЛ, т.е. сольватохромизм люминесценции. На основе PyzPPh₂ были синтезированы изоретикулярные трёхмерные КП {[Ag₂(PyzPPh₂)₂(CH₃CN)₂](X₂)₂]_n (X = BF₄, ClO₄, OTf), проявляющие ярко-зеленую фосфоресценцию при 300 K и отличающиеся гигантской кубической ячейкой со стороной ≈50 Å. На примере КП 3 показана обратимая десольватация ацетонитрила и связанный с ней сольватохромизм люминесценции.

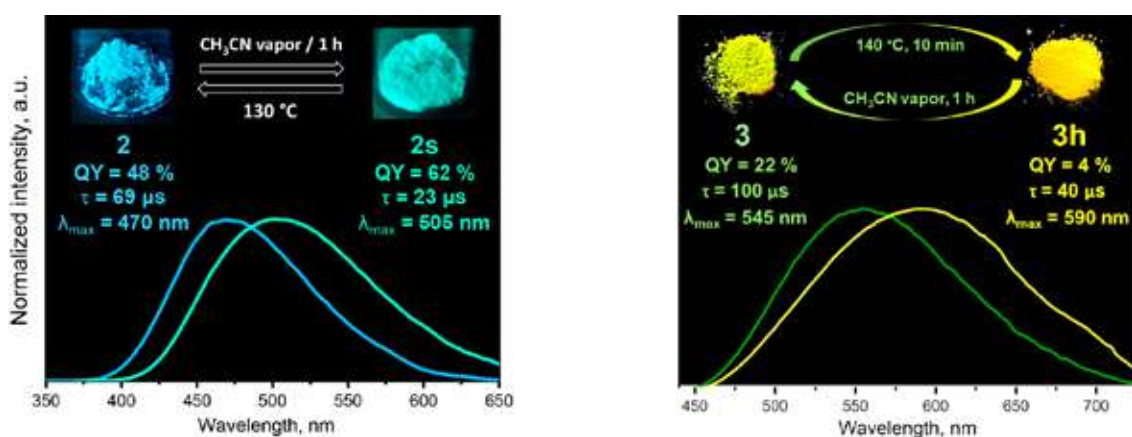


Рис. 2. Сольватохромизм координационных полимеров Ag^I-PymPPh₂ (слева) и Ag^I-PyzPPh₂ (справа).

Таким образом, (2-пиримидил)дифенилфосфин и пирозилдифенилфосфин были исследованы с точки зрения координационной химии Ag(I), а именно: была установлена зависимость мерности КП от используемого противоиона и растворителя [Ag(I)/PympPPh₂]. Детальное исследование ФЛ выявило фосфоресцентную природу эмиттеров, а также показало выраженный сольватохромизм люминесценции в каждой из серии комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-73-10086.

[1] Yam, V. W.-W., and Keith M.-C. W. Luminescent metal complexes of d⁶, d⁸ and d¹⁰ transition metal centres// *Chem. Comm.* 2011. V. 47. №42. pp. 11579-11592.

[2] Cariati, E., et al. Cu(I) hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties// *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 306. pp. 566-614.

[3] Wallesch, M., et al. Bright opportunities: Multinuclear Cu^I complexes with N–P ligands and their applications// *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. №22. pp. 6578-6590.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) С АНИОНАМИ ПИВАЛИНОВОЙ И 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Рубцова И.К., Николаевский С.А., Воронина Ю.К., Мельников С.Н., Бабешкин К.А., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Ерёменко И.Л.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
i.rubczowa2014@yandex.ru

Гетерометаллические карбоксилатные 3d-4f-комплексы являются предметом пристального изучения в течение последних двух десятилетий, поскольку они проявляют нетривиальные фотолуминесцентные свойства и обладают значительным потенциалом в дизайне молекулярных магнетиков. С одной стороны, вариация ионов 4f-металлов при сохранении 3d-ионов и их лигандного окружения позволяет регулировать полный спин системы. С другой стороны, рациональный дизайн пространственных и электронных характеристик лигандного окружения позволяет в некоторой степени варьировать значение тензора магнитной анизотропии D. Таким образом, гетерометаллические 3d-4f-комплексы являются удобными моделями для поиска магнитно-структурных корреляций.

Взаимодействием комплексов $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{MeCN})_2]$ с 2,2'-бипиридином было получено три изоструктурных соединения состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$, где Ln = La; Eu; Gd (Рис. 1).

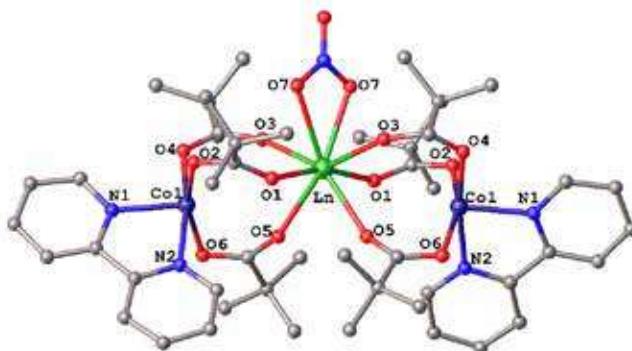


Рис.1. Молекулярная структура комплексов $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$ (атомы водорода не показаны).

Была осуществлена серия трехстадийных синтезов, направленных на получение комплексов состава $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{L})_4]$, где dtb-bnz - анион 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты, L = Py - пиридин; 3Ph-Py – 3-фенилпиридин. Были получены монокристаллы целевых продуктов, пригодные для РСА (Рис. 2). Также было установлено, что в условиях недостатка лиганда (равно как и при его отсутствии) образуется комплекс состава $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{MeCN})_4]$.

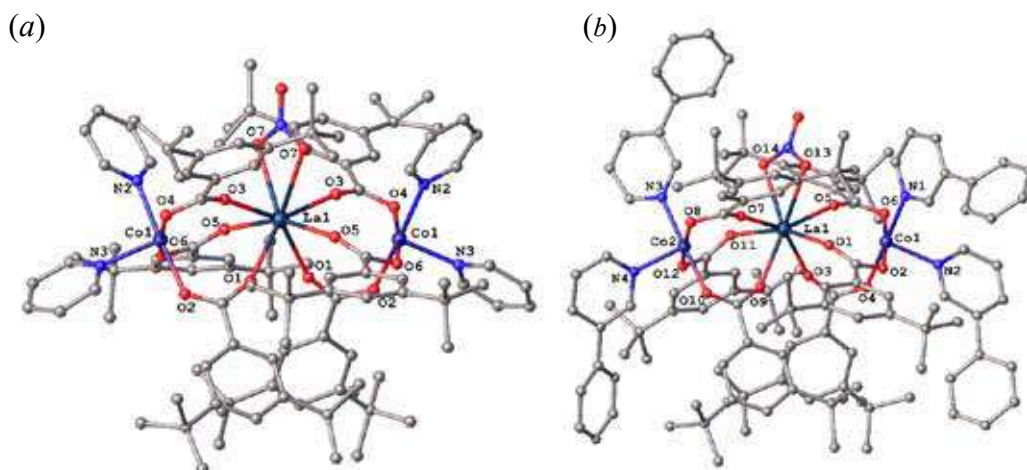


Рис.2. Молекулярная структура комплексов $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ (a) и $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(3\text{Ph-Py})_4]$ (b) (атомы водорода не показаны).

Проведены магнетохимические исследования комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ (Рис. 3).

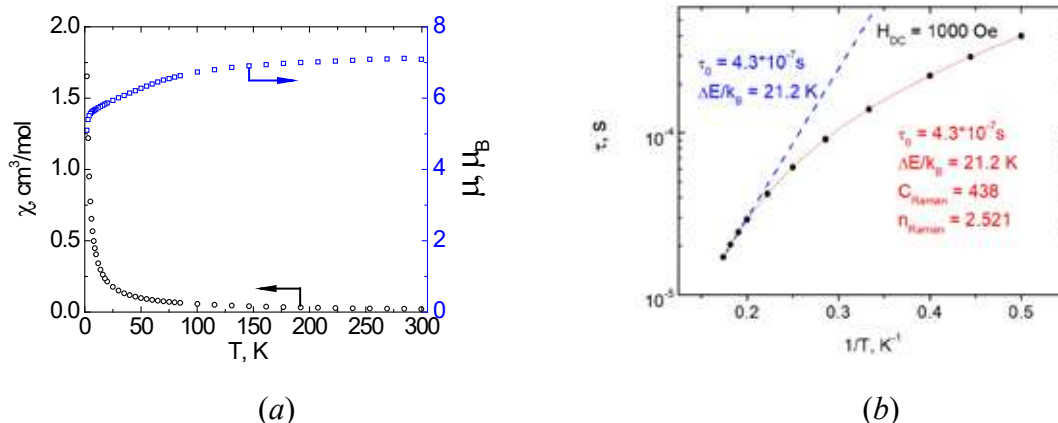


Рис. 3а. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (○) и эффективного магнитного момента χT (□) образца $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ ($H = 5 \text{ кЭ}$).

Рис. 3б. Зависимость времени релаксации от обратной температуры образца $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ в магнитном поле $H = 1000 \text{ Э}$.

В результате проведённого анализа экспериментальных данных (Рис. 3б) получены следующие значения операционных параметров – барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 21.2 \text{ K}$ и времени релаксации $\tau_0 = 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$. Таким образом, полученный комплекс $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ является молекулярным магнетиком (Single Molecule Magnet), а его операционные параметры близки к значениям для известных в литературе тетраэдрических комплексов кобальта (II).

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА(1-) $[B_3H_8]^-$ С ГАЛОГЕНИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Селиванов Н.А.¹, Шуляк. А.Т.^{1,2}, Григорьев М.С.³, Быков А.Ю.¹, Жижин К.Ю.¹

¹ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН,

²РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий

³ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН

goovee@yandex.ru

Октагидротриборатный анион соединяет в себе реакционные способности как низших комплексных гидридов бора, в частности тетрагидроборатного аниона $[BH_4]^-$, так и полиэдрических бороводородами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 \div 12$), что приводит к неожиданным и интересным результатам при его взаимодействия с галогенидами переходных металлов.

Главными задачами работы являлись разработка новой методики синтеза солей октагидротриборатного аниона и изучение его реакционной способности. Для этого мы оптимизировали имеющиеся методики синтеза солей аниона $[B_3H_8]^-$. На основе полученных соединений провели реакции комплексообразования, подобно низшим гидридам бора, с галогенидами и комплексами переходных металлов, с образованием координационных соединений в которых анион $[B_3H_8]^-$ находится как во внешней сфере так и во внутренней. (рис. 1)

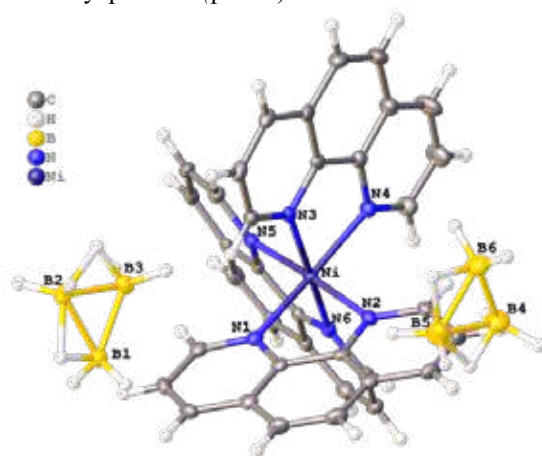


Рис. 1. Структура $Ni[(Phen)_3](B_3H_8)_2$

С помощью реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, “симметричного” и “несимметричного” расщепления, исследовали процессы конденсации, деструкции и замещения атома водорода, на подобию высших полиэдрических бороводородов.(рис. 2.)

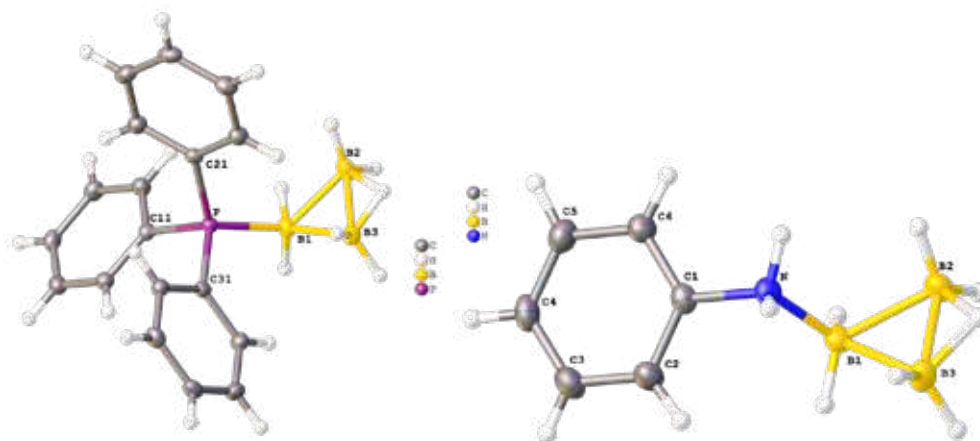


Рис. 2. Структуры $[B_3H_7PPh_3]$, $[B_3H_7NH_2Ph]$

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 20-33-70217, 19-03-00-218)

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Смирнов Д.Е.^{1,2}, Беззубов С.И.²

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет

danza4077@gmail.com

Циклометаллированные инертные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены как потенциальная замена комплексам Ru(II) в качестве фотосенсибилизатора в солнечных элементах. На данный момент, основными проблемами внедрения этих комплексов является недостаточное светопоглощение в видимой области спектра и высокие окислительно-восстановительные потенциалы.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы, содержащие в качестве циклометаллированных (C^N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. При этом модификации подвергался только циклометаллированный фрагмент бензимидазола. Заменяя C^N лиганды на 2-арил-1-бензилбензимидазолы, появляется возможность варьировать заместители как в бензимидазольном, так и в циклометаллированном фрагменте, что позволяет расширить уже существующие гипотезы о влиянии заместителей на свойства комплексов. В качестве якорного (N^N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался наиболее оптимальным для рутениевых аналогов

Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы и охарактеризованы ЯМР-спектроскопией C^N лиганды. После этого, из хлорида иридия(III) были получены димерные нейтральные комплексы [Ir(L)₂Cl]₂ из которых были получены ЦМК иридия [Ir(L)₂(N^N)]⁺

Полученные комплексы были охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентной спектроскопией. Для большинства комплексов были получены монокристаллы, изученные при помощи рентгеноструктурного анализа.

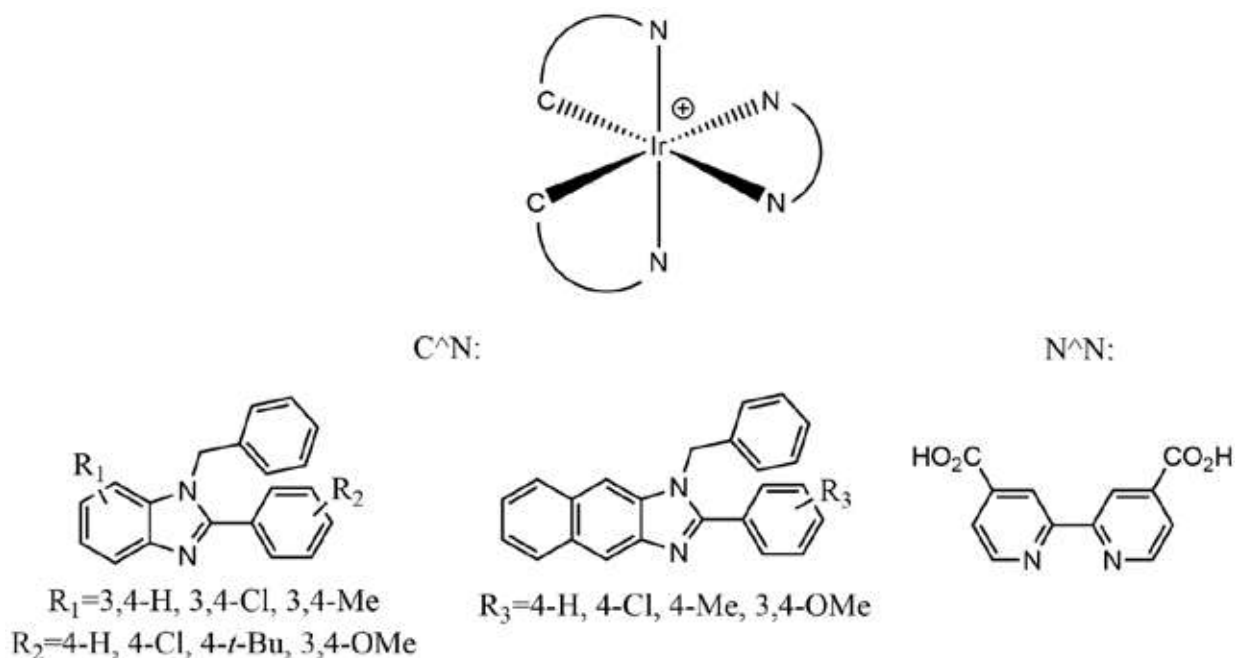


Рис. 1. Комплексы, исследуемые в работе.

МЕЗО-КАРБОКСИ- И МЕЗО-МЕТОКСИКАРБОНИЛБУТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ДИПИРРОМЕТЕНАТЫ БОРА(III) И КОНЬЮГАТ С ТИОТЕРПЕНОИДОМ: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ

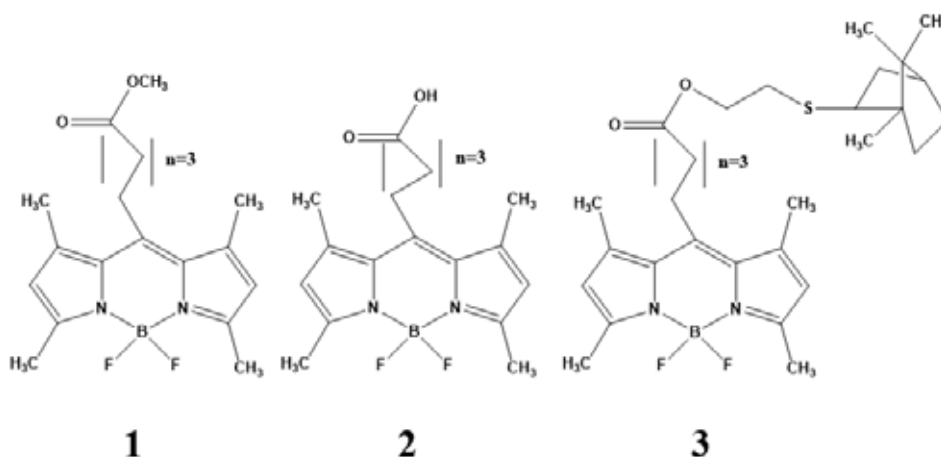
Смирнова А.С.^{1,2}, Нуранеева Е.Н.², Гусева Г.Б.², Антина Е.В.²

¹ФГБОУ ВО ИГХТУ, Иваново, Россия

²ИХР РАН, Иваново, Россия

E-mail: anactaciasmirnova@yandex.ru

Полусинтетические терпены и терпиноиды демонстрируют эффективные антибактериальные, противогрибковые и противораковые свойства [1]. Для изучения процессов биотранспорта, локализации и механизмов действия терпеновых соединений необходимы такие биосовместимые маркеры, которые имеют высокие квантовые выходы флуоресценции и содержат активные группы, обеспечивающие их ковалентную «привязку». В настоящее время BF₂-дипиррометенаты (BODIPY) являются наиболее перспективными флуоресцентными маркерами при визуализации биологически-активных соединений.



В связи с этим, целью настоящего исследования стали: синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств, липофильности и фотостабильности *мезо*-(4-метоксикарбонилбутил)-, *мезо*-(4-карбоксибутилзамещенных)-3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипиррометенатов бора(III) (**1** и **2**, соответственно) и конъюгата BF₂-*мезо*-(4-карбонилбутил)-3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипиррометена с тиотерпеноидом (**3**) в различных по природе органических средах. Молекулярная структура соединений **1–3** идентифицирована с помощью ¹H ЯМР-, масс-спектроскопии, РСА и элементного анализа.

Спектральные исследования показали, что все синтезированные соединения характеризуются большими коэффициентами экстинкции интенсивной полосы поглощения ($\lg \epsilon$ от ~4.82 до 5.00) при 496–501 нм и высокими значениями квантовых выходов флуоресценции (ϕ_f от ~75 до 100%) при 509–518 нм, что делает их легко обнаруживаемыми в биосредах. Заметное влияние на величину квантового выхода флуоресценции *мезо*-замещенных соединений **1–3** оказывает природа среды. Установлено, что квантовый выход флуоресценции люминофоров максимален (~100%) в неполярных и слабополярных средах (циклогексан, толуол). Флуоресценция несколько падает (до ~80–97%) в протонодонорных хлороформе и спиртах. Увеличение квантового выхода флуоресценции **1–3** в последовательности спиртов: этанол, пропанол, 1-бутанол, 1-октанол, очевидно, вызвано уменьшением подвижности протяженного *мезо*-заместителя с ростом вязкости среды. Наиболее заметное тушение флуоресценции (до ~73%) люминофоров наблюдается в сильных электронодонорных средах (ДМСО, ДМФА, Ру), что, вероятно, вызвано высокой полярностью и сольватирующей способностью среды.

Изучены такие практически важные характеристики полученных люминофоров, как фотостабильность и липофильность. Процессы фотохимических превращений соединений **1–3** под действием УФ-облучения исследованы в циклогексане и толуоле, а также в моделирующих биологические среды 1-октаноле и ДМСО. Установлено, что замена в *мезо*-спейсере BODIPY атома водорода на протяженные заместители почти в ~2 раза увеличивает период времени полураспада синтезированных люминофоров **1**, **2** и конъюгата **3** по сравнению с *мезо*-незамещенным BODIPY комплексом. Наблюдаемые различия, могут быть следствием эффекта стерического экранирования атома углерода метинового *мезо*-спейсера, а также перераспределения электронной плотности в молекулах люминофоров вследствие проявления электронных эффектов *мезо*-заместителей. Эффективность фотохимической деструкции люминофоров при УФ облучении увеличивается при замене

циклогексана и 1-октанола на толуол и, особенно, ДМСО. С целью прогнозирования эффективности транспорта синтезированных **1–3** соединений через липидные структуры была оценена их липофильность путем определения значений коэффициента распределения люминофоров ($\log P$) в двухфазной модельной системе вода – октанол. Результаты исследований показали, что введение в *мезо*-положение ядра BODIPY протяженных заместителей приводит к увеличению гидрофобности соединений **1–3** почти в ~ 1.1 – 1.3 раза по сравнению с *мезо*-незамещенным BODIPY комплексом. Биологические и спектральные исследования показали, что соединения **1** и **2** способны эффективно проникать через клеточную мембрану и окрашивать органеллы клетки, что позволяет предложить их в качестве флуоресцентных биомаркеров в областях биологического и медицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-63-47026.

[1] Liliya E. Nikitina et al. Development of Novel Effective Agents Against *Candida albicans* Biofilms. BioNanoScience (2019) 9:539–544.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(0) С ННС КАРБЕНОМ

Тихонова О.Г., Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Шаповалов С.С.

Лаборатория химии обменных кластеров ИОХ РАН

olga_tikhonova12@mail.ru

Гетерометаллические комплексы на основе платины являются удобными прекурсорами для создания электрокатализаторов в топливных элементах на основе метанола [1]. Показано [2], что катализаторы PtCo/C, PtMn/C и PtZn/C, синтезированные из биметаллических кластеров, обладают преимуществами по сравнению с коммерческим платиновым катализатором для применения в водород-воздушных топливных элементах. N-гетероциклические карбены (NHCs) могут стабилизировать новые гетерометаллические комплексы с различным соотношением металлов за счет сильной σ -донорной способности карбеновых лигандов и стерического экранирования металлоцентра [3].

Новый карбеновый комплекс платины (0) $(PPh_3)(MeIm)Pt(PhCCPh)$ (1) был получен в результате реакции $(PPh_3)_2Pt(PhCCPh)$ с продуктом декарбоксилирования 1,3-диметилимидазолий карбоксилата. В зависимости от реагентов комплекс проявляет различную реакционную способность. Так, при взаимодействии 1 с $(C_5H_4CH_3)Mo(CO)_3Cl$ происходит внедрение фрагмента $(Me_2Im)Pt(PPh_3)$ по связи металл-галоген. В качестве побочного продукта был выделен трехядерный кластер с двумя связями Mo-Pt, стабилизированными координированным дифенилацетиленом (схема).

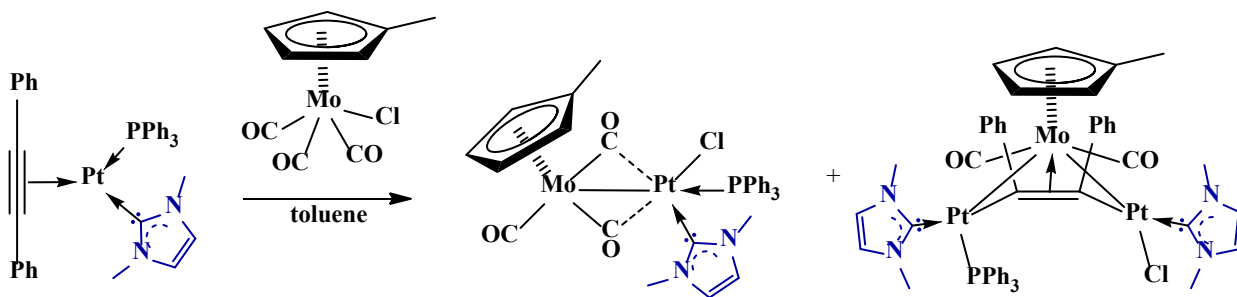


Схема. Образование гетерометаллических комплексов в реакции комплекса Pt(0) с ННС карбеном и $(C_5H_4CH_3)Mo(CO)_3Cl$.

Ряд биядерных и трехядерных гетерометаллических комплексов различного строения был синтезирован на основе комплекса 1 в реакциях с $Fe(CO)_5$, $Re_2(CO)_{10}$, $(CH_3)_3SnCl$. Полученные комплексы охарактеризованы методами РСА и ЯМР. Комплексы, содержащие связи Pt-Mo, Pt-Sn и Pt-Fe, были использованы в качестве прекурсоров электрокатализаторов в топливных элементах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-33-90199). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОХ РАН.

[1] Н. А. Майорова, В. А. Гринберг, А. А. Пасынский и др. – Координационная химия, 2018, 44, 6, с. 376–382

[2] V. A. Grinberg, V. V. Emets, A. D. Modestov et al. – Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2019, 55, 2, с. 277–282

[3] M. Henrion, B. de P. Cardoso, V. César et al. – Organometallics, 2017, 36, p. 1113

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С МАГНИЕМ И ИХ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ АНАЛОГОВ

Тонкова С.С., Беликова А.А., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

tonkova2000@mail.ru

Фталоцианин в отличие от всех остальных макроциклических и сопряженных линейных хромофоров обладает уникальными свойствами благодаря совершенно необычной электронной структуре [1]. Они могут быть полезными материалами во многих областях, таких как металлические датчики, электрохромные устройства отображения и другие [2].

В данной работе представлены данные по синтезу и спектральным и флуоресцентным свойствам металлокомплексов дицианофенокси замещенных фталоцианинов магния и их безметалльных аналогов.

Комплексы с металлом были синтезированы методом темплатного сплавления соответствующего нитрила с ацетатом магния при температуре 190-195 °С в течение 30 минут. Безметалльные соединения получены путем кипячения металлофталоцианинов в концентрированной HCl (Схема 1). Очищали соединения при помощи колоночной хроматографии на силикагеле М60, в качестве элюента использовали хлороформ.

Строение полученных комплексов подтверждали спектроскопическими методами ЯМР, ЭСП, ИК, масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Изучены спектральные и флуоресцентные свойства фталоцианинов в различных органических соединениях. Обнаружено, что комплексы не агрегированы и обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции.

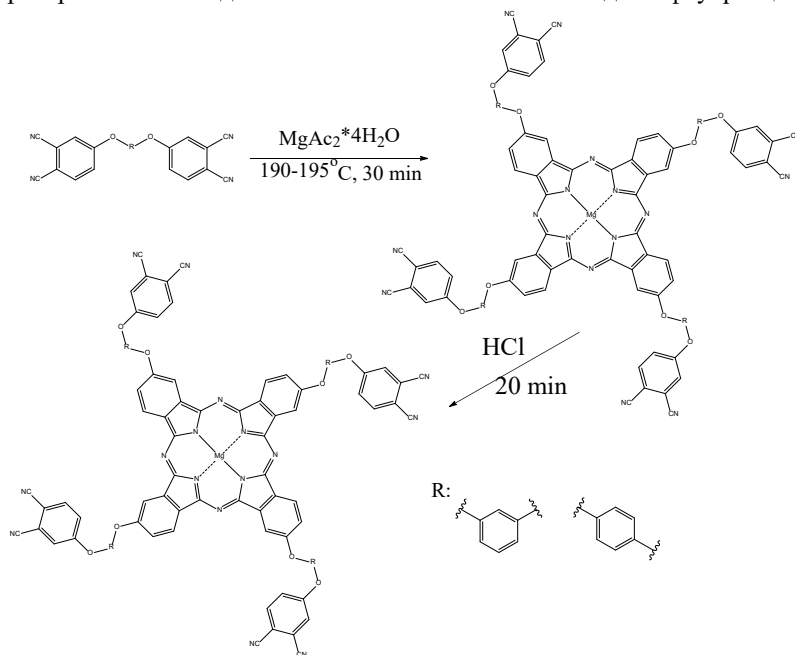


Схема 1

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №17-73-20017.

[1] Березин Б.Д., Березин Д.Б. Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул. М.: Красанд, 2013. 240 с.

[2] Yıldırım, N. Formation, characterization, aggregation, fluorescence and antioxidant properties of novel tetrasubstituted metal-free and metallophthalocyanines bearing (4-(methylthio)phenoxy) moieties / N. Yıldırım, A. T. Bilgiçli, E. H. Alici, G. Arabacı, M. N. Yarasir // Journal of Molecular Structure. – 2017. - V. 1144. – P. 66-79.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА НА ОСНОВЕ ИЗОНИАЗИДА

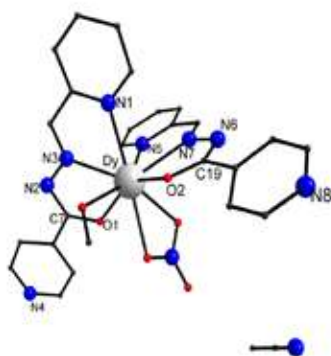
**Тюкачева Е.А., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Шмелёв М.А., Бабешкин К.А.,
Ефимов Н.Н., Еременко И.Л.**

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
tyukachevae@mail.ru*

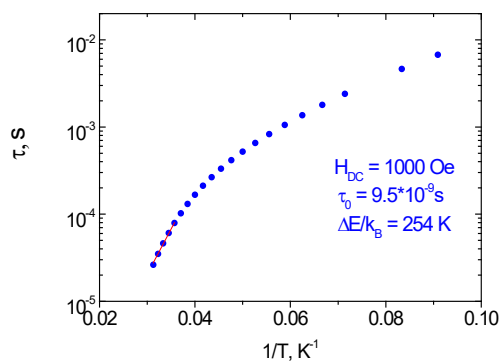
Нами исследована возможность образования комплексов диспрозия(III), тербия(III), эрбия(III), гадолиния(III), гольмия(III), иттербия(III), тулия(III) с основанием Шиффа на основе гидразида 4-пиридинкарбоновой кислоты и 2-пиридинкарбальдегида (HPCIH) и 1-(гидрокси-2-нафтил-1)этаном (H_2L^2), а также изучено строение и магнитные свойства полученных соединений.

Мономолекулярные молекулы-магниты (SMMs) потенциально могут быть использованы для создания магнитных устройств хранения данных с высокой плотностью, а также для разработки квантового компьютера. При поиске новых уникальных молекул-магнитов следует учитывать наличие сильной магнитной анизотропии молекулы. На сегодняшний день значительное внимание уделяется синтезу молекул, содержащих атомы лантаноидов [1-3], а в особенности атомы Dy^{III} или Tb^{III} , главным образом, из-за наличия больших магнитных моментов и значительной магнитной анизотропии [2, 4]. Используемые в работе лиганды представляют собой N,N,O- либо O,N,O-тридентатные хелатирующие лиганды. Такого типа лиганды нашли широкое применение в координационной химии в качестве хелатирующих лигандов при получении соединений с переходными металлами.

В результате реакций нитрата соответствующего лантанида $Ln^{III}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с HPCIH в метаноле в присутствии Et_3N при соотношении реагентов 1:1 образуется комплекс состава $[Ln(H_2O)(CH_3OH)(NO_3)_2(PCIH)]$ ($Ln = Dy^{III}, Tb^{III}, Er^{III}, Yb^{III}, Gd^{III}, Ho^{III}$ или Tm^{III}). Изменение соотношения исходных реагентов нитрата металла(III) и HPCIH на 1:2.5 ведёт к формированию комплекса с двумя анионами PCIH- в составе $[Ln(CH_3OH)(NO_3)(PCIH)_2] \cdot CH_3OH$ ($Ln = Dy^{III}, Tb^{III}, Er^{III}, Yb^{III}, Gd^{III}, Ho^{III}$ или Tm^{III}). Кристаллизация соединений диспрозия и тербия из системы метанол-ацетонитрил позволяет выделить комплексы состава $[Ln(CH_3OH)(NO_3)(PCIH)_2] \cdot CH_3CN$ ($Ln = Dy^{III}$ или Tb^{III}) (рис. 1.а). Замена нитрата лантанида(III) на ацетат при сохранении соотношения $Ln^{III}:HPCIH = 1:2.5$ позволила выделить соединения состава $[Ln(PCIH)_3] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ ($Ln = Dy^{III}, Tb^{III}, Er^{III}, Yb^{III}, Gd^{III}, Ho^{III}$ или Tm^{III}).



а



б

Рис. 1. Соединение $[Dy(CH_3OH)(NO_3)(PCIH)_2] \cdot CH_3CN$ (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны) (**а**); зависимость времени релаксации от обратной температуры соединения в магнитном поле $H = 1000$ Э (**б**).

Все соединения были структурно охарактеризованы, были исследованы их магнитные свойства в температурном интервале 2-300 K и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам этих измерений было показано, что характер поведения температуры зависимостей χT определяется спин-орбитальными взаимодействиями для ионов металлов, что выражается монотонным падением значения χT при принижении температуры. Измерения динамической магнитной восприимчивости выявили для ряда комплексов ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' во внешнем магнитном поле. По данным магнетохимических исследований, среди полученных соединений комплекс $[Dy(CH_3OH)(NO_3)(PCIH)_2] \cdot CH_3CN$ имеет наибольшую величину эффективного барьера перемагничивания $\Delta E_{eff}/k_B = 254$ K (рис. 1.б).

В результате реакций нитрата соответствующего лантанида $Ln^{III}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с H_2L^2 в метаноле в присутствии Et_3N при соотношении реагентов 1:1 либо 1:2 образуются биядерные комплексы состава $[Ln_2(L)_2(Solv)_2]$ ($Ln = Dy^{III}, Er^{III}, Solv = MeOH$ или H_2O).

[1] H.L.C. Feltham, S. Brooker // Coordination Chemistry Reviews, 2014. Т. 276. С. 1.

[2] F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen et al. // Angew Chem. Int. Ed., 2015. Т. 54. С. 1504.

[3] S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou et al. // Science, 2014. Т. 344. С. 1135.

[4] D.D. Yin, Q. Chen, Y.S. Meng et al. // Chem. Sci., 2015. Т. 6. С. 3095.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСОФОСФОРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНА

Усольцев С.Д., Шагурин А.Ю., Марфин Ю.С.

ФГБОУ ВО «ИГХТУ», Иваново, Россия

sergeyusoltsev@yahoo.com

Значительную долю доступных и применяемых на настоящий момент аналитических агентов визуализации параметров среды, экстракции и детектирования ионов в жидких и плотных средах составляют производные дипиррина и их комплексы (электрондефицитный гетероциклический бидентатный органический лиганд, см. рисунок). Структура дипиррина подразумевает простоту в дериватизации лигандов с целью достижения специфического отклика на локальную вязкость, температуру, полярность и пр., а также повышение сродства молекул к интересующим средам — достижение проникновения через клеточную мембрану, повышение водо- или липидо- растворимости, предорганизация к образованию супрамолекулярных ансамблей и т.д.

В части координационного центра, наиболее интересными свойствами обладают борфторидные комплексы дипирринов - BODIPY. В литературе, как фундаментальной так и практической направленности, они занимают особое место, ввиду их превосходных технических характеристик - коэффициента молярной экстинкции, квантового выхода флуоресценции и его высокой подверженности тушению при малых изменениях в электронной структуре комплекса (основа сенсорного отклика). [1]

Попытки достижения более удачного для узких практических областей сочетания характеристик, тем не менее, всё ещё являются крайне важной тематикой и ведутся активные изучения комплексов d-металлов первого, второго ряда, известны способы получения комплексов лантанидов. Гораздо меньше известных стабильных комплексов р-элементов, среди которых кроме BODIPY отдельно следует выделить комплексы с фосфором (V), для которых в ряде работ показаны крайне технологически важные (для молекулярных сенсоров) характеристики — повышенная водорастворимость и дипольный момент. [2]

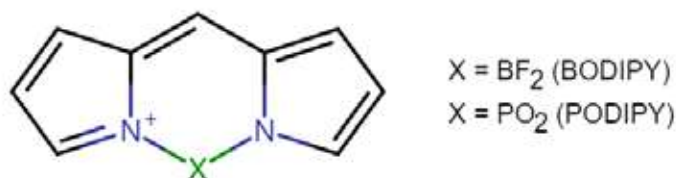


Рис. 1. Структура дипиррина. Показаны обсуждаемые комплексы с принятыми тривиальными названиями

В докладе будут рассмотрены результаты проделанной работы по синтезу оксофосфорильных комплексов дипиррина, возникшие трудности и особенности (в сравнении с другими комплексами олигопиррольных лигандов и борфторидным комплексом дипиррина). Результаты фотофизических исследований полученных оксофосфорильных комплексов, а также результаты квантово-химического моделирования структуры координационного узла, подчёркивающие неоднозначность в его строении и необходимость их дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 3(Проект № 20-33-90198)

[1] Ulrich G., Zissel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Т. 47. – №. 7. – С. 1184-1201.

[2] Jiang X. D. et al. A New Water-Soluble Phosphorus-Dipyrromethene and Phosphorus-Azadipyrromethene Dye: PODIPY/aza-PODIPY // *Chemistry—A European Journal*. – 2015. – Т. 21. – №. 16. – С. 6079-6082.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(II) С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чистяков А.С., Шмелев М.А., Зорина-Тихонова Е.Н., Сидоров А.А.,
Кискин М.А., Ерёменко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Координационные полимеры вызывают большой интерес из-за их необычной структуры и физико-химических свойств, включая катализ, люминесценцию и магнитные свойства [1,2]. Одним из решающих факторов при создании желаемых гетерометаллических координационных полимеров является выбор органических лигандов. Малоновые кислоты и их замещённые аналоги являются отличными кандидатами для координации и связывания металлов в полимерные соединения различной размерности [3]. Кроме того, гетерометаллические координационные комплексы также привлекают в последние годы значительный внимание не только из-за их своих структурных особенностей и интересных физико-химических свойств, которые имеют потенциальное применение в катализе, люминесценции и магнетизме, но и, например, из-за их вклада в понимание молекулярного распознавания в биологических системах [4].

В рамках данной работы было получена серия новых координационных полимерных соединений марганца с s-элементами и анионами диметилмалоновой кислоты ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$): $[\text{Li}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ (1) (рис. 1), $[\text{Na}_5\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})(\text{Me}_2\text{mal})_3]_n$ (2), $[\text{K}_6\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{Me}_2\text{mal})_6]_n$ (3) $\{[\text{Rb}_8\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{Me}_2\text{mal})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), а также с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты: $\text{Na}_2\text{Mn}_5(\text{cpdc})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ (5), $[\text{K}_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{cpdc})_3]_n$ (6) и $[\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{cpdc})_3]_n$ (7). Структуры полученных соединений охарактеризованы рентгеноструктурным анализом, чистота подтверждена методом РФА.

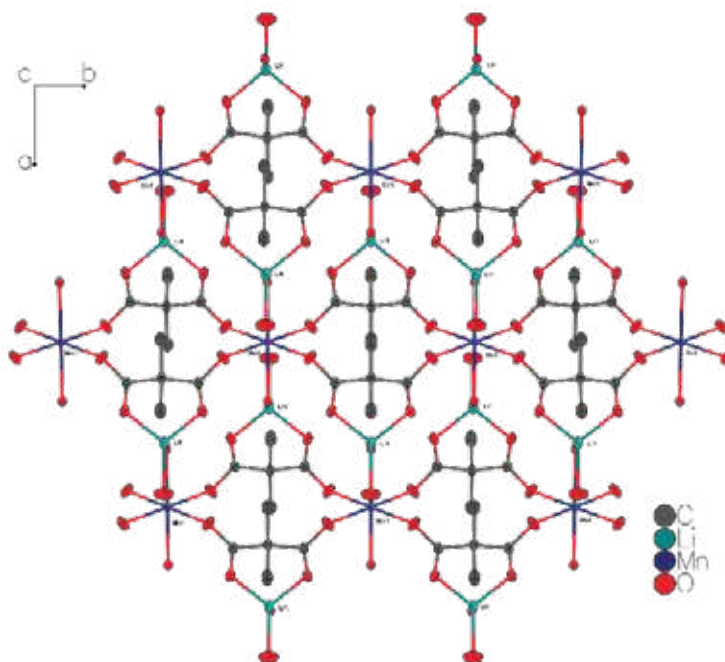


Рис. 1. Фрагмент соединения $[\text{Li}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Me}_2\text{Mal})_2]_n$ (1)
вдоль оси C, атомы водорода удалены для ясности

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

- [1] Xu Y.-P., Chen W.-T., Yi C., Huang J.-G., Zhang D.-W., Wang Y.-F. // Journal of Chemical Research. 2018. T. 42. C. 148–152.
- [2] Ge Y., Li G., Fu D., Liu L., Wu B. // Journal of Coordination Chemistry. 2019. T. 72. № 11. C.1820-1832.
- [3] Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin, M.A., Sidorov A.A., Dorovatovskii, P.V., Zubavichus Y.V., Voronova E.D., Godovikov I.A., Korlyukov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. // IUCrJ. 2018. T.5. C. 293-303.
- [4] Bhowmik P., Chatterjee S., Chattopadhyay S. // Polyhedron. 2013. T. 53. C. 214.



СЕКЦИЯ
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ И
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



КОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ ТРИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ N,N,N-ТИПА КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КАРБОНАТОВ

Агаева М.У.^{1,2}, Манкаев Б.Н.^{1,2}.

¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия.

²Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.
milaneagayeva@gmail.com

Комплексы алюминия являются эффективными инициаторами полимеризации с раскрытием цикла (ROP – ring opening polymerization) и вызывают большой интерес, так как имеют в целом высокую активность в ROP [1]. Алюминий – относительно дешёвый и нетоксичный металл, что является несомненным преимуществом для применения полученных полимеров в медицине и других областях, где требуется высокая чистота материала. На свойства и характеристики полученного полимера оказывает большое влияние лиганд, с которым связан металл, поэтому к ним имеется ряд требований, таких как: стерическая нагруженность, которая достигается введением объёмных заместителей; наличие атомов, способных образовывать донорно-акцепторную связь с металлом (азот, сера, фосфор и другие), что обеспечивает дополнительную стабилизацию и, как правило, мономерную структуру полученного комплекса. Лиганды N,N,N-типа позволяют изменять кислотность Льюиса металлического центра за счет варьирования заместителей при атомах азота и стабилизировать подходящую геометрию для полимеризации мономера [2].

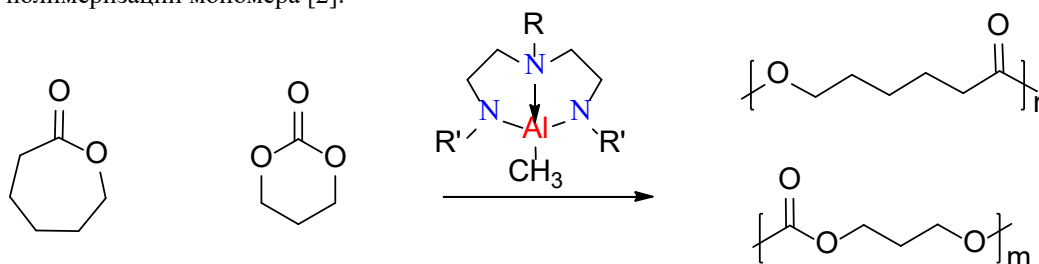


Рис. 1. Схема полимеризации с раскрытием цикла

Целью данной работы является синтез комплексов алюминия на основе тридентатных лигандов N,N,N-типа с разными группами у атомов азота (непосредственно связанных с атомом элемента), исследование полученных комплексов различными физико-химическими методами (спектроскопии ЯМР, элементный анализ), а также изучение каталитической активности синтезированных соединений в процессе полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров и карбонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-13-00391).

[1] Ma W.-A., Wang Z.-X. Zinc and Aluminum Complexes Supported by Quinoline-Based N,N,N-Chelate Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis in the Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and rac-Lactide. // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 4364-4373.

[2] Ekaterina A. Kuchuk, Badma N. Mankaev, Valeriia A. Serova, Kirill V. Zaitsev, Andrei V. Churakov, Yury F. Oprunenko, Galina S. Zaitseva, Sergey S. Karlov. New dialkylenetriamine zinc complexes as highly efficient ROP catalyst // *Mendeleev Communications*. 2020. V.30. №5. P.596-598.

АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Ru(II/III) С АНТИОКСИДАНТНЫМИ ФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ.

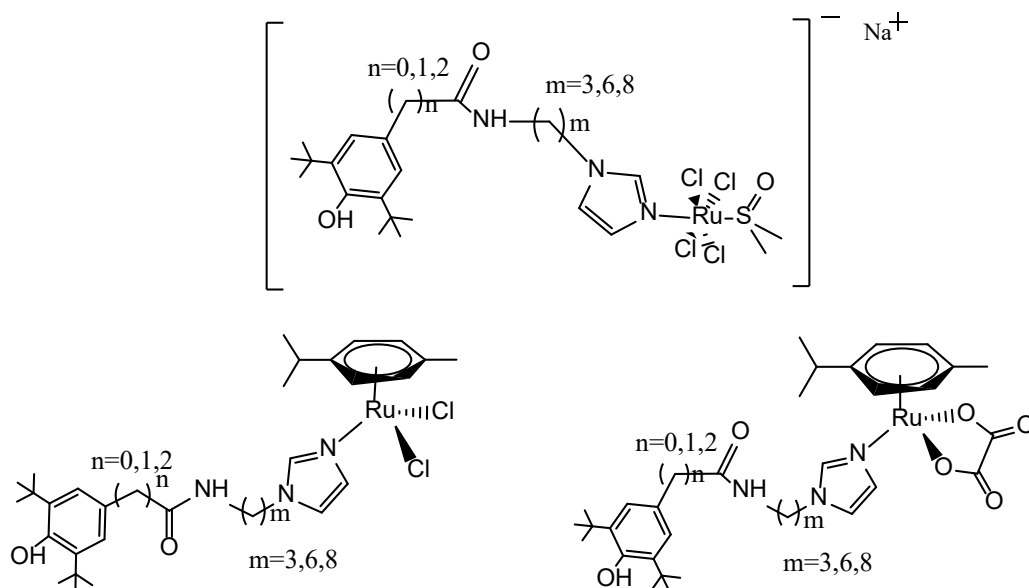
Антонец А.А., Шутков И.А., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

antonets.anastasia.a@gmail.com

Один из возможных механизмов антипролиферативного действия соединений рутения основан их способности индуцировать состояние окислительного стресса в опухолевых клетках. Возникновение состояния окислительного стресса приводит к нарушениям функций клетки и способствует гибели клеток в результате апоптоза или некроза. Введение антиоксидантного фенольного фрагмента в молекулу позволяет предотвратить возникновение состояния окислительного стресса в здоровых клетках и, таким образом, понизить токсичность подобных соединений по отношению к здоровым клеткам.

В представленной работе были получены координационные соединения Ru(III) типа NAMI и металлоорганические соединения Ru(II) типа RAPTA с антиоксидантными фенольными фрагментами, связанными с рутениевым центром имидазольными линкерами различной длины.



Была изучена антипролиферативная активность соединений *in vitro* с помощью МТТ-теста. Полученные значения концентраций полуингибирования (IC_{50}) лежат в диапазоне микромолярных концентраций, также наблюдается зависимость цитотоксичности от длины имидазольного линкера (увеличение длины линкера приводит к повышению активности) исследуемых соединений. Для полученных соединений была изучена антирадикальная активность с использованием ДФПГ-теста и CUPRAC-теста, было показано, что в диапазоне противоопухолевой активности соединения являются перспективными антиоксидантами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-13-00084

DFT ИЗУЧЕНИЕ НАНОТРУБОК ИОДИДА ГАДОЛИНИЯ (II) И ИХ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Анучин Н.М., Еняшин А.Н.

Лаборатория квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН

niko-anuchin@yandex.ru

Благодаря наличию полости нанометрового размера углеродные нанотрубки обладают неплохими капиллярными свойствами и способностью к спонтанному образованию эндоэдральных комплексов со множеством как молекулярных, так и ионных соединений [1]. Более того, их стенки могут служить темплатами для выращивания ранее неизвестных материалов, например, неорганических нанотрубок или нанопроволок, как инкапсулированных в углеродную нанотрубку наноструктур [2]. В данной работе нами предположено существование нанотрубок на основе слоистого соединения – иодида гадолиния (II). С использованием квантовохимических расчётов в рамках метода функционала электронной плотности (DFT) [3] рассмотрены их термодинамическая устойчивость и электронные свойства в зависимости от хиральности и в сравнении с кристаллической и монослойной фазой GdI_2 . Далее, в рамках того же метода рассмотрена возможная модуляция электронных свойств углеродной нанотрубки и графена в контакте с инкапсулированной нанотрубкой GdI_2 и монослоем GdI_2 , соответственно.

Наши результаты демонстрируют, что энергия свёртки слоя GdI_2 в бесшовный цилиндр может быть описана в рамках классической теории деформации, а её расчётная величина будет сравнима с таковой для других экспериментально известных нанотрубок, например, родственного BiI_3 [4]. Таким образом, существование нанотрубок GdI_2 предопределяется лишь существованием самого слоя GdI_2 . Все рассмотренные нанотрубки стехиометрического состава GdI_2 оказываются магнитными полупроводниками с шириной запрещённой щели, возрастающей с увеличением радиуса трубки, от 0.1 до 1.2 эВ, как для плоского монослоя. Прифермиевские края валентной и свободной полос электронных состояний представлены преимущественно $\text{Gd}5d$ -состояниями. Обнаружено, что контакт как плоского, так и искривлённого слоя GdI_2 с графеновой поверхностью сопровождается переносом заряда от GdI_2 к углероду (от заполненных $\text{Gd}5d$ - к свободным $\text{C}2p$ -состояниям), что должно повысить электронную проводимость графенового листа (как плоского, так и в виде углеродной нанотрубки), а также сделать наноструктуры GdI_2 полупроводниками p -типа (Рис. 1). Обсуждается возможность индуцированной магнитной поляризации графена или углеродных нанотрубок с помощью наноструктур GdI_2 .

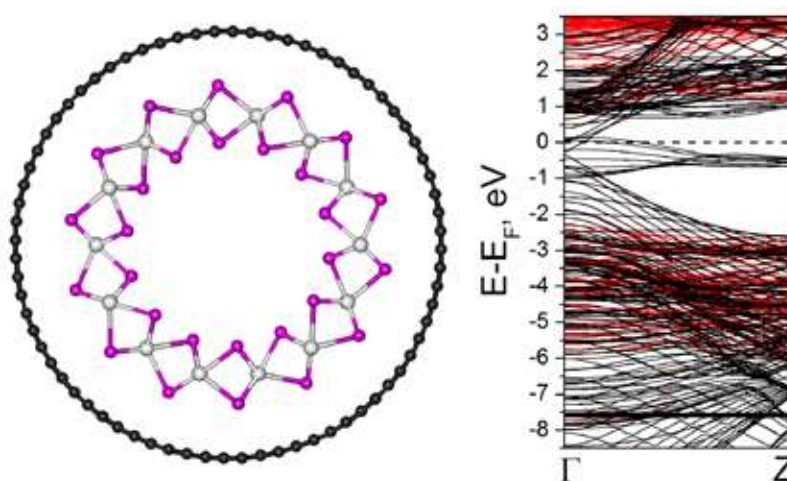


Рис. 1. Оптимизированная структура эндоэдрального комплекса $(7,7)\text{GdI}_2@(\text{36},0)\text{C}$, а также его зонная структура с учётом спиновой поляризации. DFT расчёты.

- [1] Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic compounds / A.A. Eliseev, M.V. Kharlamova, M.V. Chernysheva et al. // Russ. Chem. Rev. – 2009. – Vol. 78. – P. 833-854.
- [2] Morphological phase diagram of gadolinium iodide encapsulated in carbon nanotubes / N.M. Batra, A.E. Ashokkumar, J. Smajic et al. // J. Phys. Chem. C – 2018. – Vol. 122. – P. 24967-24976.
- [3] The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale et al. // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 2745–2779.
- [4] Single-walled BiI_3 nanotubes encapsulated within carbon nanotubes / A.E. Ashokkumar, A.N. Enyashin, F.L. Deepak // Sci. Reports – 2018. – Vol. 8. – P. 10133.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
daniil.blinou@gmail.com

Гетерометаллические координационные полимеры, включающие переходные и щелочноземельные металлы, представляют интерес для исследователей в связи с их интересными магнитными свойствами [1], возможным применением в катализе либо использовании в качестве прекурсоров порошковых металлооксидных материалов [2]. Использование анионов замещенных малоновых кислот для построения подобных систем может привести к получению соединений с уникальными структурными особенностями [3].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры двух координационных соединений железа(III) $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)_3\}$ (1) и $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4]$ (2) (cpdc²⁻ – анионы циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты). При взаимодействии нитрата железа(III) с кальциевой солью циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты образуется 3D-полимер **1** (рис. 1), в котором анионы кислоты образуют с атомами железа(III) трисхелатные фрагменты, связанные между собой атомами кальция.

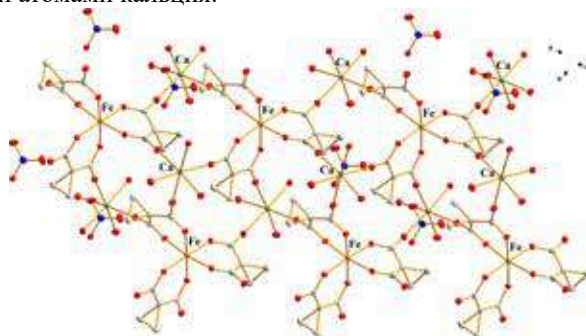


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры соединения **1** (атомы водорода не показаны)

Замена кальциевой соли на бариевую приводит к образованию 1D-полимера **2** (рис. 2), в котором анионы кислоты образуют с атомами железа бисхелатные фрагменты, которые в свою очередь связаны попарно двумя гидроксомостиками. Данные анионные фрагменты объединяются в 1D-полимер при помощи атомов бария.

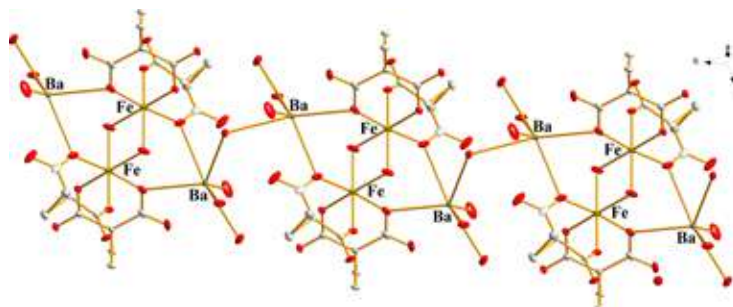


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры соединения **2** (атомы водорода не показаны)

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

- [1] Rodriguez-Martin Y., Hernandez-Molina M., Delgado F. S., Pasan J., Ruiz-Perez C., Sanchiz J., Lloret F. and Julve M. Structural versatility of the malonate ligand as a tool for crystal engineering in the design of molecular magnets // CrystEngComm. 2002. V. 4. № 87. P. 522-535.
- [2] Gil de Muro I., Insausti M., Lezama L., Pizarro J. L., Arriortua M. I. and Rojo T. Structural, Spectroscopic, Magnetic and Thermal Properties in the $[\text{SrM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) System: Precursors of SrMO_{3-x} Mixed Oxides // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. V. 1999. №. 6. P. 935-943.
- [3] Zorina E.N., Zauzolkova N.V., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Lermontov A.S., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Mironov V.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Novel polynuclear architectures incorporating Co^{2+} and K^+ ions bound by dimethylmalonate anions: Synthesis, structure, and magnetic properties // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 396. P. 108-118.

КАТИОННЫЕ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ С БИОМАКРОМОЛЕКУЛАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ТОКСИЧНОСТИ

Бортневская Ю.С.¹, Жданова К.А.¹, Шмиголь Т.А.², Миронов А.Ф.¹, Брагина Н.А.¹

¹МИРЭА - Российский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, Россия

²Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова,
117997, Москва, ул. Островитянова, 1, Россия
Bortnevskaia2000@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – хорошо зарекомендовавший себя метод лечения некоторых раковых и предраковых поражений. Помимо этого в настоящее время ведутся активные разработки в области антимикробной ФДТ.

Действие ФДТ заключается в облучении фотосенсибилизатора (ФС) светом и последующим образованием активных форм кислорода, которые являются эффективными фототоксическими агентами [1]. Структуры на основе порфиринов давно применяются в качестве ФС для ФДТ. Однако поиск более эффективных фотодинамических агентов остается актуальной задачей. Перспективными соединениями для антимикробной ФДТ являются порфирины с терминальными положительно заряженными группами [2].

Данная работа посвящена синтезу ФС для антимикробной ФДТ – катионных пиридилсодержащих мезо-арилпорфиринов и их комплексов с металлами (Zn^{2+}). Получение целевых соединений осуществлялось в несколько стадий, включающих в себя: синтез замещенных бензальдегидов; их двухстадийную окислительную конденсацию с пирролом по методу Линдсея [3]; включение ионов металлов в порфириновый макроцикл, химическую модификацию в заместителях полученных соединений. В результате были синтезированы симметричные порфирины с терминальными катионными группами, отделенными от макроцикла алифатическими спейсерами из двух и пяти метиленовых звеньев, а также их металлокомплексы.

Биологические испытания полученных соединений **2a,b** и **3a,b** включали изучение взаимодействия их с ДНК и альбумином методом УФ-спектроскопии, флуориметрии и кругового дихроизма. Было показано эффективное связывание фотодинамических агентов **3a** и **3b** с молекулами ДНК. Для соединения **3a** подтверждено преимущественное образование интеркаляционного комплекса с эффективной константой комплексообразования $K_b = 8,7 \pm 0,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Координирование объемного металла (Zn^{2+}) в соединении **3b** увеличивает константу связывания исследуемого порфиринового производного с ДНК до значения $K_b = 2,3 \pm 0,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$.

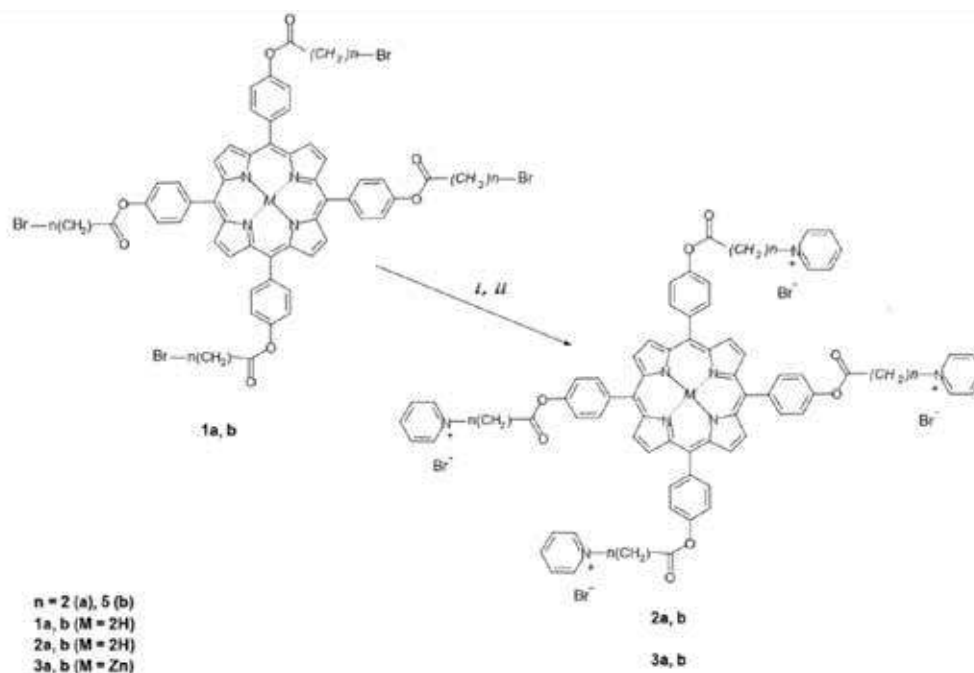


Рис 1. Схема получения целевых соединений.

В результате биологических испытаний также было изучено влияния полученных ФС на способность инактивировать распространение раковых клеток и на заживление раневых поверхностей. После того, как клетки Нер-2 были обработаны соединениями **2a** и **3a**, раневая поверхность полностью зажила. В то время как обработка клеток ФС **2b** и **3b** привела лишь к частичному заживлению ран. Следовательно, соединения **2b** и **3b** обладают более сильным эффектом, ингибирующим миграцию клеток, по сравнению с ФС **2a** и **3a**. Таким образом, вещества **2b** и **3b** снижают пролиферацию раковых клеток и могут потенциально использоваться в противоопухолевой терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-10470).

[1] Wiehe A., O'Brien J. M., Senge M. O. Trends and targets in antiviral phototherapy //Photochemical & Photobiological Sciences. – 2019. – Т. 18. – №. 11. – С. 2565-2612.

[2] M. Wainwright, T. Maisch, S. Nonell, K. Plaetzer, A. Almeida, G. P. Tegos and M. R. Hamblin, Photoantimicrobials—are we afraid of the light?, Lancet Infect. Dis., 2017, 17, e49–e55.

[3] Lindsey J.S. et al, Tetrahedron Lett. 27, 4969(1986).

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ИОДОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА

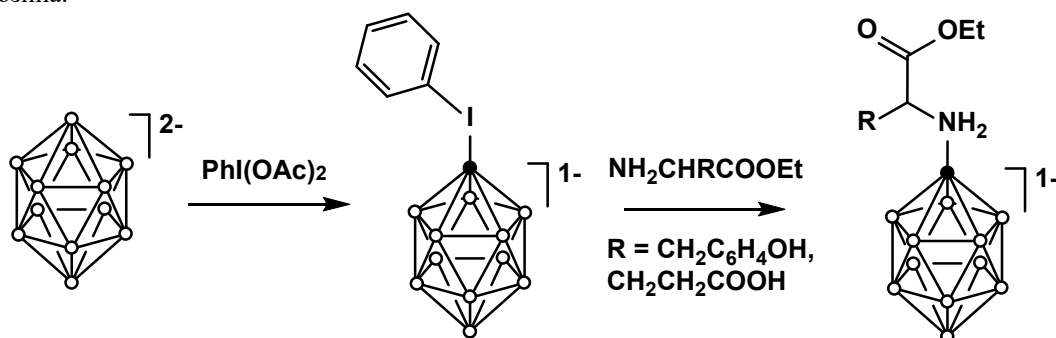
Бурденкова А.В.¹, Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²

¹Факультет Химии НИУ ВШЭ

²Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН
avburdenkova@edu.hse.ru

Кластерные анионы бора представляют собой удобные платформы для создания бионеорганических систем различного строения, в том числе для получения препаратов для терапии злокачественных опухолей (БНЗТ). Особое внимание в химии клозо-боратов уделяется разработке методов направленной функционализации. Для создания эффективных препаратов необходимо введение в кластерный анион бора транспортных групп. В качестве подобных групп могут быть использованы аминокислоты и их производные.

Данная работа посвящена разработке новых методов синтеза N-борилированных аминокислот на основе реакций нуклеофильного замещения в анионе $[B_{12}H_{11}I\text{Ph}]^{-1}$. В качестве нуклеофилов были использованы эфиры глутаминовой кислоты и тирозина.



Для получения целевых соединений использовали двухстадийный метод синтеза. На первой стадии получали иодониевое производное клозо-додекаборатного аниона, которое затем вводили в реакцию с соответствующими сложными эфирами аминокислот. Строение продуктов определяли методами мультаядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения и ESI-масс-спектрометрии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

ГАДОЛИНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТЫ

Ганихина А.М.¹, Фадеева И.В.², Носикова Л.А.¹

*1*ИТТУ-МИРЭА, Москва, Россия

*2*ИМЕТ РАН, Москва, Россия

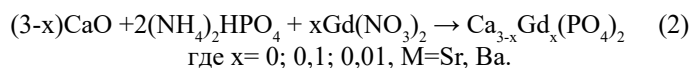
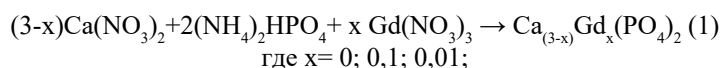
ganikhina.nastya.m@gmail.com

Каждый день почти два десятка человек умирает из-за нехватки донорских органов, в связи с этим развитие новых технологий, позволяющих создавать донорские ткани, является актуальной задачей. Клеточные технологии в медицине достигли высокого уровня за последние несколько десятилетий. Для лечения поврежденных костных тканей традиционно используют керамику из фосфатов кальция, наиболее часто – из трикальцийфосфата (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

В последние годы активно развивается персонализированная медицина, позволяющая осуществить индивидуальный подход к каждому пациенту, формируя необходимую для него форму и размер имплантата. Используя потенциал 3D печати, стало возможно печатать ткани, из которых построены человеческие органы из стволовых клеток, способных дифференцироваться в любую ткань организма. Для формирования тканеинженерной конструкции требуемой формы и размера нужно создать условия для свободного перемещения клеток в процессе печати. Этого можно достичь только в невесомости. Таким образом, обеспечить невесомость возможно либо в космосе, что крайне дорого и неудобно, либо с помощью магнитного поля, в котором парамагнитные материалы будут вести себя подобно тому, как в невесомости.

Введение ионов РЗЭ, в частности, гадолиния, в состав керамики из трикальцийфосфата перспективно с точки зрения придания такой керамике парамагнитных свойств. Парамагнитные свойства чрезвычайно важны, с точки зрения создания на Земле условий, приближенных к невесомости.

Синтез гадолиний-замещенных ТКФ осуществляли двумя способами – осаждением из растворов согласно схеме (1) с последующей кальцинацией и с использованием механохимической активации (2):



Активацию исходных компонентов, количества которых были рассчитаны в соответствии с уравнением (2), проводили в планетарной мельнице ПМ-1 (Россия). Рентгенофазовый анализ всех ТКФ, полученных осаждением из растворов, выявил, что они являются однофазными и характеризуются структурой витлокита.

С использованием обоих методов синтезированы гадолиний-замещенные трикальцийфосфаты с содержанием гадолиния от 0 до 4.8% масс. Синтезированные соединения исследованы методами РФА, ИК, ЭПР спектроскопии, термогравиметрии.

Полученные соединения впоследствии будут использованы в качестве материала для получения керамики медицинского назначения.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 075-00328-21-00.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ С 1-(1,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)-4,4-ДИФТОР-1,3-БУТАНДИОНОМ

Гончаренко В.Е.¹, Лунёв А.М.¹, Сидорук А.В.¹, Кискин М.А.², Белоусов Ю.А.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

victo.goncharenko@gmail.com

Смешаннометаллические комплексы лантанидов представляют собой сравнительно новый круг объектов, интересных с практической точки зрения. Они могут применяться в качестве люминофоров с настраиваемыми цветовыми координатами, источников белого света, люминесцентных термометров и химических сенсоров. Работа перечисленных средств определяется эффективностью и кинетическими параметрами переноса энергии возбуждения в системе лиганд-лантанид¹-лантанид², причем эффективность переноса энергии с одного иона лантанида на другой существенно зависит от расстояния между атомами металлов в структуре.

В настоящей работе синтезирована серия смешаннометаллических комплексов $[(Ln^1_x Ln^2_{1-x} L_3(H_2O)_2)]$, где $Ln^1, Ln^2 = Eu, Tb, Gd$, а $L = 1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4-дифтор-1,3-бутандион$. Небольшое расстояние между атомами лантанидов в структуре и вид кинетических зависимостей затухания люминесценции свидетельствует о наличии переноса энергии возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} . Для учета переноса энергии при теоретическом описании кинетических кривых была разработана и использована модель одностороннего переноса энергии, что привело к высокому качеству описания экспериментальных данных.

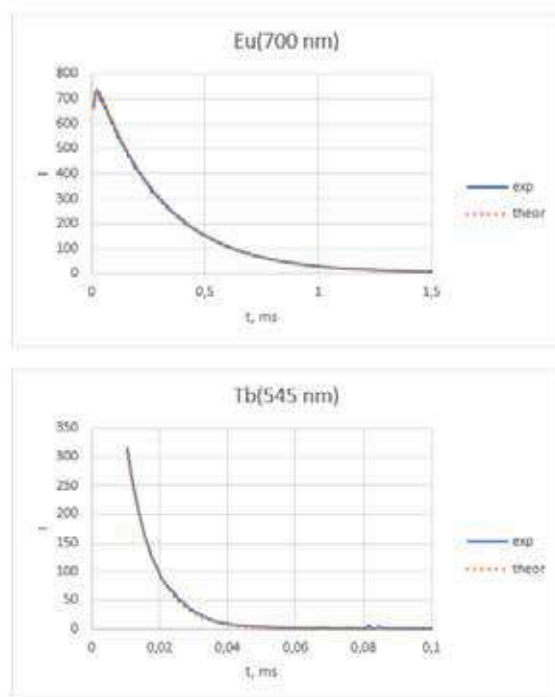


Рис. 1,2. Соответствие разработанной теоретической модели экспериментальным данным затухания люминесценции на примере комплекса $[Eu_{0.25}Tb_{0.75}L_3(H_2O)_2]$

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-33-70208.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ Zn(II)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

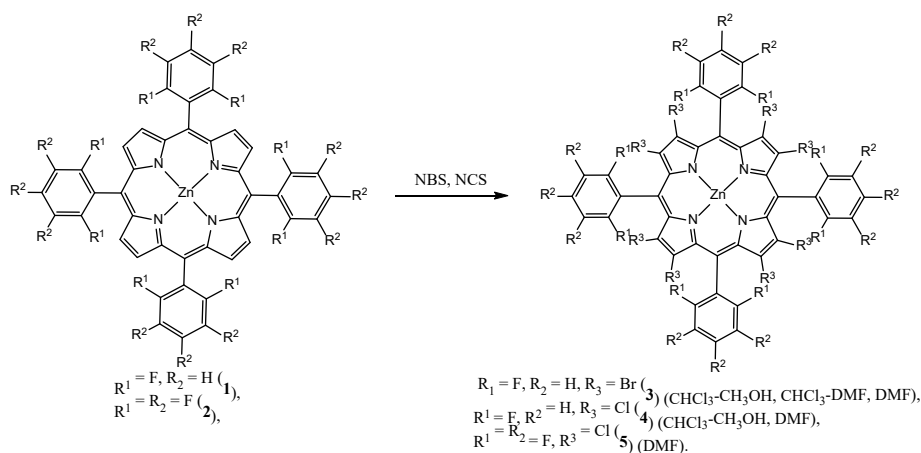
Дмитриева О.А., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

dmitrievao.a@yandex.ru

Известно, что галогензамещенные порфирины и их металлокомплексы применяют в качестве полупроводников, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, а также при создании новых материалов, обладающих требуемыми каталитическими и нелинейно-оптическими свойствами.

В настоящей работе осуществлено исчерпывающее бромирование и хлорирование β -положений Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (**1**) с помощью N-бромсукцинимид (NBS) и N-хлорсукцинимид (NCS) в смешанных растворителях и в диметилформамиде (ДМФА). При взаимодействии Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (**2**) с избытком NCS в ДМФА получен β -октахлорзамещенный Zn(II)-порфирин.



Показано, что при кипячении комплекса **1** с NBS (мольное соотношение 1:20) в смеси хлороформ-метанол в течение 5 мин образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (**3**). Бромирование комплекса цинка **1** избытком NBS в смеси хлороформ-диметилформамид и в ДМФА при комнатной температуре также приводит к образованию соединения **3**. При взаимодействии 2,6-дифторзамещенного комплекса цинка **1** с NCS (мольное соотношение реагентов 1:20) в кипящей смеси хлороформ-метанол в течение 1.5 ч образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (**4**). Соединение **4** получено также при взаимодействии комплекса цинка **1** с избытком NCS в ДМФА в течение 3 суток. Хлорирование комплекса **2** большим избытком NCS в ДМФА при комнатной температуре в течение 2-3 суток приводит к образованию Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (**5**).

Изучено влияние природы и положения заместителей на спектрально-флуоресцентные свойства синтезированных соединений. Показано, что с увеличением количества атомов фтора в фенильных кольцах комплексов цинка (соединения **2**, **5**) наблюдается bathochromный сдвиг полос в спектре излучения и снижение вероятности электронного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ по сравнению с *орто*-фторзамещенными комплексами цинка **1**, **4**. Установлено, что хлорирование β -положений пиррольных колец порфиринов цинка в 3–5 раз снижает квантовый выход флуоресценции по сравнению с исходными комплексами **1**, **2**. Введение атомов брома в пиррольные кольца макроцикла **1** приводит к полному тушению флуоресценции.

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной и ЯМР 1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Мегагранта Министерства Науки и Высшего Образования РФ, № 2020-220-08-8565.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА «ТЯЖЕЛОГО» АТОМА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III)

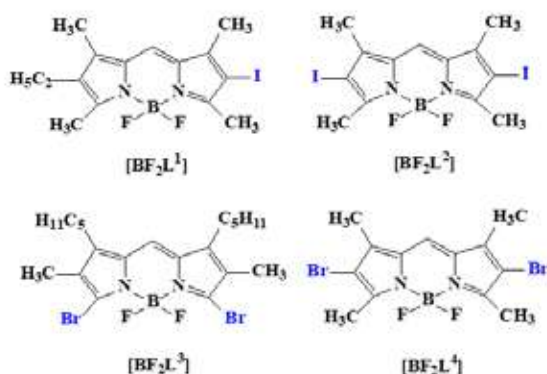
Дудина В.С.^{1,2}, Нуранеева Е.Н.^{1,2}, Гусева Г.Б.², Антипа Е.В.²

¹ФГБОУ ВО ИГХТУ, Иваново, Россия

²ИХР РАН, Иваново, Россия

dudinav2401@mail.ru

Рост резистентности патогенных микроорганизмов к антибиотикам стал одной из грозных проблем здравоохранения многих стран мира и инициировал поиск альтернативных терапевтических стратегий. В связи с этим исследователи большое внимание уделяют фотодинамической антибактериальной терапии, в основе которой лежит использование фотосенсибилизирующих агентов. Одними из весьма перспективных кандидатов в фотосенсибилизаторы на сегодняшний день являются галогензамещенные дипиррометенаты бора(III) (BODIPY), наделенные эффективной фосфоресценцией и генерацией синглетного кислорода. Однако, влияние молекулярного строения и свойств среды на фотохимические и фотофизические свойства галогенированных дипиррометеновых люминофоров систематически не изучено. В связи с этим, целью работы стали синтез и сравнительный анализ влияния эффекта тяжелого атома на спектрально-люминесцентные, генерационные свойства и фотостабильность серии иод- и бромзамещенных дипиррометенатов бора(III) в зависимости от структурных факторов и свойств среды.



В работе представлены методики синтеза хелатов бора(III) с 4-моиод-, 4,4'-дииод-, 4,4'- и 5,5'-дибромзамещенными дипиррометенами $[BF_2L^{1-4}]$, состав и чистота которых подтверждены результатами РСА, ¹H ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Количественные спектральные характеристики хелатов получены в широком ряду органических растворителей различной полярности (*n*-C₆H₁₂, C₆H₆, толуол, CHCl₃, PrOH-1, октанол-1, ДМФА). Установлено, что синтезированные иод- и бромзамещенные дипиррометенаты бора(III) обладают интенсивными хромофорными свойствами (ϵ 4.54–5.03 л/моль·см) с максимумом основной полосы поглощения при $\lambda_{abs}^1 = 527\text{--}544$ нм. В общем случае сольватхромный эффект проявляется в заметном (5–12 нм) батохромном сдвиге λ_{abs}^1 при замене полярных электроно- и протондонорных растворителей

на предельные и ароматические углеводороды. Спектры флуоресценции $[BF_2L^{1-4}]$ в изученных растворителях имеют одну полосу с максимумом в диапазоне $\lambda_{fl}^1 = 543\text{--}553$ нм и зеркально отображают спектр поглощения. Иодирование дипиррометенатов $[BF_2L^1]$ и $[BF_2L^2]$ понижает (6–35 раз) квантовый выход флуоресценции (ϕ^f) в сравнении с бромзамещенными аналогами $[BF_2L^3]$ и $[BF_2L^4]$, что обусловлено усилением интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого» атома. Результаты исследований показали, что все четыре комплекса $[BF_2L^{1-4}]$ проявляют фосфоресценцию в ближней к ИК области. Максимумы полос в спектрах фосфоресценции (77 К) люминофоров $[BF_2L^{1-4}]$ находятся при 788, 792, 802 и 795 нм соответственно. Минимальное значение квантового выхода фосфоресценции ($\phi^{ph} = 0.006$) наблюдается для 4,4'-дибромзамещенного хелата $[BF_2L^4]$. Введение атомов брома в 5,5'-позиции пиррольных колец дипиррометенового лиганда сопровождается увеличением квантового выхода фосфоресценции $[BF_2L^3]$ в 30 раз ($\phi^{ph} = 0.018$) в сравнении с 4,4'-дибромзамещенным аналогом $[BF_2L^3]$. Наибольшее усиление (до 100 раз) фосфоресценции дает симметричное замещение атомами йода по 4,4'-позициям пиррольного остова хелата $[BF_2L^2]$ в сравнении с $[BF_2L^1]$, $[BF_2L^3]$ и $[BF_2L^4]$ люминофорами. Оценка фотостабильности дипиррометенатов $[BF_2L^{1-4}]$ проведена в растворах *n*-C₆H₁₂ и октанола-1 при УФ облучении. Установлено, что фотодеструкция $[BF_2L^{1-4}]$ включает начальные стадии дегалогенирования люминофоров и имеет природу фотосенсибилизированного процесса, эффективность которого зависит от особенностей молекулярного строения и свойств среды. Замена атомов брома на иод в молекулярной структуре BODIPY проявляется в понижении периода полураспада $\tau_{1/2}$ от 44 до 120 часов и от 93 до 262 часов в растворах *n*-C₆H₁₂ и октанола-1, соответственно, в последовательности соединений $[BF_2L^4] > [BF_2L^3] > [BF_2L^1] > [BF_2L^2]$. Сравнительный анализ эффективности генерации синглетного кислорода (ФД) проведен в растворах этанола и октанола-1. Для иод- и бромзамещенных $[BF_2L^{1-4}]$ величина ФД составляет от 60 до 100% и слабо зависит от свойств среды.

Полученные результаты позволяют рекомендовать иод- и бромзамещенные дипиррометенаты бора(III) $[BF_2L^{1-4}]$ для разработки фотосенсибилизаторов для фотодинамической антибактериальной терапии и флуоресцентных меток, сенсоров.

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Завельская К.С., Жданова К.А., Брагина Н.А.

*МИРЭА - Российский технологический университет,
119571, Москва, пр. Вернадского, 86
ksuzavelski@gmail.com*

Бактериальные инфекции, связанные с антибиотикорезистентностью, уносят по меньшей мере 700 тысяч жизней в год во всем мире и, по прогнозам, к 2050 году смертность достигнет 10 миллионов в год. [1] Антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) с использованием порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) является потенциальной альтернативой действию традиционных антибиотиков. В АФДТ свет, ФС и молекулярный кислород применяют для создания активных форм кислорода, способных вызывать окислительное повреждение клеточных мембран бактерий и их дальнейшую гибель. [2] Особый интерес в борьбе как с грамположительными, так и с грамотрицательными бактериями представляют амфифильные катионные порфирины и их металлокомплексы.

Количество и положение положительных зарядов связано с амфифильностью соединений и, следовательно, с их фотодинамической активностью. [3] В данной работе был предложен синтез порфиринов, имеющих 8 положительно заряженных пиридиновых групп, а также их медных и цинковых комплексов (Рис. 1). Синтез осуществлялся в несколько стадий: 1) получение замещенных альдегидов реакцией алкилирования, 2) получение бромзамещенных порфиринов по методу Адлера-Лонго, 3) введение соответствующего металла в макроцикл через ацетаты металлов, 4) реакция кватернизации пиридина с получением конечных катионных порфиринов. Все полученные соединения были водорастворимы.

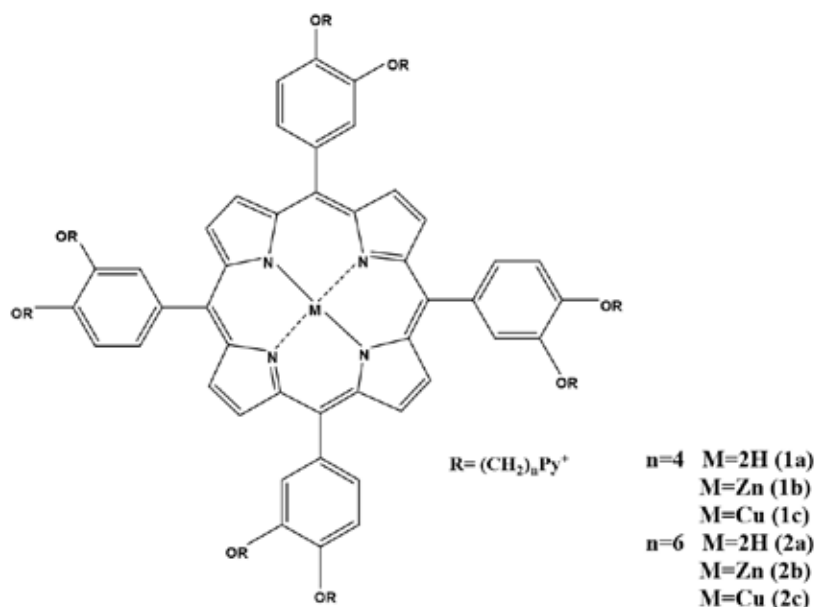


Рис. 1. Структура полученных порфиринов

Методами УФ-, 1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии были установлены индивидуальность и структуры синтезированных порфиринов. Далее планируется провести биологические испытания по изучению темновой токсичности и фотодинамической активности данных порфиринов.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (проект №20-73-00286).

[1] O'Neill. Antimicrobial Resistance: Tackling a crisis for the health and wealth of nations // Review on antimicrobial resistance. 2014.

[2] Hamblin M.R., Abrahamse H. Can light-based approaches overcome antimicrobial resistance? // Drug Dev. Res. 2019. Vol. 80, № 1. P. 48–67.

[3] Vandrezen C.C. In vitro photodynamic inactivation of conidia of the phytopathogenic fungus Colletotrichum graminicola with cationic porphyrins // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. T. 15. № 5. С. 673–681.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) С (Е)-3-(4-ХЛОРБЕНЗИЛИДЕН)-1-ПИРРОЛИНОМ

Зверева О.В., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Ерёменко И.Л.

Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

lesja.zvereva@gmail.com, juliavoronina@mail.ru

Синтез координационных соединений на сегодняшний день представляет собой один из самых быстро развивающихся разделов химии. Это связано с большим структурным разнообразием получаемых соединений, и возможностью применения данных соединений в различных областях: в катализе, в разработке материалов и лекарственных средств. Координационные соединения с производными пирролина в качестве N-донорного лиганда представляют особый интерес в связи с их потенциальной биологической активностью. Так, пирролидиновый цикл входит в состав множества биологически активных соединений, как природных (алкалоиды никотин, гигрин; аминокислота пролин), так и синтетических [1]. Введение гетероцикла в координационную сферу различных металлов позволит получить новые соединения, потенциально обладающие биологической активностью.

В данной работе представлены результаты синтеза и проанализирована структура координационных соединений с (Е)-3-(4-хлорбензилиден)-1-пирролином (**L**) в качестве лиганда.

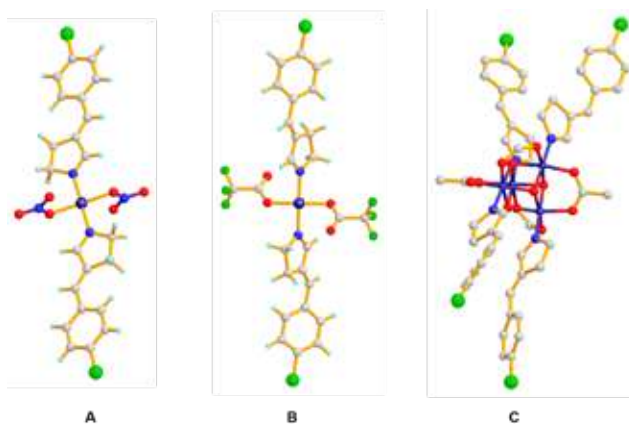


Рис. 1. Структура изученных соединений в кристаллах. В структуре **C** атомы водорода и метильные группы опущены для ясности рисунка

В случае соединений меди(II) было показано, что природа исходной соли металла влияет на структуру образующихся соединений. При использовании в качестве реагента нитрата меди(II) образуется молекулярный мооядерный комплекс $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ (**A**). Замена нитрата меди(II) на ацетат приводит к формированию линейного полимера $[\text{CuL}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$ (**B**). В обеих реакциях лиганд был использован в виде соли с трифторацетатом.

При синтезе соединения кобальта в качестве реагента использовали трифторацетат (Е)-3-(4-хлорбензилиден)-2-(ди-п-толилфосфорил)-пирролидиния, однако в результате реакции было выделено соединение с (Е)-3-(4-хлорбензилиден)-1-пирролином в составе $[\text{Co}_4\text{L}_4(\text{OAc})_4]$ (**C**).

[1] A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.S. Melyashova, J. K. Voronina, A.G. Strel'nik, S.Z. Vatsadze, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin. Tandem intramolecular cyclisation/1,3-aryl shift in N-(4,4-diethoxybutyl)-1-arylmethanimines (Kazan reaction): synthesis of 3-benzylidene-1-pyrrolines // RSC Adv. 2017 №7 50955–50960.

СИНТЕЗ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ

**Иванцова А.В.¹, Вяльба Ф.Ю.¹, Брагина Н.А.¹, Миронов А.Ф.¹, Карпеченко Н.Ю.²,
Жданова К.А.¹**

¹МИРЭА - Российский технологический университет, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86,
ivantsova_nasta@mail.ru

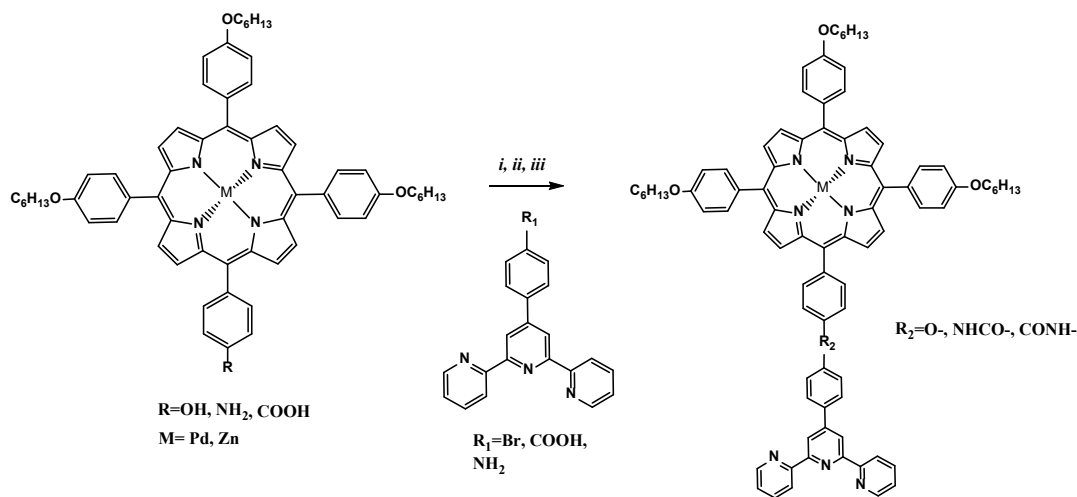
²ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н.Блохина», 115478, Москва, Каширское ш., 23

В настоящее время для успешного лечения онкологических заболеваний требуется развитие диагностических методов. Разработка бинарных агентов, тераностиков, позволяет совместить визуализацию и последующую терапию. Фотодинамическая терапия зарекомендовала себя как малоинвазивный метод лечения новообразований [1]. Объединение фотодинамической терапии (ФДТ) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) является перспективным подходом для лечения рака.

Данная работа посвящена синтезу производных терпиридина и созданию конъюгатов на их основе с мезо-арилпорфиринами и их металлокомплексами. Терпиридин, имеющий три азотных координационных центра представляет собой лиганд, который может обеспечить плотное хелатирование с различными катионами металлов в почти плоской геометрии. Ряд исследований говорит о возможности использования комплексов Gd^{III} этих соединений в качестве контрастных агентов МРТ [2]. Мезо-арилпорфирины, а также их металлокомплексы в настоящее время широко используются для проведения ФДТ.

В работе были синтезированы несимметрично замещенные порфирины типа АЗВ с остатком гидроксид-, амино- и карбокси-групп и их комплексы с Zn(II) и Pd(II). Коммерчески доступный 4'-(4-метилфенил)-2,2':6'2''-терпиридин модифицировали с целью получения функционально активных производных [3]. Был получен ряд производных (амино-, карбокси-, бром-), которые далее были использованы для создания конъюгатов с мезо-арилпорфиринами и их металлокомплексами.

Для полученных соединений была исследована темновая токсичность IC₅₀ на клетках NKE (эпителий почки человека). Концентрацию соединений, дающую 50% максимального токсического эффекта (IC₅₀), высчитывали из титрационных кривых. Полученные данные свидетельствуют о достаточно низкой темновой токсичности полученных соединений, что позволяет в дальнейшем использовать довольно большие дозы ФС для эффективной ФДТ.



Полученные соединения были охарактеризованы методами УФ-, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии. В дальнейшем планируется исследовать комплексообразующие способности полученных соединений в реакциях с металлами малого (Mn(III), Cu), среднего (Pd(II), Zn(II)) и большого радиусов (Gd(III)) и провести биологические испытания.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект No. 20-33-70218).

[1] А.Ф.Миронов, К.А.Жданова, Н.А.Брагина. Успехи химии. 2018. Т. 87. № 9. С. 859-881.

[2] Wang Y.-Y., Liu Y.-C., Sun H., Guo D.-S. Coord. Chem. Rev. 2019. 395. P.46–62.

[3] Winter A., Egbe D.A.M., Schubert U. S. Org. Lett. 2007. 9(12). P.2345-2348.

КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И ИРИДИЯ С ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Калле П.^{1,2}, Киселева М.А.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

kalle@igic.ras.ru

Координационные соединения металлов 9 группы весьма разнообразны и применяются во многих областях химии и технологии. Например, комплексы кобальта(III) с полипиридиновыми лигандами можно использовать как медиаторы в солнечных элементах, в то время как соединения кобальта(II) известны благодаря своим магнитным характеристикам. Циклометаллированные комплексы Rh(III) и особенно Ir(III) широко востребованы в качестве люминофоров, в фотовольтаике, катализе, медицине. Удобным инструментом для настройки физико-химических свойств является варьирование лигандного окружения металлов. При этом для комплексов Co(III), Rh(III) и Ir(III) остается инвариантным инертная октаэдрическая геометрия центрального иона. Мы предлагаем рассматривать не только химический состав лиганда (заместители) и его строение (размер сопряженной системы), но и те искажения октаэдра, которые вызывают одноименные или разные лиганды, соседствуя у атома металла. За счет стерического напряжения вокруг центрального иона, создаваемого крупными лигандами, может искажаться геометрия комплекса, от чего зависит реакционная способность, стабильность и другие свойства соединения.

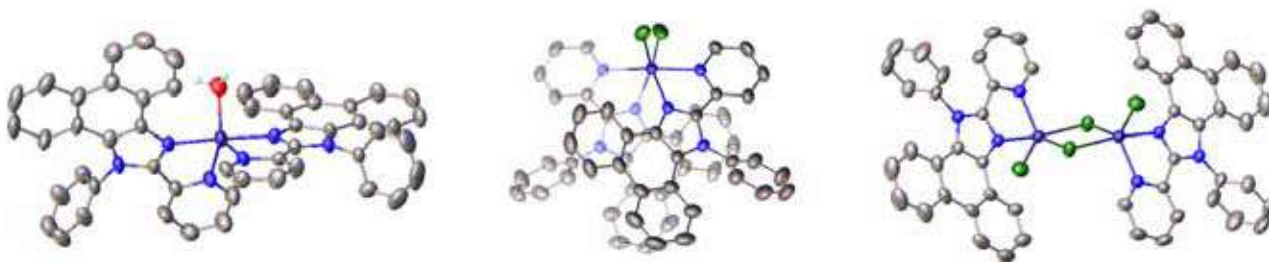


Рис. 1. Структуры комплексов Co(II) с фенантроимидазолами

Структурно изучены комплексы кобальта(II) с азот-донорными лигандами, различающимися количеством гетероароматических сопряженных циклов: производными бензимидазола и фенантроимидазола. Показано, что увеличение размера сопряженной системы препятствует получению *трис*-комплексов с фенантроимидазолами, причем, в зависимости от условий реакции, могут быть выделены разнообразные мономерные и димерные соединения с координационными полиэдрами металла, сильно отличающимися от идеального октаэдра (рис. 1). Попытки окислить *трис*-комплекс Co(II) с бензимидазолом не увенчались успехом.

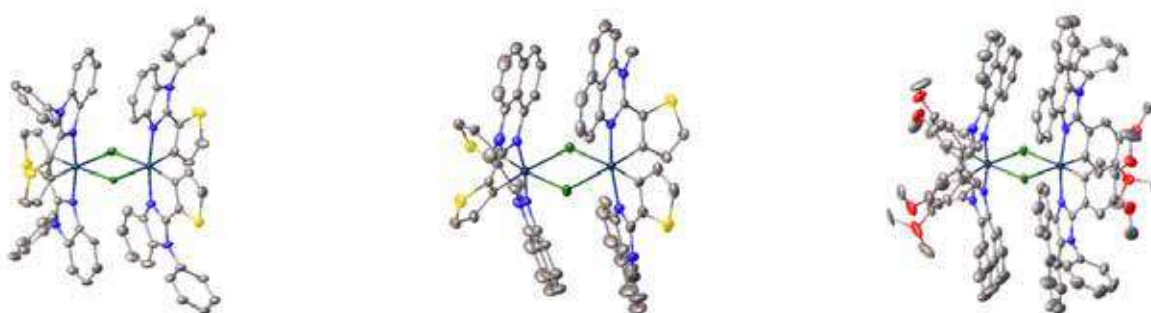


Рис. 2. Структуры комплексов Ir(III) с бензимидазольным (слева), перимидиновым (центр), фенантроимидазольным (справа) лигандами

В ходе работы получена серия комплексов иридия(III) с аналогичными лигандами. С ростом π -системы увеличивается пространственная напряженность в комплексах (рис. 2). Начиная с перимидиновых лигандов заметны сильнейшие искажения октаэдрического окружения, в то время как с фенантроимидазолом удалось выделить уникальный пентакоординированный хлоридный комплекс Ir(III) с тригонально-бипирамидальной конфигурацией. Изменение геометрии комплекса привело к увеличению лабильности комплекса, что было продемонстрировано на реакции в монокристалле замещения хлорида на иодид, проходящей при действии паров иода на монокристалл (рис. 3).

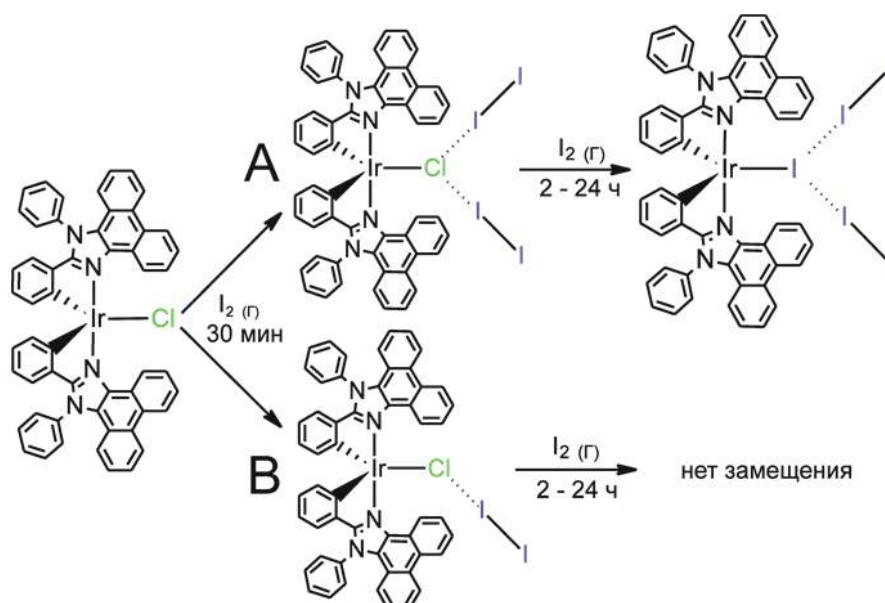


Рис. 3. Схема реакции замещения в монокристалле комплекса Ir(III)

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-1200.2020.3

ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)

Кожемяко О.А.,¹ Луценко И.А.,² Кискин М.А.,² Еременко И.Л.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Широкое распространение туберкулеза с множественной лекарственной устойчивостью диктует необходимость создания противотуберкулезных средств с новым механизмом действия. Связано это с тем, что приобретение микобактериями туберкулеза (МБТ, палочка Коха) устойчивости к какому-либо органическому соединению в составе лекарственного препарата происходит в течение короткого промежутка времени. Поэтому наряду с препаратами традиционного строения должны появиться лекарственные кандидаты с принципиально новыми типами структур и, соответственно, с новыми механизмами действия, например, на основе координационных соединений с эссенциальными металлами. Кобальт – важный микроэлемент, входящий в состав живых организмов от растений (участвует в фиксации молекулярного азота, ускоряет прорастание пыльцы, большое количество кобальта содержится в водорослях) до высокоорганизованных животных. У человека он выполняет незаменимую роль в кроветворении (входит в состав витамина В₁₂), является составной частью ряда ферментов (например, пептидаз), необходим для нормального функционирования нервной системы, печени, поджелудочной железы. В качестве лекарственных препаратов, содержащих кобальт, применяют такие как: витамин В₁₂ антианемический; ферковен (соединение сахара железа и глюконата кобальта) – для восстановления недостатка железа в организме; коамид (комплексный препарат на основе хлорида кобальта и никотинамида), используемый при лечении различных видов анемий и др. Цель данного исследования заключалась в разработке методик синтеза комплексов кобальта(II) при участии биологически активной 2-фуранкарбоновой кислоты (2-HFur) и N-донорными лигандами, установлении структуры и определение их биологической активности *in vitro* в отношении непатогенного модельного для МБТ штамма *Mycobacterium Smegmatis*.

Использование различных стартовых соединений обусловили разные направления реакции и формирующиеся продукты. В качестве исходных соединений для получения комплексов использовались пивалат $[\text{Co}(\text{OH})_n(\text{O})(\text{Piv})_{2-n}]_x$ ($\{\text{Co}(\text{Piv})_2\}_n$) или ацетат кобальта(II). Схема реакции на основе полимерного комплекса кобальта представлена на рисунке 1. В результате в мягких условиях синтеза формируется гексаядерный комплекс $[\text{Co}_6(\text{piv})_8(\text{HPiv})_4(\alpha\text{-Fur})_2(\text{OH})_2]$ (**1**, $\text{piv} = (\text{CH}_3)_3\text{COO}^-$), в котором присутствуют только два остатка 2-фуранкарбоновой кислоты;

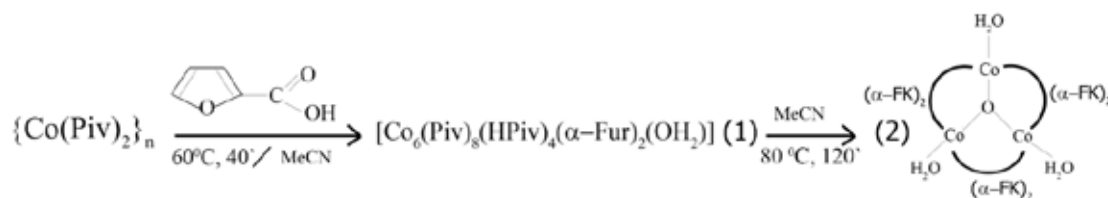


Рисунок 1 – схема реакции получения комплексов **1** и **2**

дальнейшее длительное кипячение промежуточного комплекса **1** приводит к полной замене неактивных Piv-фрагментов на fur и образование треугольного трехъядерного **2** состава $[\text{Co}_3\text{O}(\text{fur})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$. В случае использования в качестве исходного соединения соли ацетата кобальта и дополнительных N-донорных лигандов (1,10-фенантролина (phen), неocupроина (nec)) формируются моно- $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**) или трехъядерный комплексы $[\text{Co}_3(\text{fur})_6(\text{nec})_2]$ (**4**).

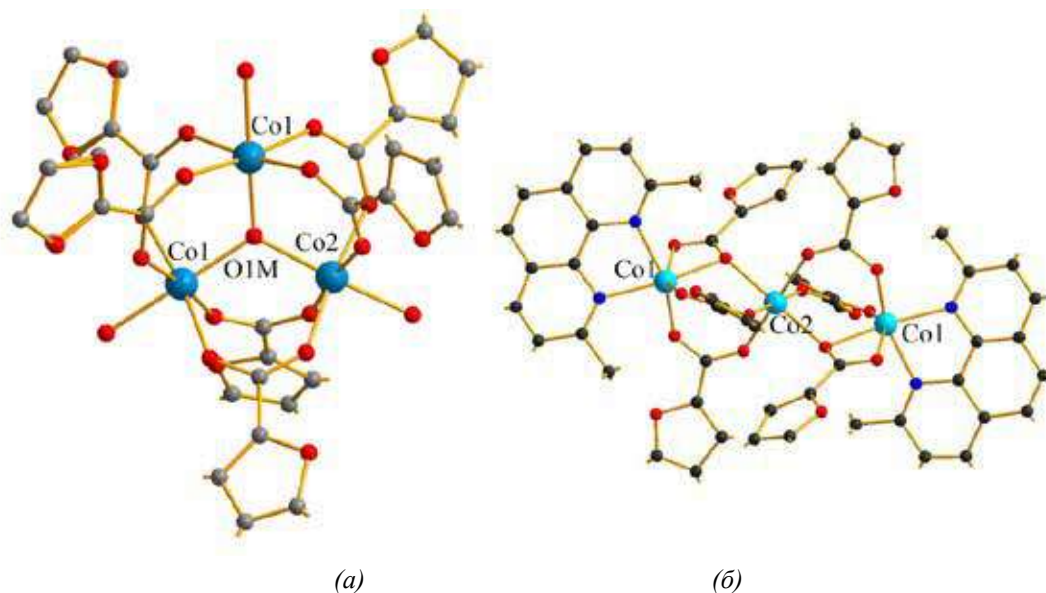


Рисунок 2 – Молекулярные структуры комплексов **2** (a) и **4** (б).

Результаты биологической активности были определены *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 мкг/диск. Концентрация вещества, при которой наблюдается минимальная видимая зона подавления роста, считается МИК, (мкг/диск). Полученные значения соотносились с препаратами первого ряда лечения туберкулеза изониазидом (100 мкг/диск) и рифампицином (10 мкг/диск). Наилучший результат показал мооядерный комплекс **3** (25 мкг/диск) и трехъядерный **4** (50 мкг/диск). Комплексы **1** и **2** показали низкую активность (145 / 120 мкг/диск, соответственно).

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ ЛАНТАНОИДА НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ C—F→Ln ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ С ГЕКСАФТОРИЗОПРОПОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Козлова Е.А., Румянцев Р.В., Фукин Г.К.

Институт металлорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород
ekzlva@iomc.ras.ru

В последние годы наблюдается резкое увеличение интереса к комплексам, потенциально способным к образованию дативных C—F→Ln взаимодействий. В первую очередь это обусловлено тем, что такие комплексы за счет образования внутримолекулярных C—F→Ln дативных взаимодействий приобретают специфические свойства, которые находят широкое применение в различных областях химической науки[1].

С целью изучения энергии и природы таких взаимодействий методом функционала плотности (DFT) и экспериментально-теоретическим подходом, основанным на модели молекулярного инвариома [2] проведено исследование электронного строения ряда комплексов лантаноидов с гексафторизопророксидными лигандами $[Ln(OCH(CF_3)_2)_2(\mu_2-OCH(CF_3)_2)(DME)]_2$ (Ln = Ce (1), Sm (2), Tm (3), Yb (4)). В этом изоструктурном ряду наблюдается тенденция уменьшения ионного радиуса лантаноида от Ce к Yb, которая приводит к увеличению степени заполнения координационной сферы от 92.9(2) до 97.3(2)% (рис.1).

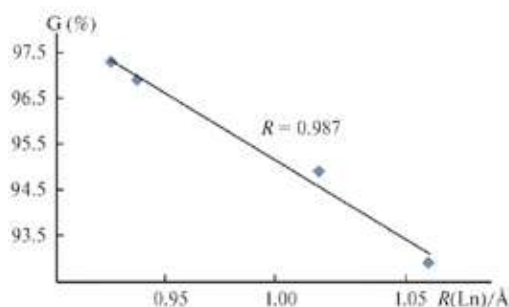


Рис. 1. Зависимость степени заполнения координационной сферы атома лантаноида (G-параметр) от ионного радиуса ($R(Ln^{3+})$) в димерных комплексах 1–4.

Топологический анализ распределения электронной плотности (ЭП) в комплексах 1–4 проведен в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» [3]. Вне зависимости от метода получения распределения ЭП, все взаимодействия Ln—O(DME) и Ln···F в комплексах 1–4 соответствуют типу закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(r) > 0$, $h_e(r) > 0$), тогда как связи лантаноида с гексафторизопророксидными лигандами $(OCH(CF_3)_2)_2$ относятся к типу промежуточных взаимодействий ($\nabla^2\rho(r) > 0$, $h_e(r) \leq 0$).

Метод DFT позволил найти критические точки (3, -1), которые соответствуют Ln···F взаимодействиям в комплексах 1 и 2. Однако в 3 и 4 ожидаемые критические точки (3, -1) обнаружить не удалось. Для подтверждения наличия взаимодействия между этими атомами был произведен расчёт индексов делокализации (DI) электронов [4]. Обнаружена корреляция между значением DI электронной плотности и степенью заполнения координационной сферы лантаноида.

Использование экспериментально-теоретического подхода позволяет локализовать взаимодействия C—F→Ln во всех четырех комплексах 1_{inv} – 4_{inv} по сравнению с оптимизированной молекулой. Анализ распределения ЭП, полученного с использованием молекулярного инвариома, показал, что увеличение степени заполнения координационной сферы (>95%) в комплексах приводит к увеличению расстояния Ln···F и уменьшению энергии взаимодействия между этими атомами.

Топологические характеристики ЭП в координационной сфере атомов металла, полученные с помощью модели молекулярного инвариома, хорошо согласуются с DFT расчетами. Таким образом, распределение ЭП, полученное с помощью этой модели может служить надежной альтернативой высокоуровневым DFT расчетам изолированных молекул.

[1] Maleev A. A., Fagin A. A., Ilichev V. A., Lopatin M. A., Konev A. N., Samsonov M. A., Fukin G. K., Bochkarev M. N. Lanthanide pentafluorophenolates. Synthesis, structure and luminescent properties// J. Organomet. Chem. 2013. 747. 126.

[2] Wandtke C. M., Weil M., Simpson J., Dittrich B. Using invariom modelling to distinguish correct and incorrect central atoms in 'duplicate structures' with neighbouring 3d elements// Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2017. 73. 794.

[3] Bader R. F. Atoms in molecules: a quantum theory – Oxford University Press, Oxford, 1990.

[4] Lu T., Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer// J. Comp. Chem. 2012. 33. 580.

АГРЕГАЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЕВОЙ СОЛИ ТЕТРА-4-(3-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Кулик Д.С., Можаяев С.К., Ерзунов Д.А., Футерман Н.А., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Иваново, Россия

E-mail: kulik_dima@inbox.ru

Процессы ассоциации фталоцианинов металлов в водных и неводных средах влияют на их каталитическую активность. Ассоциация фталоцианинового катализатора значительно снижает его активность из-за ограничения доступа к центральному катиону металла молекул кислорода и субстрата. Карбоксизамещенные фталоцианины имеют важное значение в ряде применений, включая фотодинамическую терапию, благодаря своей хорошей способности генерировать синглетный кислород[1]. Также карбоновые кислоты фталоцианинов хорошо показывают себя в качестве высокоэффективных катализаторов[2] и проявляют лучшие свойства, чем фталоцианины с другими заместителями[3] an almost complete eradication of the tumor can be reached as a consequence of reactive oxygen species (ROS). Также карбоксильная группа обеспечивает фталоцианинам растворимость в воде, что значительно расширяет их области применения[4].

Целью данной работы является исследование свойств натриевой соли тетра-4-(3-карбоксифенокси)-фталоцианина кобальта в водно-щелочных растворах.

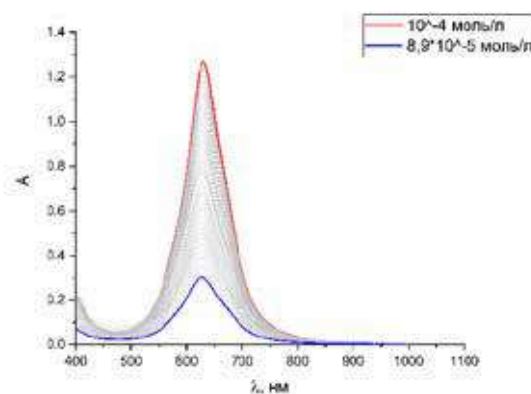


Рис. 1 Разбавление натриевой соли тетра-4-(3-карбоксифенокси)-фталоцианина кобальта от 10^{-4} моль/л до $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Для исследования свойств был приготовлен раствор фталоцианина кобальта с молярной концентрацией 10^{-4} моль/л.

При такой концентрации соединение находится в виде агрегата и даже разбавление до концентрации $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л не приводит к изменению поведения спектральных кривых (рис.2). По виду Q полосы можно судить о том, что уменьшение концентрации не оказывает влияния на данный агрегат.

Для приведения данного соединения в состояние мономера было проведено титрование соединением, способным образовывать модентатный лиганд – пиридином. Вследствие чего наблюдалась мономеризация фталоцианина (рис. 3).

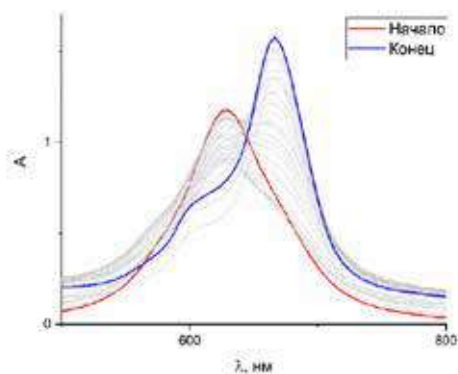


Рис. 2. Титрование натриевой соли тетра-4-(3-карбоксифенокси)-фталоцианина кобальта пиридином

Также был проведен гомогенный катализ окисления диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК). Среди схожих натриевых солей карбоксифталоцианинов данное соединение обладает одной из самых высоких каталитических активностей.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №17-73-20017

Список литературы:

1. Nombona N., Antunes E., Nyokong T. The synthesis and fluorescence behaviour of phthalocyanines unsymmetrically substituted with naphthol and carboxy groups // Dye. Pigment. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 86, № 1. P. 68–73.
2. Mashazi P.N. et al. Surface chemistry and electrocatalytic behaviour of tetra-carboxy substituted iron, cobalt and manganese phthalocyanine monolayers on gold electrode // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53, № 4. P. 1858–1869.
3. Roguin L.P. et al. Zinc(II) phthalocyanines as photosensitizers for antitumor photodynamic therapy // Int. J. Biochem. Cell Biol. Elsevier, 2019. Vol. 114, № May. P. 105575.
4. Sevim A.M., Ilgün C., Gül A. Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing // Dye. Pigment. 2011. Vol. 89, № 2. P. 162–168.

СЕЛЕКТИВНАЯ МОНОРЕБЕРНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГЕКСАХЛОРОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) ПОД ДЕЙСТВИЕМ O_2 - И S_2 -ДИНУКЛЕОФИЛОВ

Лимарев И.П.^{1,2}, Зелинский Г.Е.^{1,2}, Белов А.С.², Вологжанина А.В.²,
Лебедь Е.Г.², Волошин Я.З.^{1,2}

¹Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Москва, Россия
Limarev.1995@mail.ru

Комплексы с инкапсулированным в объемной трехмерной полости макрополициклического лиганда ионом d -металла (клатрохелаты [1]) являются представителями отдельного класса координационных соединений, обладающих уникальными химическими, физико-химическими (включая спектральные) и физическими свойствами. Их функционализация с использованием апикальных заместителей позволяет получить комплексы этого типа с заданной молекулярной структурой, которые обладают целевыми характеристиками.

Монореберная функционализация по схеме 1 гексахлороклатрохелатов железа(II) как реакционноспособных макробициклических молекулярных платформ под действием алифатического (1,2-этандитиол) и ароматических (пирокатехин и 1,2-бензолдителиол) O_2 - и S_2 -динуклеофилов в различных условиях проведения этой реакции (т.е. селективная реакция нуклеофильного замещения атомов хлора в одном из их трех хелатирующих α -диоксиматных фрагментов) привела к монореберно-функционализированным клатрохелатам железа(II) с шестичленным циклическим O_2 - и S_2 -содержащим реберным заместителем, являющимися реакционноспособными тетрахлороклатрохелатными предшественниками, которые способны вступать в дальнейшие реакции нуклеофильного замещения, приводящие к их макробициклическим производным различной природы, геометрии, симметрии и функциональности [2].

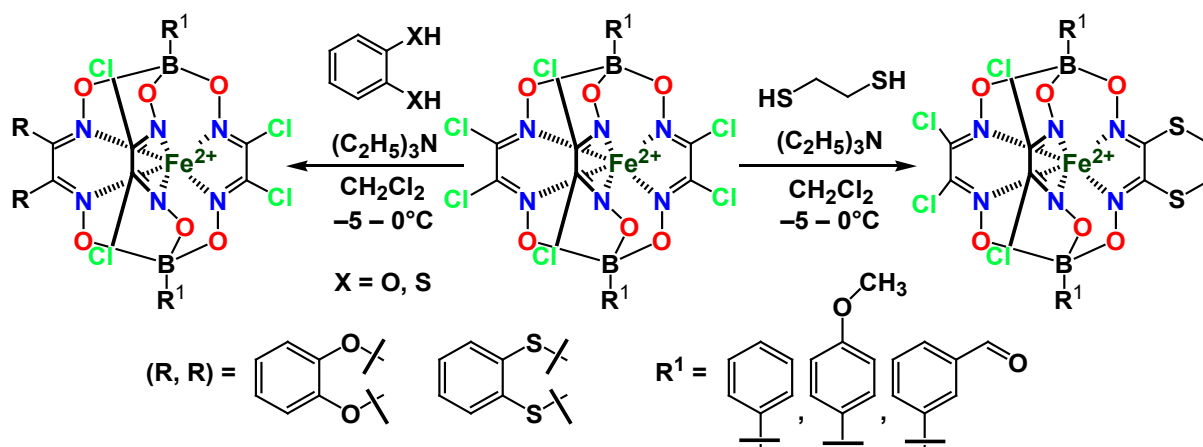


Схема 1

Состав и строение полученных комплексов установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-00300) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-33-60047).

[1] Y.Z. Voloshin, I.G. Belaya, R. Krämer, *Cage metal complexes: clathrochelates revisited*, Springer, Heidelberg, 2017

[Я.З.Волошин, И.Г.Белая, Р.Кремер, *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*, Граница, Москва, 2019].

[2] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, I.G. Belaya, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, *New J. Chem.*, 2018, 42, 56–66.

СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА 2,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА Sn(IV) С ФЛУОРЕСЦЕИНОМ

Лихонина А.Е., Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

talanovaanastasiya@mail.ru

Порфирилаты Sn(IV) являются шестикордиационными комплексами, имеющими два аксиальных лиганда, расположенными по обе стороны макроцикла порфирина. Важнейшим направлением практического применения данных соединений является создание молекулярных фото- и хемо-сенсоров, чьи свойства могут контролироваться за счет температуры, вязкости и pH среды, а также других внешних факторов.

В настоящей работе был осуществлен синтез *дигидроксид*-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилата Sn(IV) (I) и его производного, *бис*-аксиального комплекса порфирилата Sn(IV) с флуоресцеином (II) (Рис. 1), а также проведено исследование их флуоресцентных свойств в среде N,N-диметилформамида (DMF) при различных значениях pH раствора. Благодаря своей яркой флуоресценции, особенно ярко проявляющейся в нейтральных и щелочных средах, флуоресцеин является одной из наиболее распространенных флуоресцентных меток, используемых, например, в биохимии и медицинской химии.

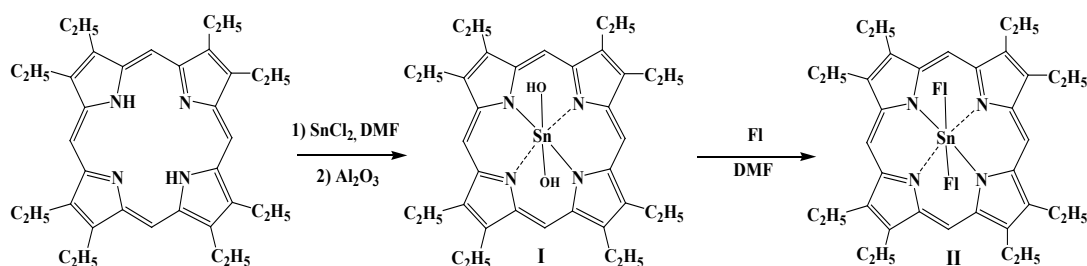


Рис. 1. Схема синтеза *дигидроксид*-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилата Sn(IV) (I) и его производного (II) с двумя молекулами флуоресцеина (Fl).

Установлено, что при введении двух молекул флуоресцеина в состав порфирилата I наблюдается тушение собственной флуоресценции (Фл) Sn(IV)-порфирина в среде DMF почти на 60%. В нейтральной и слабощелочной средах происходит рост интенсивности полос, отвечающих как за флуоресценцию самого Sn(IV)-порфирина, так и флуоресцеиновых фрагментов. Показано, что мере роста щелочности среды, наблюдается постепенное разрушение комплекса II, сопровождающееся ростом интенсивности полосы в области 520 нм и снижением – в области 574 нм. В сильноокислой среде (pH 0.5-4.2), выявлены нехарактерные изменения спектров флуоресценции в области 620-640 нм, связанные, с таутомерными превращениями комплекса II.

В докладе обсуждается влияние химической модификации координационного центра тетрапиррольного макроцикла на спектрально-флуоресцентные свойства полученных соединений.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-73-20079.

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ (III) С БЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И РАЗЛИЧНЫМИ “ЯКОРНЫМИ” ЛИГАНДАМИ — СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мещерякова Е.А.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2} Беззубов С.И.¹

¹ Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

² МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет

elizaveta.meshcheriakova@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III), обладающие большей термодинамической и кинетической устойчивостью и большим потенциалом для модификаций по сравнению с комплексами рутения (II), могут являться перспективными фотосенсибилизирующими красителями в солнечных элементах. Основным недостатком данных соединений на сегодняшний момент является недостаточно высокий молярный коэффициент поглощения (МКП) в видимой области спектра.

В нашей лаборатории ранее были изучены комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенилбензимидазолами и несимметричным ароматическим β-дикетоном, содержащим тиофеновый фрагмент [1], и показана возможность их практического применения в качестве фотосенсибилизаторов. Дальнейшая модификация “антенных” лигандов позволила определить характер влияния заместителей в арильном фрагменте на фотофизические свойства комплексов, а также выявить изменения в структуре, обеспечивающие максимальное поглощение в видимой области спектра.

В настоящей работе в качестве “якорных” лигандов используются ароматические β-дикетоны, содержащие карбоксиметильную группу и функционализированные заместителями различного характера. Такое дополнительное варьирование позволяет произвести более тонкую настройку оптических свойств целевых соединений, а также выявить новые корреляции структура-свойство. Дополнительно проведены синтез и всесторонняя характеристика референсной серии комплексов с широко применяемым 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином в качестве “якорного” лиганда. Во всех полученных комплексах в качестве “антенных” лигандов использованы наиболее перспективные 2-арил/гетероарил-1-фенилбензимидазолы.

На первом практическом этапе работы из IrCl_3 были синтезированы димерные нейтральные комплексы состава $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ (L = 2-арил/гетероарил-1-фенил-бензимидазолы), из которых в дальнейшем синтезировали гетеролептические комплексы $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{X}^-\text{X})]$, где X^-X = соответствующие якорные лиганды (рис.1).

Конечные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (^1H ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для части из них проведен анализ полученных кристаллов с помощью РСА.

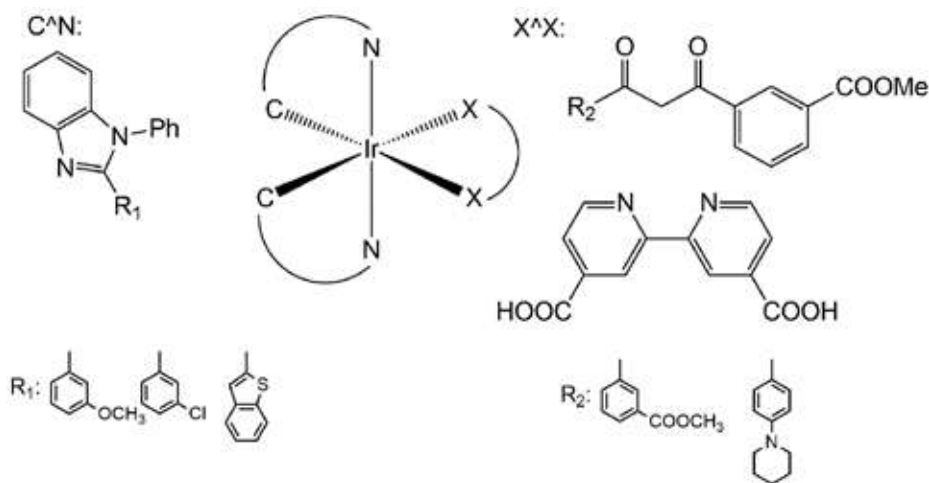


Рис. 1. Комплексы, синтезированные в данной работе

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-00351).

[1] Bezzubov S.I. et al. Aromatic β-Diketone as a Novel Anchoring Ligand in Iridium(III) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020, № 34. P. 3277–3286.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ 3D-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Новикова В.А.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Вологжанина А.В.²,
Сидоров А.А.¹, Ерёменко И.Л.^{1,2}

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

²Лаборатория рентгеноструктурных исследований, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
veronikanovikova02@mail.ru, kamphor@mail.ru

Химия координационных полимеров обширна и востребована во многих сферах. Новым этапом в развитии технологий может стать использование магнитных материалов нового поколения, создаваемых на основе молекулярных магнетиков, благодаря которым увеличится объем записываемой и хранящейся на носителе информации. Наиболее перспективными являются соединения, которые меняют магнитные свойства при внешнем воздействии на полимер из-за изменения его структуры. Для конструирования таких соединений, в частности, применяют лиганды с кратными связями, так как такие соединения способны вступать в реакцию твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения под действием УФ-облучения.

Ранее было установлено, что циннамилиденмалоновая кислота [1] способна вступать в данную реакцию. Также перспективным объектом для получения фоточувствительных полимеров является аллилмалоновая кислота [2].

Методом медленного смешения были получены соединения меди(II), марганца(II) и кобальта(II) с анионами аллилмалоновой кислоты (Amal) и N-донорными лигандами 1,2-бис-(4-пиридил)этиленом (bpe), 1,2-бис-(4-пиридил)этаном (bpa) и 4,4'-бипиридиллом (bpy) $\{[Cu(Amal)(bpe)] \cdot 2H_2O\}_n$ (1), $\{[Cu(Amal)(bpa)] \cdot 2H_2O\}_n$ (2), $[Mn_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpe)]_n$ (3), $[Co_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpy)]_n$ (4). Была проведена серия реакций с целью получения координационных полимеров, содержащих ранее не использовавшиеся в качестве лигандов анионы циннамилиденмалоновой кислоты. В результате проведенной работы были получены и выделены полимеры кобальта(II) и цинка(II) с анионами циннамилиденмалоновой кислоты и N-донорными лигандами $[Co(H_2O)(bpa)(CinAm)]_n$ (5), $\{[Co(H_2O)(bpy)(CinAm)] \cdot H_2O \cdot DMFA \cdot MeCN\}_n$ (6), $\{[Zn(bpe)(CinAm)] \cdot 2.5H_2O \cdot 0.5DMFA \cdot 0.5MeCN\}_n$ (7).

Строение полученных соединений было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что соединения (1), (2) являются 2D-координационными полимерами, а соединения (3), (4), (5), (6) и (7) – 3D-координационными полимерами.

На данный момент соединения исследуются на возможность протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

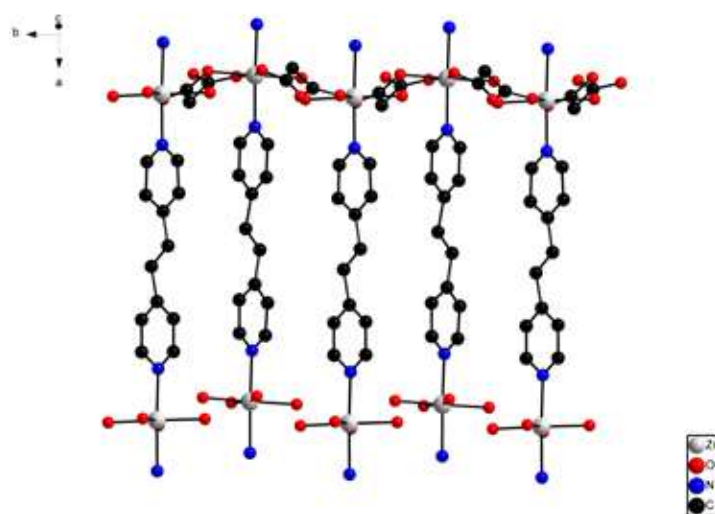


Рисунок 1 – Фрагмент соединения $[Zn(bpe)(CinAm)]_n$ (7) по данным PCA
(заместители в анионах кислоты и атомы водорода не показаны)

[1] Sh. Weathersby, B. Dinkelmeyer, R. Pike, S. Huffman, Tetrahedron Letters, 2018, 59, 3453

[2] A.D. Volodin, A.A. Korlyukov, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, A.V. Vologzhanina, Chem.Comm. 2018, 54, 13861

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛОМЕНТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 1,2-ДИФЕНИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛОМ И РАЗЛИЧНЫМИ N,O-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ныхрикова Е.В.^{1,2}, Татарин С.В.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

*1*Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН
*2*МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет
 nihrikova.kate@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли широкое применение во многих областях химии благодаря их уникальным фотофизическим и электрохимическим свойствам, исключительной термодинамической и кинетической стабильности.

Ранее было показано, что взаимодействие гидрата трихлорида иридия с 1,2-дифенилфенантроимидазолом приводит к уникальному пентакоординированному комплексу, несмотря на сильные предпочтения иона иридия (III) к октаэдрическому окружению. В данной работе установлено, что данный комплекс активно вступает в реакцию с различными моно и бидентатными лигандами: пиридином, 2- и 4-пиридинкарбоновыми кислотами, 2-гидроксиметилпиридином, 2-(2-пиридил) этиламином и диметилдитиокарбаматом натрия. Продукты реакций изучены ¹H ЯМР, РСА УФ-спектроскопией. Изменение координационного окружения иридия(III) сопровождается изменением его геометрии и фотохимических свойств. Это свойство может найти применение в медицине в качестве диагностики pH-зависимых процессов организма.

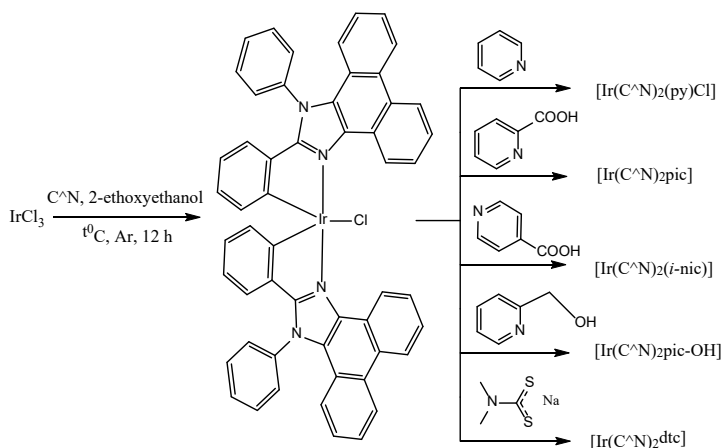


Схема 1. Реакция получения хлоридного димера и его превращения при действии моно- и бидентатных лигандов.

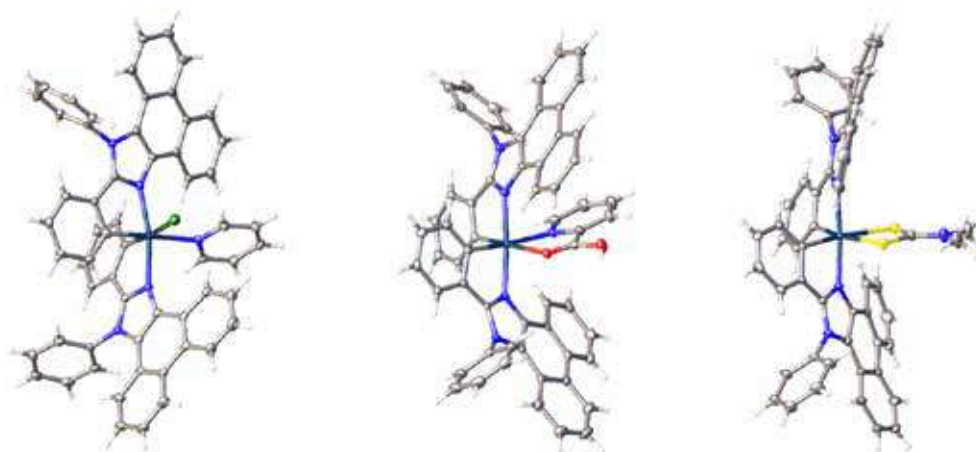


Рис. 1. Молекулярные структуры некоторых полученных комплексов. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА НА ОСНОВЕ S, N, S – ЛИГАНДОВ КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ.

Серова В.А.^{1,2}, Манкаев Б.Н.^{1,2}.

¹Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
valeriia.serova@chemistry.msu.ru

Получение биоразлагаемых полимеров - актуальная задача современной науки, поскольку такие вещества обладают широким спектром полезных свойств. Двумя основными областями их применения являются медицина и производство упаковочных материалов. [1,2] Наиболее подходящим способом синтеза таких полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ring opening polymerization – ROP) циклических сложных эфиров, осуществляемая в присутствии инициатора – комплекса металла.

В промышленности наибольшую популярность имеет бисоктаноат олова, требующий высоких температур и являющийся токсичным. Также получающиеся при его использовании полимеры имеют высокое молекулярно-массовое распределение (ММР), что может сказаться на характеристиках полимера. Учитывая все это, поиск новых инициаторов, обладающих высокой активностью при невысоких температурах и являющихся нетоксичными, является актуальной задачей.

В последнее время всё большее внимание привлекают комплексы на основе алюминия и цинка. Комплексы цинка являются одними из наиболее активных инициаторов ROP и представляют собой хорошую альтернативу другим существующим комплексам, используемым для получения биоразлагаемых полиэфиров, с точки зрения активности, стереоселективности и биосовместимости. [3,4]

Характеристики получаемых полимеров сильно зависят от структуры используемого инициатора, которая определяется структурой лиганда. Лиганд должен удовлетворять нескольким требованиям. Он должен обладать достаточной стерической нагруженностью, чтобы стабилизировать мономерную форму комплекса, которые, обычно, проявляют более высокую активность в ROP, так как металлоцентр остается доступным для атаки мономера. Также желательно, чтобы лиганд мог образовывать одну или две координационные связи с атомом металлом для дополнительной стабилизации.

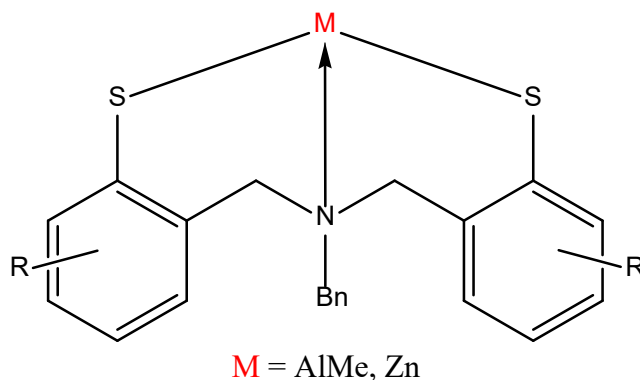


Рис. 1. Структура комплексов алюминия и цинка.

Поэтому особый интерес представляют лиганды, в которых возможна стабилизация атома металла за счет гетероатомов, например, пниктоген- и халькогенсодержащие производные. Среди этих соединений наиболее изучены производные на основе азота и кислорода, их тяжелые аналоги, в частности производные на основе серы, менее изучены. В качестве целевых лигандов в ходе данной работы нами были выбраны замещенные аминокислоты (тиофенолы), причем структура лиганда модифицировалась в направлении увеличения его стерической нагруженности. С точки зрения успешного использования этих комплексов в катализе, лиганд удовлетворяет вышеперечисленным требованиям.

Целью нашей работы было получение новых комплексов алюминия и цинка на основе аминокислот (тиофенолов), выделение в индивидуальном виде, установление структуры и исследование их каталитической активности в полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-13-00391).

- [1] *Asghari, F.; Samiei, M.; Adibkia, K.; Akbarzadeh, A.; and Davaran, S.*, Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology, 2017, 45(2), 185–192.
- [2] *Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; and Rosa, M. D.*, Trends Food Sci. Technol., 2008, 19, 634–643.
- [3] *Wheaton, C. A.; Hayes P. G.; Ireland B. J.*, Dalton Trans., 2009, 4832–4846.
- [4] *Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams C. K.*, Polymer Reviews, 2008, 48, 11–63.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ НА ОСНОВЕ 1-(КАРБОКСИМЕТИЛ)-1Н-ПИРАЗОЛ-3,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сидорук А. В.¹, Лунёв А.М.¹, Гончаренко В.Е.¹, Кискин М.А.², Белоусов Ю.А.¹

*1Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
2Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
avs_1999@mail.ru*

Исторически лантаноиды принято разделять на две подгруппы: «цериевую» для лёгких лантаноидов и «иттриевую» для тяжёлых. Лантаноидное сжатие часто приводит к уменьшению координационных чисел при переходе к тяжёлым элементам, что в случае комплексов с полидентатными лигандами может приводить к изменению размерности полимера. Тем не менее, в пределах одной подгруппы существуют изоструктурные комплексные соединения, для которых становится возможным получение смешаннометаллических фаз, перспективных для применения в качестве источников белого света, люминесцентных термометров и ратиометрических сенсорных материалов.

В настоящей работе исследуются координационные соединения на основе нового лиганда – 1-(карбоксиметил)-1Н-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H_3L) и лантаноидов состава $[LnL(H_2O)_x]$. Кристаллические структуры комплексов европия, диспрозия и иттербия определены методом РСА. Согласно данным РФА, одну изоструктурную группу представляют производные Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} – трёхмерные металлоорганические каркасные полимеры (MOF) $[LnL(H_2O)_2]$, а другую – комплексы Dy^{3+} - Yb^{3+} $[LnL(H_2O)]$, являющиеся 2D-полимерами. Полученные соединения проявляют металл-центрированную люминесценцию, сенсibilизированную антенным лигандом.

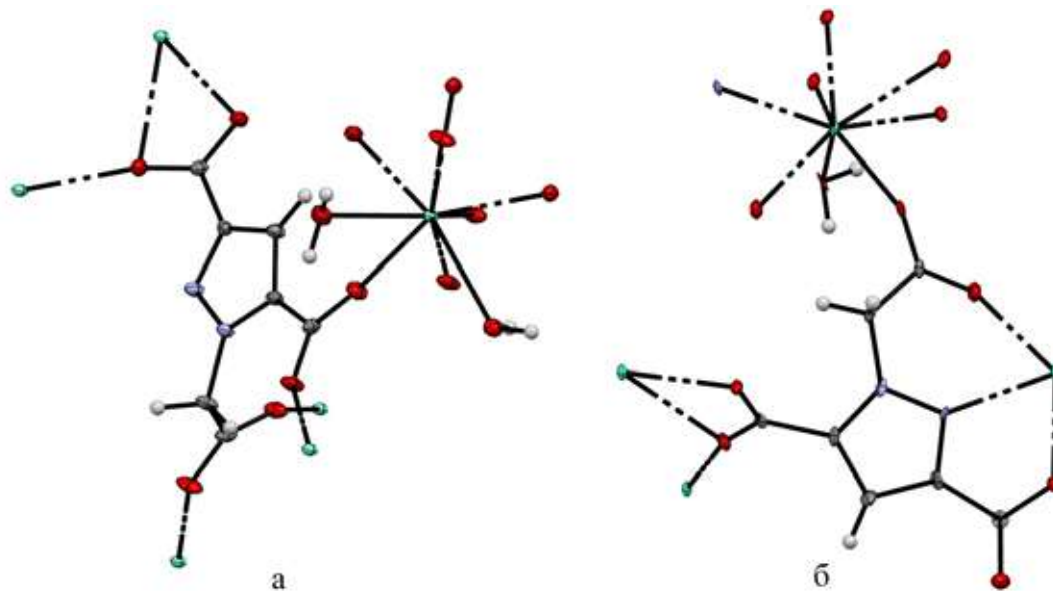


Рисунок 1. Кристаллическая структура комплексов (а) европия, (б) диспрозия

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00263.

ТЕРМОДИНАМИКА СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ PbO И ZnO

Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Алиханян А.С.

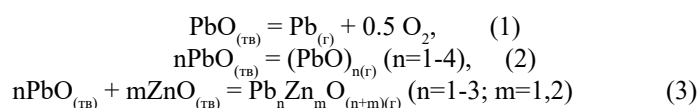
*Лаборатория физических методов исследования строения
и термодинамики неорганических соединений ИОНХ*

Оксиды свинца и цинка являются одними из основных компонентов большого ряда стекол с различными свойствами и назначением, термические, оптические и механические характеристики которых существенно зависят от их состава. В течении длительного высокотемпературного процесса производства стекла состав шихты может неконтролируемо меняться не только за счет разной летучести компонентов, но и за счет образования сложных оксидов в газовой фазе, что неизбежно должно привести к изменению свойств получаемого стекла. В связи с этим весьма актуальны высокотемпературные исследования состава насыщенного пара над системой PbO-ZnO.

Молекула	Давление	Молекула	Давление
Pb	8.04×10^{-6}	Pb ₂ ZnO ₃	0.61×10^{-7}
O ₂	1.58×10^{-6}	PbZn ₂ O ₃	2.17×10^{-6}
PbO	6.58×10^{-6}	Pb ₂ Zn ₂ O ₄	0.10×10^{-6}
Pb ₂ O ₂	1.73×10^{-5}	Pb ₃ ZnO ₄	7.10×10^{-8}
PbZnO ₂	1.21×10^{-6}	Pb ₄ O ₄	8.17×10^{-6}
Pb ₃ O ₃	1.52×10^{-6}		

Таблица 1 Величины парциальных давлений (атм) насыщенного пара над системой PbO-ZnO при T=1110 K

Работа выполнена эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур 1010-1120 K. В работе использовались камеры из оксида циркония с алундовыми крышками с отношением площади испарения к эффективной площади эффузии ~200. По данным масс-спектрометрии в исследуемом температурном интервале в газовой фазе над системой содержались не только молекулы оксида свинца и его ассоциаты (PbO)_n, где n= 2-4, но и молекулы смешанных оксидов PbZnO₂, PbZn₂O₃, Pb₂ZnO₃, Pb₂Zn₂O₄, Pb₃ZnO₄ и атомы свинца. При полном испарении навесок начального состава 50 моль% PbO нелетучий остаток представлял собой чистый ZnO, что полностью согласуется с фазовой диаграммой и свидетельствует о постоянстве и близости к единице активности свинца и цинка в процессе сублимации системы. Следовательно, процесс парообразования в этой системе может быть описан следующими гетерофазными реакциями:



Реакция	$\Delta_r H_{1075}^0$	$\Delta_r H_{298}^0$
$\text{PbO}_{(к)} = \text{PbO}_{(г)}$	300.4 ± 5.0	310.1 ± 5.5
$2\text{PbO}_{(к)} = (\text{PbO})_{2(г)}$	305.5 ± 6.3	310.2 ± 8.0
$3\text{PbO}_{(к)} = (\text{PbO})_{3(г)}$	321.0 ± 10.1	325.7 ± 12.0
$4\text{PbO}_{(к)} = (\text{PbO})_{4(г)}$	296.0 ± 8.1	310.3 ± 12.5

Таблица 2 Стандартные энтальпии реакций сублимации оксидов свинца (кДж/моль)

Рассчитанные величины парциальных давлений представлен в таблице 1. По найденным величинам парциальных давлений над системой PbO-ZnO рассчитали мольный состав металлов в газовой фазе, который оказался равен: n(Pb) = 94.0 моль.%, n(Zn) = 6.0 моль.%.

Реакция	$\Delta_f H_{1075}^0$	$\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$
$PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = PbZnO_{2(r)}$	292.9 ± 4.0	297.1 ± 6.0	290.4 ± 6.6
$PbO_{(к)} + 2ZnO_{(к)} = PbZn_2O_{3(r)}$	319.2 ± 8.9	323 ± 11.0	628.4 ± 11.9
$2PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = Pb_2ZnO_{3(r)}$	317.3 ± 19.0	322 ± 21.0	488.8 ± 21.5
$2PbO_{(к)} + 2ZnO_{(к)} = Pb_2Zn_2O_{4(r)}$	287.1 ± 11.4	291.8 ± 14.0	883.2 ± 15.1
$3PbO_{(к)} + ZnO_{(к)} = Pb_3ZnO_{4(r)}$	322.0 ± 29.6	335.8 ± 31.0	697.1 ± 31.6

Таблица 3 Стандартные энтальпии реакций (3) и образования комплексных оксидов, кДж/моль.

В ходе исследования температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс-спектра насыщенного пара над системой PbO–ZnO в интервале температур 1010–1120 К рассчитали стандартные энтальпии реакций 1–3. (табл. 2,3) Используя известную энтальпию образования оксида цинка и найденные значения стандартных энтальпий реакций (1)–(3) по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования оксидов свинца $PbO_{(r)}$, $(PbO)_{n(r)}$ и комплексных соединений на основе оксидов свинца и цинка $Pb_nZn_mO_{(n+m)}$, представленные в таблице 3,4.

Реакция	$-\Delta_f H_{298}^0$
$PbO_{(к)}$	-222.7 ± 6.0
$PbO_{(r)}$	87.4 ± 7.8
$(PbO)_{2(r)}$	-135.2 ± 9.3
$(PbO)_{3(r)}$	-342.4 ± 14.4
$(PbO)_{4(r)}$	-580.5 ± 14.4

Таблица 4 Стандартные энтальпии образования оксидов свинца, кДж/моль

Выводы

Результаты, полученные в ходе исследования процесса парообразования двухкомпонентной системы PbO–ZnO, позволяют улучшить процессы получения стекол, а также контроля шихты в металлургии. Впервые установлено, что в насыщенном паре наряду с молекулами оксида свинца и его ассоциатов присутствуют молекулы смешанных оксидов с общей формулой $Pb_nZn_mO_{(n+m)(r)}$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 2$). По 2-му закону термодинамики впервые рассчитаны стандартные энтальпии образования пяти смешанных оксидов: $PbZnO_{2(r)}$, $PbZn_2O_{3(r)}$, $Pb_2ZnO_{3(r)}$, $Pb_2Zn_2O_{4(r)}$, $Pb_3ZnO_{4(r)}$, оксидов свинца общей формулы $(PbO)_{n(r)}$ и $PbO_{(к)}$, хорошо согласующиеся с большинством литературных данных.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВОДНЫХ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО HfO_2 И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РАДИОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ СВОЙСТВ *IN* *VITRO*

**Таран Г.С.¹, Попова Н.Р.^{1,2}, Попов А.Л.^{1,2}, Команович Д.Д.², Баранчиков А.Е.¹,
Иванов В.К.¹, Жижин К.Ю.¹**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-кт, 31

²Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Россия,
142290, Пущино, Институтская, 3
a.baranchikov@yandex.ru

Оксид гафния и материалы на его основе широко применяются в различных отраслях благодаря уникальным физическим свойствам HfO_2 , таким как термическая и радиационная устойчивость, высокая диэлектрическая проницаемость, низкая токсичность, а в особенности высоким сечением захвата тепловых нейтронов для атомов гафния [1, 2]. В последнее время нанокристаллический диоксид гафния рассматривается как перспективный радиосенсибилизатор в ядерной медицине [3]. Радиосенсибилизаторы работают по принципу накопления ионизирующего излучения в раковых клетках, вызывая локальные повреждения.

Для использования диоксида гафния в области биомедицины требуется получение устойчивых монодисперсных золей, которые дают возможность прецизионного дозирования препарата и его накопления в зоне опухолевого роста.

Целью настоящей работы явилась разработка методов получения и стабилизации водных золей нанокристаллического диоксида гафния с использованием гидротермальной обработки при температуре 160°C, а также исследование их цитотоксичности и радиосенсибилизирующих свойств на культурах раковых клеток *in vitro*.

Синтез нанокристаллического HfO_2 проводили в несколько этапов. Сначала получали рентгеноаморфный гидратированный диоксид гафния путем смешивания HfCl_4 с водным раствором аммиака и дальнейшей очисткой. После, полученный осадок смешивали с лимонной кислотой в качестве стабилизатора и проводили гидротермальную обработку при температуре 160°C в течение 24 часов в нейтральной и щелочной средах. После гидротермального синтеза реакционная смесь представляла собой золь бледно-коричневого цвета.

Анализ цитотоксичности и радиосенсибилизирующих свойств наночастиц HfO_2 в условиях воздействия рентгеновского излучения проводили с использованием МТТ-теста на 4 клеточных культур человека: Мезенхимальные стволовые клетки (нормальные клетки в качестве контроля), культура аденокарциномы молочной железы линии MCF-7, культура глиобластомы линии U-251, культура остеосаркомы линии MNNG/Hos.

По итогу работы были проанализированы полученные золи с помощью УФ-видимой спектроскопии, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, а также люминесцентного и рентгеновского анализа. Было установлено, что синтезированные золи обладают фотолюминесценцией за счет образования углеродных точек термоллизом цитрата аммония. Проанализировано влияние pH среды на фазовый состав, а также было выяснено, что размер кристаллитов для образцов не превышал 100 нм. Показано, что увеличение концентрации цитрата аммония в системе не приводит к увеличению максимумов фотолюминесценции, а только к увеличению интенсивности. Была показана возможность редиспергирования полученных золей в воде с сохранением их свойств. Свойство яркой фотолюминесценции позволяет визуализировать частицы в клетке. Показано селективное накопление частиц HfO_2 в раковых клетках глиобластомы и аденокарциномы человека. Таким образом, в настоящей работе была предложена простая методика получения водных золей нанокристаллического диоксида гафния с использованием биологически совместимых стабилизаторов, пригодных для их дальнейшего исследования в качестве радиосенсибилизаторов в рамках лучевой терапии.

[1] Lee B.H., Kang L., Nieh R., Qi W.J. et al. // Appl. Phys. Lett.. 2000. V. 76. P. 1926-1928. <https://doi.org/10.1063/1.126214>.

[2] Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. // J. Amer. Cer. Soc. 1954. V. 37. P. 458-465. doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13977.x

[3] Maggiorella L., Barouch G., Levy L. et al. // Future oncology. 2012. V. 8(9). P. 1167-1181. doi: 10.2217/fon.12.96.

СВОЙСТВА ПОРОШКА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ДИГИДРАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ И ГИДРОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Хасанова С.С.^{*}, Сафронова Т.В.^{*,**}, Умиров У.Т.^{*}, Шаталова Т.Б.^{*,**}, Тошев О.У.^{*}, Казакова Г.К.^{*,**}

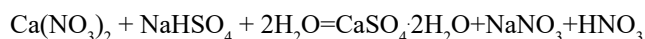
^{*}Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail:

^{**}Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

hasanova.sabiya@mail.ru

Сульфат кальция дигидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – это безопасный absorbируемый и биоразлагаемый материал, обладающий уникальными свойствами и пригодный для лечения дефектов костной ткани. Материалы на основе сульфата кальция много лет используются в различных фармацевтических, стоматологических и ортопедических целях. Порошок сульфата кальция дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может быть использован для получения порошка полуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и керамики на основе сульфата кальция ангидрита CaSO_4 . Материалы на основе сульфата кальция дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сульфата кальция ангидрита CaSO_4 имеют высокую скорость резорбции и могут быть использованы в регенеративных методах лечения дефектов костной ткани. данной работы являлся синтез порошка сульфата кальция дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и гидросульфата натрия NaHSO_4 .

Синтез порошка двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили по следующей реакции:



Синтез проводили из водных растворов гидросульфата натрия NaHSO_4 и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ различных концентраций (0,25M, 0,5M, 1M). После отделения от маточного раствора полученный осадок сушили в тонком слое в течение одной недели.

По данным РФА фазовый состав синтезированных порошков был представлен двуводным гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сопутствующий продукт реакции NaNO_3 после синтеза в порошках не обнаружен.

Однако, по данным масс-спектрометрии (рис. 1) зафиксировано выделение частиц с $m/Z=30$ (соответствует NO) в интервалах 40–200°C и 490–770°C. Интенсивность пиков возрастает с ростом концентрации исходных растворов, что указывает на увеличение количества адсорбированного порошком сопутствующего продукта реакции.

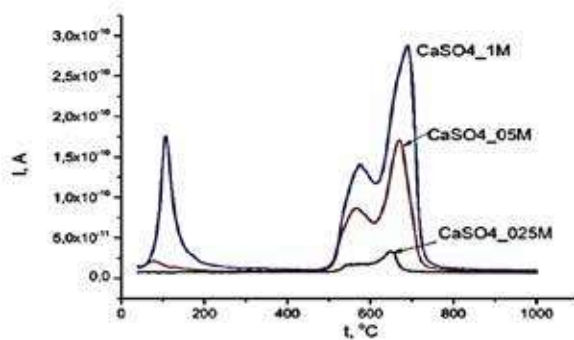


Рис. 1. Данные масс-спектрометрии для порошков, синтезированных из растворов с различной концентрацией, $m/Z=30$.

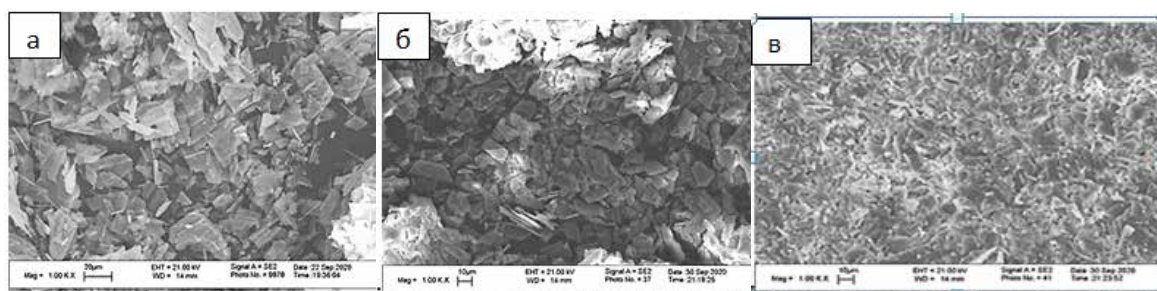


Рис. 2. Микрофотографии порошков при разных концентрациях: а) 0,25M, б) 0,5M и в) 1M

Микрофотографии порошков свидетельствуют о том, что с ростом концентрации размер частиц порошка уменьшается с 10-20 мкм для порошков, синтезированных из растворов с концентрацией 0,25М, до 5-10 мкм для порошков, синтезированных из растворов с концентрацией 1М.

Дезагрегацию порошков после сушки проводили в планетарной мельнице при соотношении мелющие тела/порошок = 5:1 в среде ацетона. Образцы в форме таблеток прессовали при удельном давлении прессования 100 МПа.

Образцы обжигали при температуре 1000 °С, при достижении температуры выдержка была задана в 2 часа. По данным РФА, было выявлено, что фазовый состав керамики на основе порошка, синтезированного из 0,25М растворов, был представлен сульфатом кальция ангидритом CaSO_4 .

Порошок сульфата кальция дигидрата, синтезированный из 0,25М растворов нитрата кальция и гидросульфата натрия, может быть рекомендован для изготовления керамических материалов для костных имплантатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) С АНИОНАМИ ПИРИДИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Чупрунова Е.А., Шмелёв М.А., Бажина Е.С., Ерёменко И.Л.

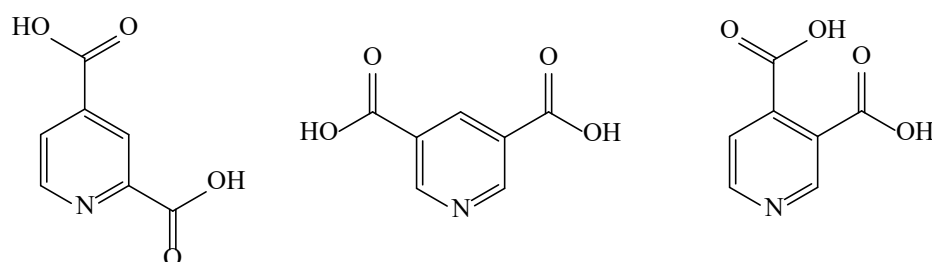
Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

elizaveta.chuprunova2002@mail.ru

Химическое конструирование карбоксилатных комплексов 3d металлов остается одним из стремительно развивающихся направлений современной координационной химии. Причиной этому являются не только удивительное структурное разнообразие, но и необычные магнитные свойства [1], а также каталитическая [2] и биологическая активность [3] этих соединений, открывающие перспективу их практического применения.

Для синтеза полиядерных комплексов удобно использовать мостиковые анионы дикарбоновых кислот. Одним из представителей этого класса лигандов являются пиридиндикарбоновые кислоты, анионы которых в зависимости от расположения двух карбоксильных групп относительно пиридинового атома азота способны проявлять различные типы мостиковой и хелатно-мостиковой координации. Использование в синтезе наряду с анионами дикарбоновых кислот дополнительных N-донорных лигандов позволяет блокировать часть позиций в координационной сфере металла и управлять строением и свойствами получаемых координационных соединений.

В данной работе исследовано взаимодействие $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с анионами 2,4-пиридиндикарбоновой ($\text{H}_2(2,4\text{-pdc})$), 3,4-пиридиндикарбоновой ($\text{H}_2(3,4\text{-pdc})$) и 3,5-пиридиндикарбоновой кислот ($\text{H}_2(3,5\text{-pdc})$) (см. схему ниже) и хелатирующими N-донорными лигандами – 1,10-фенантролином (phen) и 2,2':6',2''-терпиридином (terpy). Строение полученных соединений установлено методом РСА.



Найдено, что взаимодействие $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с terpy и $[2,4\text{-pdc}]^{2-}$ или $[3,5\text{-pdc}]^{2-}$ в соотношении 1:1:1 в смеси H_2O -EtOH приводит к образованию кристаллов мооядерных комплексов $[\text{VO}(2,4\text{-pdc})(\text{terpy})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{VO}(3,5\text{-pdc})(\text{terpy})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**) соответственно. В структурах **1** и **2** атом ванадия координирует одну молекулу terpy и один анион pdc^{2-} . В комплексе **1** анион кислоты образует с металлоцентром пятичленный хелатный цикл, а в соединении **2** – координирован монодентатно за счет атома О одной из карбоксильных групп. В обоих случаях искаженно октаэдрическое окружение ванадия завершает атом О оксогруппы, но в структуре **1** в *транс*-положении к нему находится атом О карбоксильной группы pdc^{2-} , а в структуре **2** – атом О молекулы воды (рис. 1).

В результате реакции $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[3,4\text{-pdc}]^{2-}$ в соотношении 1:1:2 в смеси растворителей H_2O -EtOH были выделены кристаллы мооядерного комплекса $[\text{VO}(3,4\text{-pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**3**). В его структуре атом ванадия координирует одну молекулу phen и один анион pdc^{2-} , образующий с металлом семичленный хелатный цикл. Исканно октаэдрическое окружение ванадия достраивают атомы О оксогруппы и молекулы воды (рис. 1).

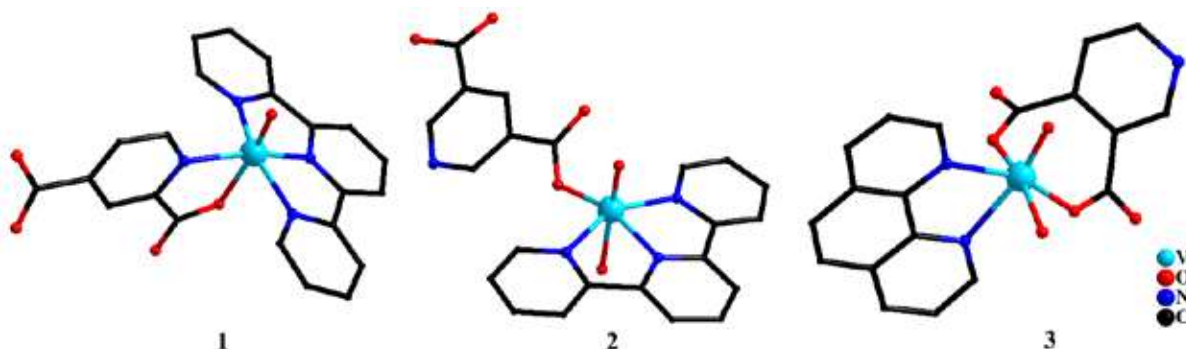


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов **1-3** по данным РСА.

Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

- [1] *Noro S., Miyasaka H., Kitagawa S., Wada T., Okubo T., Yamashita M., Mitani T.* Framework Control by a Metalloligand Having Multicoordination Ability: New Synthetic Approach for Crystal Structures and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 133.
- [2] *Drzeżdżon J., Zych D., Malinowski J., Sikorski A., Chmurzyński L., Jacewicz D.* Formation of 2-chloroallyl alcohol oligomers using a new crystalline dipicolinate complex of Cr(III) as a catalyst // *J. Catal.* 2019. V. 375. P. 287.
- [3] *Wang J.-C., Hu P., Zhao R.-S., Li H.-L., Xu Z.-C., Guo F.* 0D/3D Cu(II)-containing coordination complexes constructed from the N,O-donor ligands: structural insights and anticancer activity // *Chem.Select.* 2020. V. 5. P. 3995.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ГАФНИЯ (IV) С ПОЛИАМИНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Шуляк А.Т.^{*,,*}, Бортников Е.О.^{**}, Липенгольц А.А.^{****}, Селиванов Н.А.^{***}, Кубасов А.С.^{***},
Быков А.Ю.^{***}, Жижин К.Ю.^{***}, Кузнецов Н.Т.^{***}.**

^{*} *Российский технологический университет МИРЭА,
Институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

^{**} *Институт Вейцмана, Реховот, Израиль*

^{**} *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
лаборатория химии легких элементов и кластеров, Москва, Россия*

^{****} *Российский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина РАМН, Москва, Россия*

Получены комплексы гафния (IV) с рядом полиаминокарбонновых кислот - диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТРА), 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой (CDТА), нитрилотриуксусной кислотой (NTA), 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислотой (dpta). Установлено строение комплексов $\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{HfDTPA}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Hf}_2(\text{dpta})_2] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{EtOH}$ (рис.1) методом РСА.

Гидролиз катионов гафния (IV) при высоких значениях pH [1], [2] значительно затрудняет синтез и выделение его комплексов из водного раствора. В ходе работы было исследовано поведение смеси гафний(IV)-лиганд в водном растворе при различных значениях pH, в результате чего были усовершенствованы методики получения, предложенные ранее [3] и установлены оптимальные условия для получения и выделения данных хелатов.

Так, реакция образования комплексов $\text{Na}_2[\text{Hf}(\text{NTA})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Hf}_2(\text{dpta})_2] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{EtOH}$, вероятно, протекает быстрее, чем гидролиз катионов гафния, что позволяет получать их с большими выходами в широком диапазоне pH = 3-6. В то же время в случае $\text{Na}[\text{HfDTPA}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ лучше всего вести синтез при pH = 3-4, так как только в этом случае можно получить чистый продукт без примесей. При повышении pH в случае ДТРА наблюдается большое количество примеси натриевой соли, а в случае CDТА параллельно начинает протекать гидролиз катионов гафния (IV), что приводит к большому количеству примесей гидроксида гафния в конечном продукте.

Все исследования подтверждены результатами ИК, ЯМР – спектроскопии и методом РСА монокристалла.

Данные комплексы могут выступать в роли контрастных веществ при диагностировании опухолей методом КТ. Биологические исследования $[\text{HfCDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ в 5% растворе глюкозы показали его низкую токсичность и хорошую контрастирующую способность.

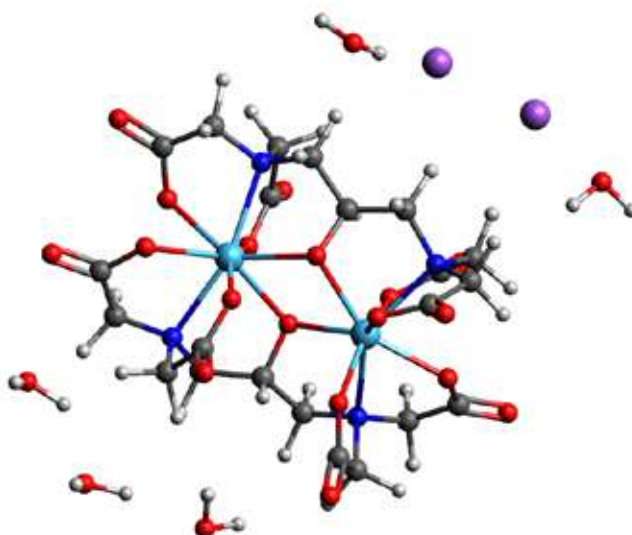
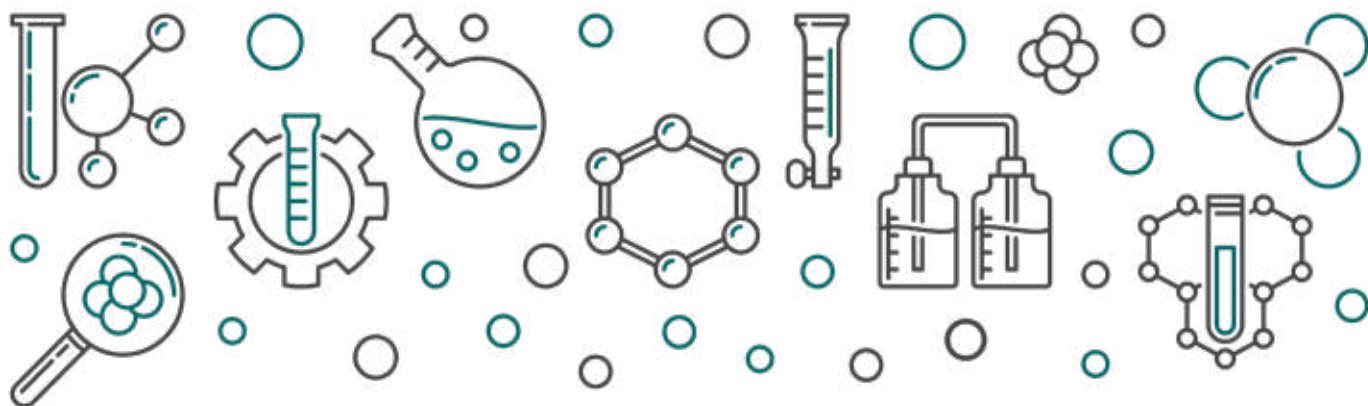


Рис.1. Строение $[\text{Hf}_2(\text{dpta})_2] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{EtOH}$, установленное методом РСА монокристалла

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 18-13-00459.

1. R. K. Chatterjee, S. K. Das, and S. K. Saha. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, 251(1) (2002) 171–173.
2. P. I. Ivanov et al. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry 258(3) (2003) 639–643.
3. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Координационная химия 18(6) (1992) 580.



СЕКЦИЯ
«СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»

ФЛЭШ-ДОКЛАДЫ



СИНТЕЗ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ФТОРИДОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ В СИСТЕМЕ $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$

Александров А.А.^{1,2}, Брагина А.Г.³, Лысакова Е.И.³, Фёдоров П.П.¹, Иванов В.К.²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

³Российский технологический университет – МИРЭА, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия
alexandrov1996@yandex.ru

В системе $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$ образуются твёрдые растворы на основе компонентов: $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0,52$, структурный тип флюорита, пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) и $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{F}_{3-y}$ ($y \leq 0,14$, структурный тип тисонита, пр. гр. $\text{P}\bar{3}\text{c1}$) [1]. Материалы на основе обеих фаз являются твёрдыми электролитами с неплохой фтор-ионной проводимостью [2, 3]. При этом рабочая температура эксплуатации соответствующих электрохимических устройств выше 200 °С. Диаграмма состояния системы $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$ не изучена в области ниже 800 °С, поскольку для достижения равновесия требуется недостижимое традиционными методами время выдержки.

В настоящей работе синтез фторидов проводили методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия [4]. В качестве фторирующего агента использован фторид натрия. Диапазон температурной устойчивости растворителя позволяет проводить синтез из исходных реактивов: нитрата бария и гидрата нитрата лантана в диапазоне 300–450 °С.

Фазовый состав и морфологию образцов исследовали методами рентгенофазового анализа – РФА (Bruker D8 Advanced с $\text{CuK}\alpha$ излучением) и растровой электронной микроскопии – РЭМ (Carl Zeiss NVision 40) с приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа РСМА (Oxford Instruments X-MAX). Расчёт содержания LaF_3 во флюоритовой матрице $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ производился на основании данных РФА по концентрационным зависимостям параметра решётки $a(x)$ [1] и по данным РСМА.

Синтезирован ряд образцов с пятикратным мольным избытком фторирующего агента и десятикратным мольным избытком растворителя при температуре 350 °С, 2 часа выдержки с изменяющимся соотношением бария к лантану, шаг мол. 10 %. В результате в диапазон концентраций 10–40 мол. % были получены двухфазные образцы, фазы кубические. По параметрам решётки первая фаза – фторид бария, вторая – флюоритоподобная фаза на основе фторида бария – твёрдый раствор состава $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. На микрофотографиях РЭМ видна смесь фаз: субмикронные кубические частицы и наноразмерные частицы без огранки.

При увеличении содержания лантана появляется вторая фаза – гексагональная, относящаяся к образующемуся, судя по параметру решётки, LaF_3 со структурным типом тисонит. Твёрдый раствор на основе LaF_3 не образуется. На микрофотографиях РЭМ смесь кубических субмикронных частиц и гексагональных призм с большим соотношением длины ребра к высоте.

Получены однофазные образцы номинальных составов: $\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{F}_{2,2}$, $\text{Ba}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{F}_{2,33}$, $\text{Ba}_{0,57}\text{La}_{0,43}\text{F}_{2,43}$, при температуре синтеза 450 °С и 121 часе выдержки. По рассчитанным параметрам решётки и данным РСМА образцы характеризуются отличным от номинального соотношением бария к лантану, что может быть объяснено первоначальным образованием двух фаз: фторида бария и флюоритоподобной фазы на основе фторида бария. При последующем промывании от избытка фторирующего агента и растворителя фторид бария растворяется.

Таким образом, в ходе работы были получены предварительные результаты изучения низкотемпературной области системы $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$. Синтезирован ряд образцов при температуре 350 °С. Были получены однофазные образцы твёрдых растворов на основе фторида бария при температуре 450 °С.

[1] B.P. Sobolev, N.L. Tkachenko. Phase diagrams of $\text{BaF}_2\text{--(Y, Ln)F}_3$ systems. // J. Less Common Metals. 85 (1982) 155–170.

[2] P.P. Fedorov, T.M. Turkina, B.P. Sobolev, E. Mariani, M. Svanter. // Solid State Ionics. 6 (1982) 331–335.

[3] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твёрдого тела: В 2 т. Том 2. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. – 1000 с.

[4] P. Fedorov, M. Mayakova, A. Alexandrov, V. Voronov, S. Kuznetsov, A. Baranchikov, V. Ivanov. // Inorganics. 6 (2018) 38.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДОВ УГЛЕРОДА С ТРИАЗИНОВОЙ И ГЕПТАЗИНОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Артамонов К.А.¹, Козлов Д.А.^{1,2}, Гаршев А.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики
социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН
kartamluck@mail.ru

Графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) зарекомендовал себя, как эффективный фотокатализатор в реакциях разложения воды, восстановления CO_2 , окисления различных загрязнителей за счет эффективного поглощения в видимом диапазоне и соответствующего расположения валентной зоны и зоны проводимости [1]. Благодаря широкому спектру потенциальных применений в настоящее время ведется активная работа по разработке фотокаталитических систем на его основе.

Несмотря на явные преимущества, графитоподобный нитрид углерода имеет ряд недостатков, таких как небольшая площадь поверхности, низкая проводимость и высокая вероятность рекомбинации фотогенерированных носителей зарядов. В связи с чем существует множество методов модификации нитрида углерода, одним из которых является допирование. При исследовании графитоподобного нитрида углерода, допированного ионами щелочных металлов, было обнаружено образование новых кристаллических структур политриазинимида и полигептазинимида. Как отмечается в литературе, полигептазинимида щелочных металлов (ПГИ), показывают более высокую фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода при облучении видимым светом [2].

Формирование полигептазинимидов и допированного нитрида углерода возможны в аналогичных условиях, поэтому актуальным является определение параметров синтеза, приводящих к синтезу однофазных образцов, а также их смесей с заданным фазовым соотношением, что поможет определить механизм формирования полигептазинимида и оптимизировать методику получения фотокаталитически активных систем. Таким образом, целью нашей работы стал синтез и исследование фотокаталитических систем на основе графитоподобных нитридов углерода, допированных ионами щелочных металлов, с полигептазиновой и политриазинозой структурами. В качестве прекурсора для получения графитоподобного нитрида углерода методом термолитиза в расплаве хлоридов щелочных металлов использовались меламина, мочевины, тиомочевина. Микроструктура и состав полученных материалов исследовались методом РФА, ПЭМ и ИК.

В ходе работы методом синтеза в расплаве солей хлоридов щелочных металлов был получен графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$), допированный ионами лития и калия, а также кристаллические структуры полигептазинимида и политриазинимида. Показано, что в процессе синтеза происходит интеркаляция ионов щелочных металлов как внутрь слоя, так и между слоями $g-C_3N_4$. Продемонстрировано, что при синтезе графитоподобного нитрида углерода в расплаве хлоридов калия и лития при небольшой доле хлоридов образуются как полигептазинимид, так и политриазинимид, тогда как увеличение доли хлоридов приводит к стабилизации только политриазинозой структуры. Увеличение времени отжига напротив приводит к увеличению доли фазы полигептазинимида.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

[1] Wen J. et al. A review on $g-C_3N_4$ -based photocatalysts // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 391. P. 72–123.

[2] Dontsova D. et al. Triazoles: A New Class of Precursors for the Synthesis of Negatively Charged Carbon Nitride Derivatives // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, № 15. P. 5170–5179.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ 4-(ФЕНИЛ/ЦИКЛОГЕКСИЛ)ФЕНОКСИ-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ С Mg(II), Al(III), Zn(II)

Ботнарь А.А., Домарева Н.П., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
anna.filippova96@gmail.com*

Фталоцианины и их производные широко используются в качестве функциональных материалов во многих высокотехнологичных областях, таких как катализ, электроника, медицина [1]. В отличие от порфиринов, которые встречаются в природе в виде хлорофилла и гема крови, фталоцианиновые макроциклы являются полностью синтетическими. Следует отметить, что по сравнению с порфиринами, для которых максимум поглощения наблюдается в области 400 нм, фталоцианиновые производные поглощают свет в видимой и ближней ИК-области, что делает их достаточно перспективными для использования в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ. С соответствующим центральным атомом (например, магний, цинк, алюминий или кремний) фталоцианин проявляет множество оптимальных свойств, которые удовлетворяют требованиям идеального фотосенсибилизатора, например, высокая эффективность образования активных форм кислорода при облучении, высокая стабильность, высокая флуоресцирующая способность, низкая токсичность, высокая гибкость в модификации структуры и простота синтеза. Поэтому поиск новых фотосенсибилизаторов с улучшенными характеристика является достаточно перспективной задачей в области химии.

С этой целью в работе для ряда октазамещенных комплексов фталоцианина с бифенилокси-/циклогексилфенокси-фрагментами на периферии с металлами Mg(II), Al(III), Zn(II) исследованы спектрально-люминесцентные свойства.

В спектрах поглощения фталоцианиновых комплексов наблюдаются характерное поглощение в области Q-полосы около 670-690 нм, связанные с $\pi - \pi^*$ -переходом с ВЗМО на НСМО и поглощение в области В-полосы (УФ-область) около 300-400 нм, что вызвано переходами электрона с более глубоких занятых молекулярных орбиталей. Обнаружено влияние металла-комплексобразователя на положение Q-полосы, проявляющееся в ее батохромном сдвиге при переходе от комплексов с Zn к соответствующим комплексам с алюминием. При этом природа оксиарильных заместителей практически не оказывает влияние на положение полос поглощения.

Далее были исследованы флуоресцентные свойства макроциклов в растворах хлороформа и тетрагидрофурана. Спектр флуоресценции характеризуется наличием интенсивной полосы при 700 нм, а также присутствием сателлита при 760 нм. Показано, что наибольшее значение квантового выхода флуоресценции имеют комплексы с магнием и алюминием, для которых характерен малый атомный вес металла, по сравнению с комплексами цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20017)

[1]. Thomas, A. Phthalocyanine research and applications / A. Thomas. – CRC Press, 1990. – 283 p.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ

Буйкин П.А.¹⁻³, Котов В.Ю.^{1,2}

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

³Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический

университет им. Д.И. Менделеева

peterzzz@mail.ru

Развитие солнечной энергетики представляется важным шагом на пути к получению экологически чистой энергии. Последние годы особое внимание исследователей привлекают солнечные ячейки на основе индивидуальных гибридных галометаллатов [1], [2] и твердых растворов этих соединений [3], которые вызывают интерес благодаря возможности тонкой настройки оптических свойств получаемых материалов при изменении соотношения атомов галогенов. Как правило, оптическая ширина запрещенной зоны (E_g), а также объем и параметры ячейки для кристаллов с высокой симметрией линейно зависят от доли одного из галогенов, однако при понижении симметрии могут наблюдаться отклонения от закона Вегарда. В данной работе изучены особенности замещения атомов галогенов и их влияние на структуру и оптические свойства получаемых соединений на примере твердых растворов галовисмутатов $[\text{PyXK}]_2[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$ ($[\text{PyXK}]^{2+}$ - 1,1'-(1,4-фениленбис(метилден))бис(1-пиридиния)) (рис. 1). Методом РСТА установлены структуры бромовисмутата $[\text{PyXK}]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (1) и иодовисмутата $[\text{PyXK}]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ (2), кристаллизующихся в пространственной группе I_4 .

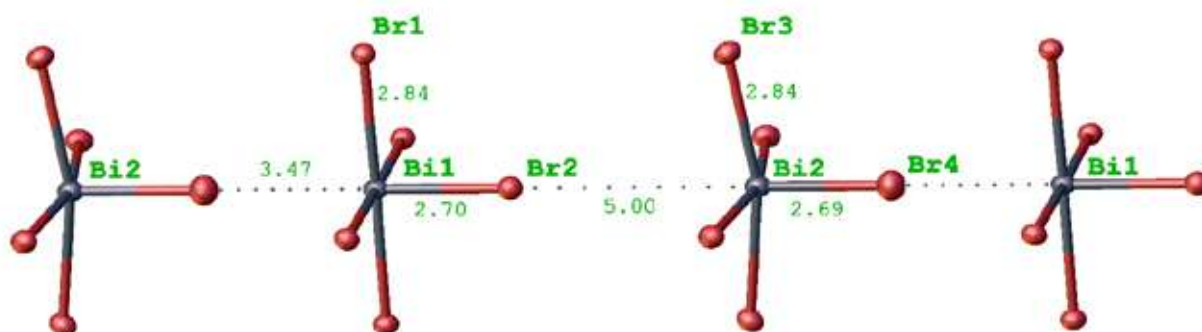


Рис. 1. Взаимное расположение анионов $[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]^+$ в структуре $[\text{PyXK}]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$.

По данным EDX анализа определена молярная доля иода I_{EDX} в 7-ти полученных твердых растворах и показано, что при осаждении твердые растворы обогащаются иодом. Анализ заселенности позиций показал, что до достижения I_{EDX} 20% в пределах ошибки определения заселенности селективно происходит заполнение аксиальных позиций, и только затем заполняются экваториальные. При этом наблюдается сильное отклонение от линейной зависимости параметров ячейки от доли иода в твердых растворах. Для объяснения этого явления были проведены квантово-химические расчеты кристаллических структур $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$, $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$, а также модельного соединения $[\text{Py}_2(\text{XK})]_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8\text{I}_2]$ (3), имеющего атомы иода, расположенные вдоль оси с, с уточнением координат атомов и параметров ячейки. Изменение параметров кристаллической решетки в экспериментальных и модельных соединениях имеет схожий характер, что может свидетельствовать о корректности выбранной модели 3. Согласно полученным данным при переходе от 1 к 3, т.е. при замене Br на I в мостиковых положениях, наличие водородных связей $\text{Br} \cdots \text{H}-\text{C}$ не дает «разойтись» цепи, что и приводит к сохранению величины параметра с при увеличении параметра а.

По данным СДО значения E_g охарактеризованных соединений близки к значениям E_g в других 1D гибридных галовисмутатах и составляют для 1 - 2.43 эВ и для 2 - 1.84 эВ. При этом для твердых растворов на основе 1 и 2 наблюдается нелинейная зависимость E_g от I_{EDX} , при которой внедрение небольшого количества атомов иода приводит к резкому уменьшению значений E_g . Согласно рассчитанным графикам электронной плотности состояний оптимизированных соединений 1-3 электронный перенос, отвечающий E_g , осуществляется с p_z -орбиталей мостиковых атомов галогена на p_z -орбитали Bi.

Таким образом, установлено, что именно приоритетная замена брома на иод в мостиковых позициях отвечает за значительное отклонение параметров решетки и величины E_g от закона Вегарда в ряду твердых растворов. Полученные результаты имеют важное значение при изучении природы смешанных галовисмутатов и могут быть использованы в дальнейшем для кристаллической инженерии, а также для тонкого управления оптическими свойствами гибридных галовисмутатов.

- [1] W. S. Yang *et al.*, “Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells,” *Science*, vol. 356, no. 6345, pp. 1376–1379, 2017.
- [2] R. Waykar *et al.*, “Environmentally stable lead-free cesium bismuth iodide (Cs₃Bi₂I₉) perovskite: Synthesis to solar cell application,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 146, p. 109608, 2020.
- [3] A. Franz, D. M. Többens, J. Steckhan, and S. Schorr, “Determination of the miscibility gap in the solid solutions series of methylammonium lead iodide/chloride,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 74, no. 5, pp. 445–449, 2018.

ПЕРИФЕРИЧЕСКИ И НЕПЕРИФЕРИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ R-ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ Nd (III): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com

Комплексы фталоцианинов являются передовыми материалами и находят применение в различных областях науки и промышленности. Особое внимание уделяется двухпалубным комплексам с редкоземельными элементами [1,2], так как они обладают рядом уникальных свойств: оптические, высокая химическая устойчивость, термостабильность. Наиболее перспективно применение фталоцианиновых комплексов в качестве фотопроводников, датчиков, оптических ограничителей, высокоэффективных и селективных катализаторов.

Синтез осуществляли темплатной конденсацией 4-(4-(бензилокси)фенокси)фталонитрила/3-(4-бензилфенокси)фталонитрила с хлоридом, ацетатом, а также ацетилацетонатом неодима (III) в мольном соотношении 3:1 в присутствии сильного органического основания – ДБУ (схема 1). Синтез осуществляли двумя способами: сплавлением и кипячением в *изо*-амиловом спирте.

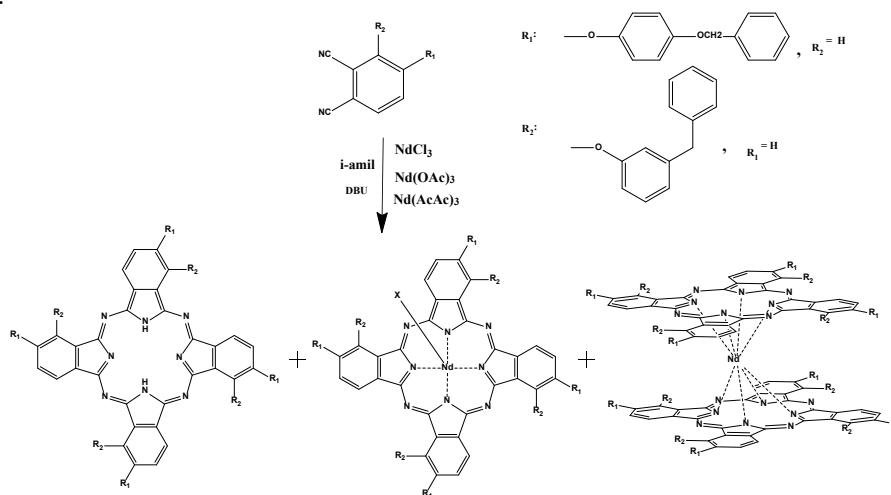


Схема 1

В ходе синтеза была получена смесь продуктов, содержащая как безметалльный фталоцианин, монокомплекс, так и фталоцианин «сэндвичевого» типа. Разделение продуктов проводили на хроматографической колонке на силикагеле. Подтверждение состава синтезированных соединений проводили с использованием современных физико-химических методов анализа.

В работе было исследовано влияние введения периферических и непериферических заместителей, а также влияние природы соли на выход целевых продуктов.

Благодаря хорошей растворимости полученных фталоцианинов в органических растворителях были изучены их спектральные свойства. Показано, влияние заместителя на положение основной полосы поглощения. Установлено влияние природы растворителя на характер электронных спектров для синтезированных фталоцианинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

[1] Sekhosana, K. E. Nonlinear optical behavior of n-tuple decker phthalocyanines at the nanosecond regime: investigation of change in mechanisms/ K. E. Sekhosana, T. Nyokong //RSC advances. – 2019. – Т. 9. – №. 28. – С. 16223-16234.

[2] Kuzmina, E. A. Planar and sandwich-type Pr (III) and Nd (III) chlorinated phthalocyaninates: Synthesis, thermal stability and optical properties / E. A. Kuzmina, T. V. Dubinina, N. E. Borisova, B. N. Tarasevich, V. I. Krasovskii // Dyes and Pigments. – 2020. – V. 174. – P. 108075.

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ИК-ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ ИТТЕРБИЯ-НЕОДИМА-ГАДОЛИНИЯ

Вешторт Е.С., Орлова А.В., Уточникова В.В.

*Лаборатория химии координационных соединений, группа люминесценции,
МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия
eva.veshtort@gmail.com*

Люминофоры на основе координационных соединений (КС) редкоземельных элементов находят множество применений благодаря их уникальным свойствам, таким как узкие эмиссионные полосы, высокая стабильность и длительные времена жизни люминесценции. Среди них ИК-излучающие КС особенно интересны благодаря малым рассеянию и поглощению ИК-излучения. Однако из-за ряда проблем создание ярко-люминесцирующих материалов на их основе затруднено. К этим проблемам относится, во-первых, сложность подбора лиганда с достаточно низким для сенсibilизации ИК-люминесценции положением триплетного уровня, так как для эффективной сенсibilизации необходимо чтобы триплетный уровень лиганда и возбужденное состояние излучающего иона лежали близко по энергии, иначе снижается вероятность передачи энергии с лиганда на ион и уменьшается интенсивность люминесценции последнего. Во-вторых, к ним относится выраженная проблема концентрационного гашения, заключающаяся в том, что, при достижении некоторого максимума интенсивности, увеличение концентрации люминесцирующего иона приводит к снижению интенсивности за счёт передачи энергии между ионами лантанидов.

Для решения первой проблемы было предложено использование антраценат-аниона, известного в OLED и уже зарекомендовавшего себя в качестве эффективного сенсibilизатора ИК-люминесценции иттербия, и близкого к нему по строению акридинат-аниона. Для минимизации проблемы концентрационного гашения предлагается внедрение оптически нейтрального иона Gd^{3+} , позволяющее увеличить расстояние между излучающими ионами. Главной задачей данной работы является получение эффективных ИК-люминофоров на основе КС редкоземельных элементов за счёт поиска подходящих сенсibilизаторов и минимизации концентрационного гашения.

В качестве излучающих ионов в данной работе были выбраны Yb^{3+} и Nd^{3+} , так как значения квантовых выходов их соединений являются рекордными среди ИК-излучателей и, кроме того, КС неодима и иттербия известны своими применениями в медицине.

В ходе работы был синтезирован ряд би- и триметаллических координационных соединений с выбранными лигандами. Все они были охарактеризованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии, соотношение металлов было подтверждено данными РСМА.

Изучение фотофизических характеристик показало, что для КС $Ln_xGd_{1-x}(ant)_3$ ($Ln = Yb, Nd$) удалось минимизировать проблему концентрационного гашения. Максимум интенсивности для образцов такого состава достигался при $x=0.20-0.25$. Среди образцов состава $Yb_xNd_{1-x}(ant)_3$ интенсивная люминесценция обоих ионов наблюдалась при минимальном содержании неодима 95%. Для триметаллических антраценатов близкая по значениям интенсивность люминесценции обоих оптически активных ионов наблюдалась при минимальном соотношении количеств неодима и иттербия 9:1.

СИНТЕЗ НАНОЛЮМИНОФОРА $Y_2O_3:Eu$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДА

Власенко А.Б., Бахметьев В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
vlasenkoab@bk.ru*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) находит все большее применение в медицине при лечении онкологических заболеваний, а также в качестве противогрибковой, антибактериальной и противовирусной терапии. Но возможности данного вида терапии ограничены использованием ее только при лечении заболеваний, расположенных близко к поверхности кожи. Применение ФДТ для лечения полостных поражений сложно и малоэффективно. Возможно, разрешить данную задачу позволит создание лекарственного препарата, который будет включать наряду с фотосенсибилизатором коллоидный раствор нанолюминофора, возбуждаемого рентгеновским излучением медицинского диапазона и излучающего видимый свет с длинами волн, необходимыми для работы фотосенсибилизатора. Люминофоры состава $Y_2O_3:Eu$ являются одними из наиболее подходящих по люминесцентным характеристикам для использования в качестве компонента лекарственного препарата. Для использования в медицинских целях необходимо синтезировать люминофор данного состава с размерами частиц менее 100 нм (предпочтительно 60 – 70 нм). В наших предыдущих работах [1, 2] для этой цели был использован гидротермальный метод с последующим быстрым термическим отжигом (RTA), позволяющий получить образцы с узким распределением частиц по размерам. Однако, несмотря на высокую дисперсность, размер частиц синтезированных люминофоров $Y_2O_3:Eu$ превышал 100 нм.

Для дальнейшего повышения дисперсности люминофоров $Y_2O_3:Eu$ в данной работе было предложено на стадии гидротермального синтеза добавлять в автоклав высокодисперсный SiO_2 (аэросил) марки А-300 со средним размером частиц 7 нм. Введение аэросила в состав люминофора должно предотвратить агрегацию и рост частиц в процессе как гидротермальной обработки, так и дальнейшего отжига. Отношение количества вводимого аэросила к расчетной массе получаемого люминофора составляло 0,5:1 и 1:1.

Проведенные исследования люминесцентных характеристик показали, что, несмотря на значительное разбавление синтезированных люминофоров инертным аэросилом, яркость люминесценции полученных образцов не уступает люминофору, синтезированному аналогичным способом без использования аэросила. В то же время дисперсность синтезированных люминофоров в результате добавления аэросила значительно возросла. По данным растровой электронной микроскопии (рис. 1) средний размер частиц люминофора, синтезированного без добавления аэросила, составляет 150 нм. У образца, синтезированного с добавлением аэросила в количестве 1:1, средний размер частиц составляет 60 нм, что идеально подходит для использования люминофора в медицинских целях.

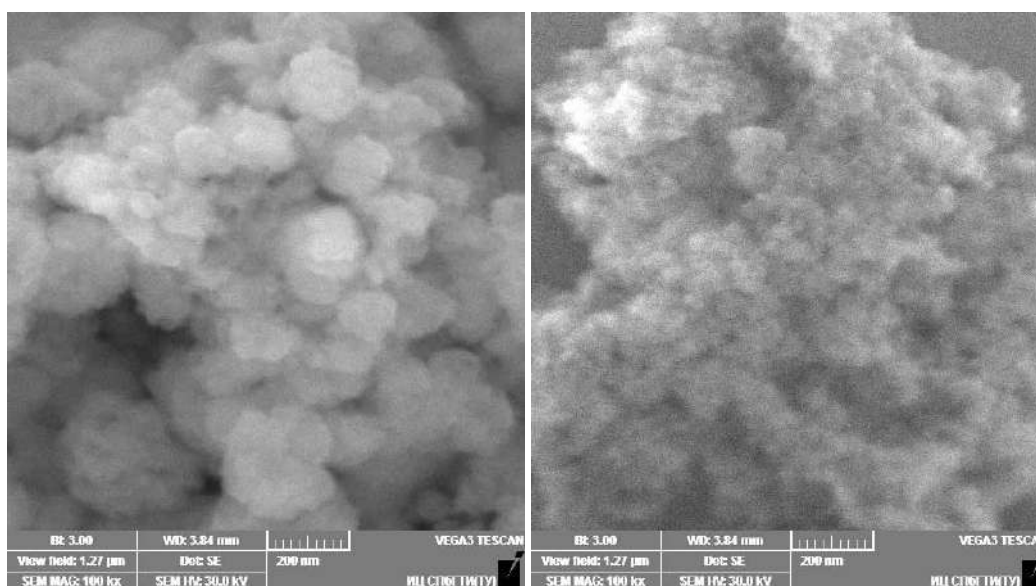


Рис. 1. Электронные микрофотографии люминофоров $Y_2O_3:Eu$:
а – синтез без добавления аэросила; б – синтез с добавлением аэросила в количестве 1:1.

Таким образом, в результате проделанной работы было установлено, что добавление аэросила на стадии гидротермального синтеза значительно уменьшает размер частиц люминофора $Y_2O_3:Eu$ и снижает их агрегацию без снижения яркости люминесценции.

[1] *Vlasenko, A.B., Bakhmetyev, V.V., Khristyuk, N.A.* The hydrothermal synthesis and RTA conditions influence on the $Y_2O_3:Eu$ nanosized phosphors microstructure // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1560. P. 012023.

[2] *Власенко А.Б.* Синтез высокодисперсных люминофоров $Y_2O_3:Eu$ для использования в медицине // *Сборник тезисов докладов X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии*. Москва, ИОНХ РАН, 6 - 10 апреля 2020. С. 231.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В-F В КЛАСТЕРНЫХ АНИОНАХ БОРА И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Власова Ю.С.¹, Клюкин И.Н.², Новиков А.С.³

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Университетская набережная, 7-9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

zenziver61@gmail.com

В данной работе нами изучен феномен экзо-полиэдрической связи В-F в производных кллозо-декабортного аниона общего вида $[B_n H_{n-1} F]^{2-}$ ($n=6,10,12$) и родственных соединениях. Были изучены основные дескрипторы данных связей. В ходе работы проанализированы длины связей и индексы кратности связей по Вайбергу, а также на основе QТАИМ метода проанализированы основные особенности распределения электронной плотности. Полную оптимизацию геометрии всех рассматриваемых структур проводили на уровне теории $\omega B97X-D3/6-311++G(d,p)$ в пакете квантово-химических программ Orca 4.2.1. Размер пространственной сетки интегрирования в инпут-файле задавали с помощью ключевых слов Grid5 и FinalGrid6. Матрица Гессе была вычислена численно для всех оптимизированных молекул с целью подтверждения того, что полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии. Топологический анализ распределения электронной плотности проводился на основе метода QТАИМ, разработанного Р.Бэйдером, в программе Multiwfn (версия 3.7).

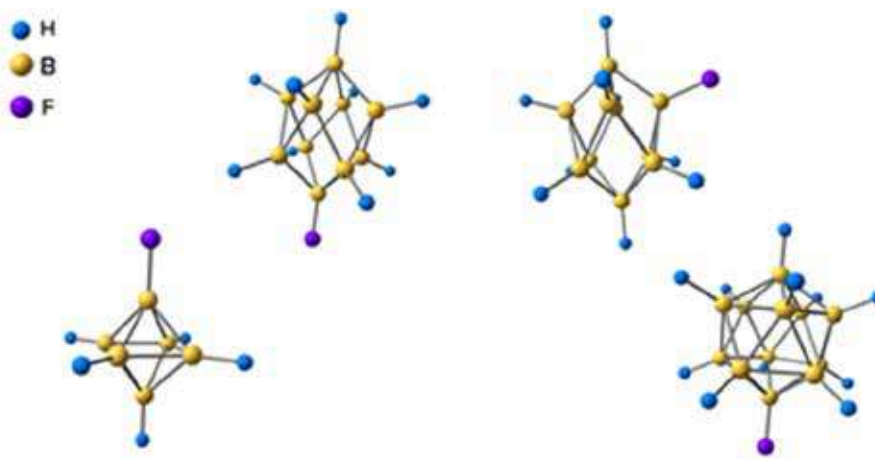


Рис. 1. Оптимизированные структуры $[B_n H_{n-1} F]^{2-}$ ($n=6,10,12$).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 20-73-00326.

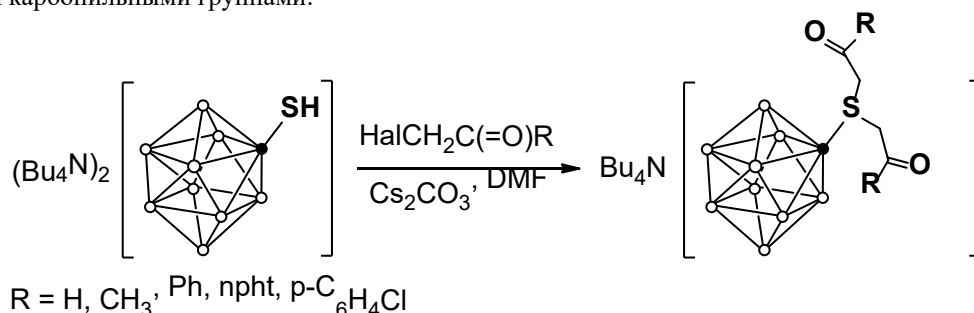
ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭНДРИЧЕСКИМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Гурова О.М., Новиков И.В., Кубасов А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
МИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)
olya.gurova18@gmail.com*

В настоящее время интенсивно развивается направление по синтезу соединений на базе кластерных анионов бора и исследованию их свойств. Данный класс соединений представляет собой перспективную платформу для получения бионеорганических систем, способных выступать в качестве агентов доставки бора в клетки злокачественных опухолей [1,2]. Для получения подобных соединений необходима разработка эффективных методов функционализации анионов $[B_n H_n]^{2-}$, позволяющих присоединять биологически активные группы к борному кластеру [3,4].

В данной работе были исследованы методы получения производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими карбонильными группами:



На базе данных соединений получены основания Шиффа с гидразином и гидраксиламином.

Строение полученных соединений устанавливали на основании данных мультитядерной ЯМР и ИК-спектроскопии. Строение некоторых продуктов было подтверждено методом РСА монокристаллов.

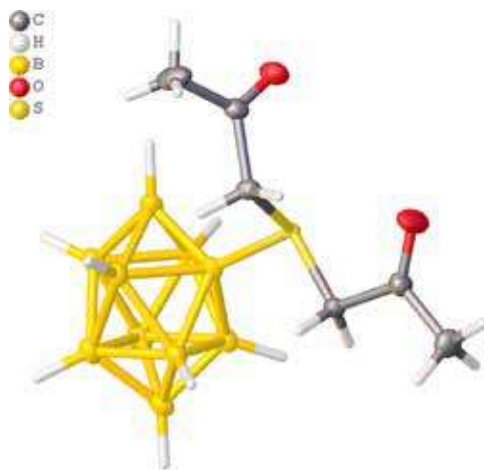


Рис.1 Строение аниона $[2B_{10}H_9S(CH_2COMe)_2]^{2-}$ по данным РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-73-00251

1. M.V. Kuperman, M.Yu. Losytsky, A.Yu. Bykov, S.M. Yarmoluk, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, O.A. Varzatskii, E.Gumienna-Kontecka, V.B. Kovalska, J. of Molecular Structure, 2017, V. 1141, p 75;
2. А. В. Голубев, А.С. Кубасов, Е.С. Турышев, А.Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов Журн.неорг.хим., 2020, т. 65, № 9, с. 1198;
3. A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Kopytin, L.K. Shpigun, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Inorganica Chimica Acta. 2021, V. 514, p. 119992
4. A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Journal of Organometallic Chemistry 828 (2017) 106-115.

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИОНА НА REDOX-ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С КУМИЛФЕНОКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Домарева Н.П., Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Бычкова А.Н., Вашурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

domarevanat@gmail.com

В сэндвичевых комплексах фталоцианинов, которые интересны за счет наличия неспаренного делокализованного электрона и непосредственной близостью двух макроциклов, удерживающихся ионом металла, наблюдается сильное π - π -взаимодействие. Наличие такого взаимодействия в макроциклах приводит к появлению интересных окислительно-восстановительных свойств, которые могут быть применены для создания управляемых материалов для нужд оптики. Благодаря возможности введения заместителей различной природы во фталоцианиновый макроцикл открывается способность к тонкой настройке электрохимических, фото-, физико-химических и оптических свойств [1]. При этом в результате redox-процессов в растворе формируются нейтрально-радикальные, окисленные, восстановленные формы, характеризующиеся разной спектральной картиной.

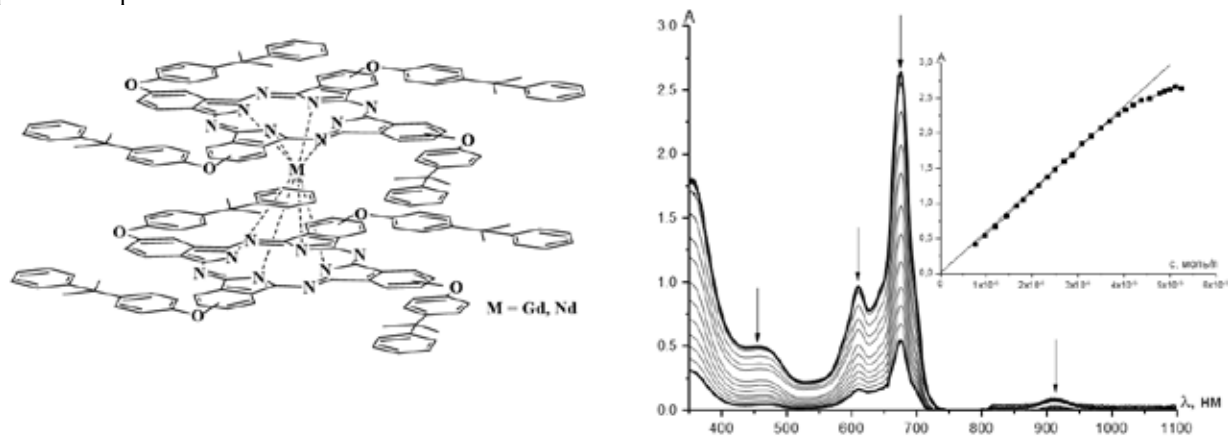


Рис. 1 а) – схема структуры бис(2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина-то) гадолиний(III)/неодим(III), б) – типичный вид ЭСП при разбавлении в растворе ТГФ в диапазоне концентраций $c_{pc} = 7,6 \cdot 10^{-6} \div 4,37 \cdot 10^{-5}$ М.

В настоящей работе спектрофотометрическим методом для гомолептических комплексов фталоцианина с редкоземельными ионами Gd(III) и Nd(III) с кумилфенкоксильными периферическими заместителями (рис. 1а) проведена оценка влияния радиуса металла на эффективность redox-перехода. Для этого на первом этапе работы было изучено агрегационное поведение и определен диапазон концентраций (рис. 1б), в котором макроцикл находится в мономерном состоянии, используя закон Ламберта-Бугера-Бера. На следующем этапе изучены окислительно-восстановительные свойства и определены наиболее эффективные окислительный и восстановительный агенты. Стоит отметить, что для комплекса с ионом Gd(III), который, по сравнению с ионом Nd(III), обладает меньшим ионным радиусом, redox-процесс идет быстрее. На заключительном этапе, для подтверждения экспериментальных данных, рассчитали $k_{эф}$ для redox-переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20017)

[1] Kuzmina, E. A. Planar and sandwich-type Pr (III) and Nd (III) chlorinated phthalocyaninates: Synthesis, thermal stability and optical properties / E.A. Kuzmina, T. V. Dubinina, N.E. Borisova, B.N. Tarasevich, V.I. Krasovskii, I.N. Feofanov, A.V. Dzuban, L. G. Tomilova // Dyes and Pigments. – 2020. – V. 174. – P. 108075.

КАТИОННЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ir (III) С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ АНИОНАМИ КАК МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ «КРАСИТЕЛЬ-МЕДИАТОР» В DSSC

Захаров А.Ю.¹, Калле П.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
alexan.zakharov@ya.ru

Циклометаллированные комплексы иридия (III) могут использоваться в солнечных элементах, сенсibilизированных красителем (DSSC). Одна из проблем на пути создания стабильных и эффективных устройств – отсутствие полной модели взаимодействия основных элементов ячейки. В частности, не изучены процессы, происходящие между красителем (комплексом переходного металла) и медиатором (окислительно-восстановительной парой I_3^-/I^-), которые постоянно обмениваются электронами. Основным путем взаимодействия является восстановление молекулы окисленного красителя йодидом, однако в результате рекомбинации может также происходить и обратный процесс: переход электрона с возбужденного фотосенсибилизатора на йодид-анион. В ячейке вышеописанный процесс происходит в растворе, однако, исследование взаимодействий краситель-медиатор «in situ» затруднено из-за высокой подвижности частиц в жидкой среде. Мы предлагаем рассматривать в качестве модельной системы сокристаллы красителя и медиатора. В подобных «замороженных» системах сохраняется сущность происходящих процессов, а перенос электронов существенно облегчается за счет плотной упаковки.

В работе подобраны условия образования катион-анионных кристаллов с заданной архитектурой полийодидов (от I_3^- до I_{∞}^-), систематически изучено строение полученных кристаллов. В качестве красителей использовали катионные иридиевые комплексы с 1-фенил-2-арилбензимидазолами и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином или дипиридофеназином в качестве якорного лиганда. Было показано, что наличие 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина приводит к вынужденной изоляции трийодид-анионов в пустотах кристалла, так как формирование кристаллической упаковки происходит за счет прочных водородных связей между карбоксильными группами. При замене 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина на дипиридофеназин кристаллическая упаковка формируется за счет более слабых направленных взаимодействий, что приводит к значительному разнообразию образующихся полийодидов, в частности к образованию полийодидных цепей, потенциально способных переносить заряд. При этом различные концентрации йода в системе могут приводить к образованию различных типов цепей.

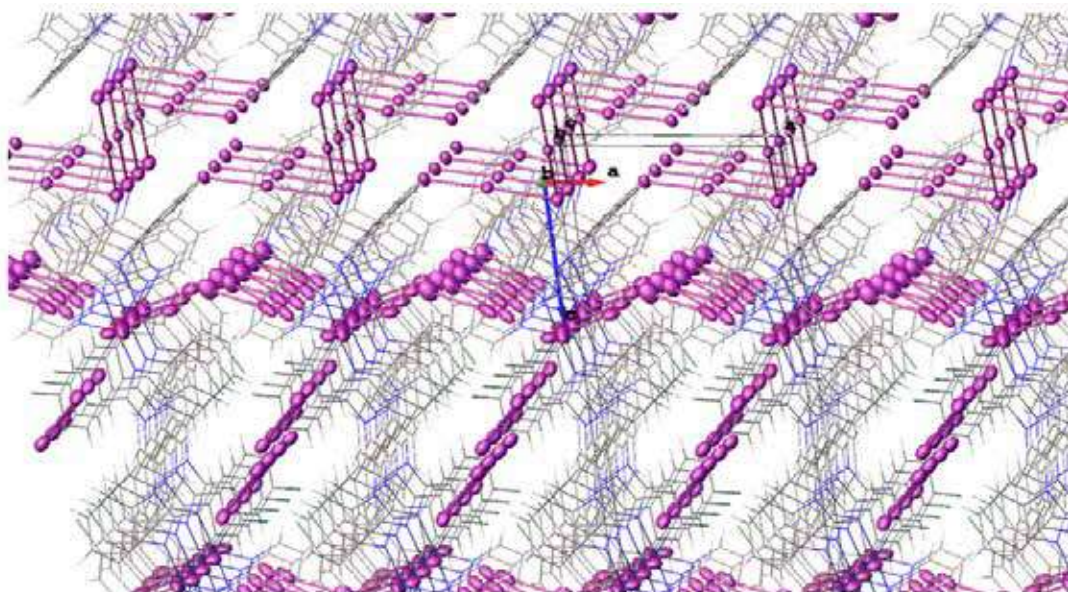


Рис. 1. Фрагмент структуры кристалла комплекса Ir(III) с полийодидными цепями.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV) С ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫМИ И АММОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

Зыкова А.Р., Шарутина О.К., Шарутин В.В.

Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия
zykovaar@susu.ru

Интерес к комплексам платины(IV) вызван их активно исследуемой биологической активностью. С синтетической точки зрения и в отношении способа введения препаратов в организм комплексы платины(IV) обладают рядом преимуществ в сравнении с комплексами платины(II). Так при использовании комплексов платины(IV) уменьшается вероятность побочных реакций *in vivo* за счет кинетической инертности [1]. Комплексы платины(IV) не теряют активность против раковых клеток в условиях гипоксии, следовательно, являются потенциальными кандидатами для лечения бессосудистых опухолей [2]. Гексахлороплатинаты(IV) демонстрируют противоопухолевую активность в отношении линии клеток аденокарциномы легких человека (A549) и линии клеток карциномы носоглотки человека (CNE-2) [3]. Совокупность данных факторов способствует синтезу новых перспективных гексахлороплатинатных(IV) комплексов.

В настоящей работе синтезированы ионные гексахлороплатинаты(IV): $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CN}]_2[\text{PtCl}_6]$ (1), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COOCH}_3]_2[\text{PtCl}_6]$ (2), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{Ph}]_2[\text{PtCl}_6]$ (3), $[\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{NH}_3]_2[\text{PtCl}_6]$ (4) взаимодействием H_2PtCl_6 с фосфониевыми и аммониевыми солями в ацетонитриле (60–70%). Строение полученных соединений установлено на основании данных комплекса физико-химических методов анализа включая ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР ^1H , элементный анализ, рентгеноструктурный анализ.

Кристаллическая структура комплексов 1–4 состоит из тетраэдрических катионов и октаэдрических анионов. Катионы органилтрифенилфосфония и аммония находятся в малоискаженной тетраэдрической конфигурации.

В кристаллах 1–4 присутствуют слабые водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (2,886–2,918 Å (1), 2,809–2,914 Å (2), 2,746–2,914 Å (3), 2,796–2,844 Å (4)), а также $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (2,446–2,915 Å) между анионами и катионами. Каждый катион в 1 имеет контакт с одним анионом, каждый катион в 2 – с тремя анионами, в 3 – с четырьмя анионами, в 4 – с тремя анионами. В кристаллах 1–4 цепочки из катионов связаны друг с другом водородными связями $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{C}$. В кристалле комплекса 4 присутствуют анионные цепочки $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3,416 Å).

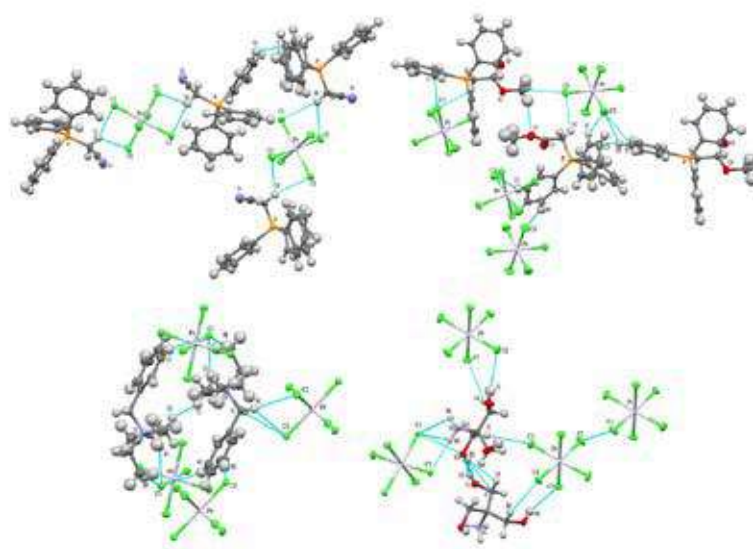


Рис. 1 Короткие контакты в комплексах 1–4

Синтез и строение новых комплексов платины(IV) с органилтрифенилфосфониевыми и аммониевыми катионами

- [1] Galanski, M., Jakupec, M.A., Keppler B.K. Update of the preclinical situation of anticancer platinum complexes: novel design strategies and innovative analytical approaches // Current Medicinal Chem. 2005. V. 12. P. 2075-2094.
- [2] Hall, M.D., Mellor, H. R., Callaghan, R., Hambley T.W. Basis for design and development of platinum(IV) anticancer complexes // J. of Medicinal Chem. 2007. V. 50, N. 15. P. 303-3411.
- [3] Zhao, J., Chen, F., Han, Y., Chen, H., Luo, Zh., Tian, H., Zhao, Y., Ma, A., Zhu L. Hydrogen-bonded organic-inorganic hybrid based on hexachloroplatinate and nitrogen heterocyclic cations: their synthesis, characterization, crystal structures, and antitumor activities *in vitro* // Molecules. 2018. V. 23, N. 6. P. 1397.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С ГАЛОГЕНАМИ (Cl_2 , Br_2 , I_2)

Иванникова А.С.¹, Иони Ю.В.²

¹ Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

² Лаборатория Химии обменных кластеров ИОНХ РАН
alex63117@gmail.com

Производные графена, содержащие ковалентно связанные галогены (галогениды графена), представляют собой перспективные двумерные системы, обладающие интересными физико-химическими свойствами. Присоединение атомов галогена к углероду, находящемуся в sp^2 -гибридизации, изменяет состояние гибридизации на sp^3 , что оказывает принципиальное влияние на электронные свойства и локальную структуру материала [1].

Галогенпроизводные графена и его оксида могут потенциально применяться в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода, антипиренов, исходного материала для дальнейших модификаций, основы для полевых транзисторов [2]. Несмотря на огромный прогресс в исследованиях галогенидов графена, существует много проблем, связанных с контролируемым синтезом и изучением свойств этих структур. Поэтому необходимо разработать новые простые методы получения различных галогенированных графенов.

В данной работе исследована возможность взаимодействия оксида графена, полученного по модифицированному методу Хаммерса, с хлором, бромом и иодом. Показано, что галогены сохраняются в структуре вещества после проведения реакции. Также исследована диспергируемость оксида графена после взаимодействия с галогенами в воде и тетрахлоруглероде.

Оксид графена (ГО), используемый в работе, был получен модифицированным методом Хаммерса по стандартной методике [3]. Взаимодействие с хлором осуществляли путем пропускания газа через трубку, наполненную порошком оксида графена и дисперсию ГО в хлористом метиле в комнатных условиях и при действии УФ-света. После реакции ГО промывали многократно ацетоном, сушили при температуре 60°C , затем проводили пробу Бельштейна на наличие атомов галогена в образце. Бромирование и иодирование осуществляли путем длительного диспергирования порошка ГО в бром или спиртовой раствор йода. Далее порошок также промывали хлорорганическим растворителем, ацетоном, сушили в печи и проводили пробу Бельштейна. Все полученные образцы исследовали при помощи методов ИК-спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1)

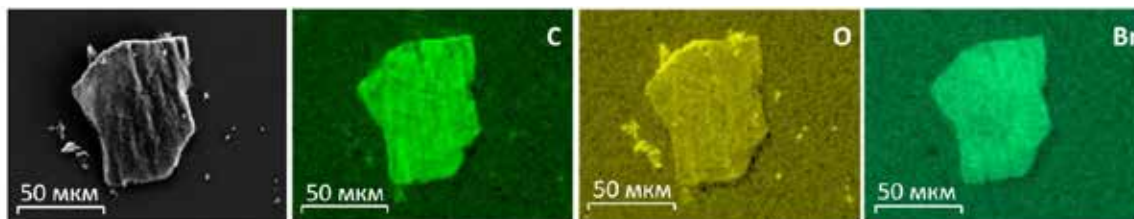


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ с EDX спектрами ГО после взаимодействия с бромом

Проба Бейльштейна, взятая сразу после получения, оказалась положительной почти для всех образцов. Энергодисперсионным спектроскопическим методом подтвердили наличие галогенов почти во всех образцах (за исключением образца, полученного при облучении слабым УФ). На ИК-спектрах определяется пик, соответствующий колебаниям C-Hal , что свидетельствует о прошедшем галогенировании этих образцов. Также в работе исследовали диспергируемость полученных образцов в воде и тетрахлорметане (Рис. 2).



Рис. 2. Фотографии дисперсий ГО после взаимодействия с галогенами в CCl_4

В результате исследования были получены образцы оксида графена, которые содержат в своей структуре атомы галогенов, что подтверждалось положительной пробой Бельштейна (зеленая окраска пламени) и энергодисперсионной спектроскопией. Полученные структуры ГО-галоген могут быть далее восстановлены до получения восстановленного оксида графена.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-893.2020.8.

[1] Karlický F. *et al.* Halogenated graphenes: Rapidly growing family of graphene derivatives

// ACS Nano. 2013. V. 7., № 8. P. 6434–6464

[2] Jeon I.Y. *et al.* Facile, scalable synthesis of edge-halogenated graphene nanoplatelets as

efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1.

[3] Tian L., Wang X., Cao L., *et al.* Preparation of Bulk ¹³C Enriched Graphene Materials // J. Nanomaterials. 2010. V. 2010. P. 742167-1-5.

ФОТОКАТАЛИЗАТОР С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ TiO_2 , НАНЕСЁННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ Al_2O_3 И ZrO_2 ПЕРОКСИДНЫМ МЕТОДОМ

Истомина Л.И.^{1,2}, Сахаров К.А.³, Андреев С.В.¹, Серов А.А.¹, Новикова В.М.²

¹ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора, Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

³Singapore-HUJ Alliance for Research and Enterprise, NEW-CREATE Phase II Campus for Research Excellence and Technological Enterprise (CREATE) 1 CREATE Way, Singapore 138602, Сингапур
luudvig-ist@mail.ru

Разработка простых и эффективных методик синтеза неорганических материалов на основе оксидов металлов, применимых в водоочистке, очистке выхлопных газов, и неспецифической профилактике инфекционных заболеваний, является одной из актуальных проблем современной химии и материаловедения. Особый интерес представляют методы синтеза, позволяющие получать целевой высокодисперсный продукт при относительно низких температурах, а также, по возможности, без необходимости высокотемпературной стадии удаления остаточного углерода. Обоиими указанными достоинствами обладают гликоль-цитратный и пероксидный методы соответственно.

Целью работы является проверка принципиальной возможности совместного использования гликоль-цитратного и пероксидного методов синтеза высокодисперсных оксидов с развитой морфологией для получения материалов, обладающих одновременно несколькими полезными свойствами (в данном случае - фотокаталитическими и антимикробными). В качестве пористого термостойкого материала подложки, получаемого гликоль-цитратным методом, выбраны Al_2O_3 и ZrO_2 . В качестве материала чувствительного слоя, получаемого пероксидным методом, выбран диоксид титана как один из наиболее изученных классических фотокатализаторов. Для получения композиционного материала пористый каркас тугоплавкого оксида помещался на фильтр Шота и под разрежением, создаваемым вакуумным насосом, пропитывался раствором пероксокомплекса титана (полученного путём взаимодействия гидролизованного тетрабутоксид титана с 30 % H_2O_2) с последующим прокаливанием при 500°C. Для характеристики как каждого из оксидов в отдельности, так и композиционного материала на их основе, исследовались: морфология и размер частиц (СЭМ), изменение фазового состава и кристалличности при спекании, включая контроль наличия новых фаз на границе раздела подложки и чувствительного слоя (РФА), термическая устойчивость (ТГА/ДСК), удельная площадь поверхности (БЭТ).

Фотокаталитическая активность полученных образцов исследовалась спектрофотометрическим методом по уменьшению оптической плотности вследствие разложения стандартного раствора метиленового голубого 5 мг/л под действием излучения ультрафиолетовой лампы с излучением длиной волны 254 нм и мощностью 26 Вт при температуре (20±2) °С. Показано закономерное уменьшение концентрации красителя по мере увеличения времени экспозиции и повышении концентрации диоксида титана в образце. Проведено сравнение фотокаталитической активности с традиционным материалом на основе диоксида титана Degussa (Evonik) P25.

Антимикробная активность полученных материалов оценивалась в отношении *S.aureus* (штамм ATCC 6538 Р) и *E.coli* (штамм 1257). Для полученных образцов снижение численности микроорганизмов при облучении до 2-ух часов составляло от 20 % до 80 %.

N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ГЕРМИЛЕНЫ И СТАННИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ 9,10-ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ- СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Казаков Г.Г.^{1,2}, Дружков Н.О.², Пискунов А.В.², Черкасов В.К.^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
gkazakov@iomc.ras.ru

Химия аналогов карбенов представляет большой интерес для получения металлокомплексов, проявляющих новые свойства, полезные в прикладных аспектах [1].

Строение 9,10-фенантренидииминов предполагает их способность выступать в качестве бидентатных редокс-активных лигандов, а расширенная π -система фенантрена и возможность регулирования стерических и электронных эффектов путем изменения заместителей при атомах азота дает возможность стабилизировать низковалентные состояния элементов.

Целью нашей работы стало получение гермиленов и станниленов на основе фенантренидииминов, и изучение их превращений как с сохранением, так и изменением валентного состояния элементов.

Для изучения способности металленов замещать CO в карбонильных комплексах исследовали реакции с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Взаимодействие проходит в мягких условиях и приводит к образованию монозамещенных продуктов в случае германия. Заместить еще одну группу CO не удастся даже в двукратном избытке гермилена. В случае станнилена реакция не проходит даже при кипячении реакционной смеси.

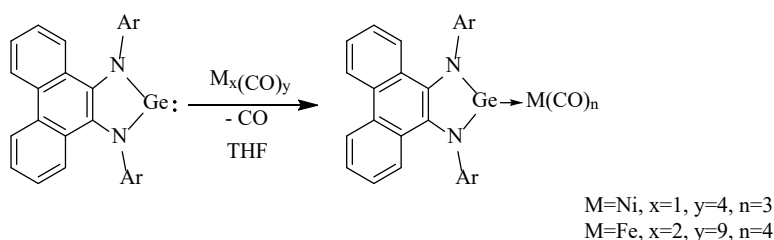


Схема 1. Получение комплексов карбониллов никеля и железа с металленами

Обнаружено, что при взаимодействии металленов со стабильными органическими радикалами происходит присоединение к атому элемента и образование анион-радикального комплекса. При этом изменяется степень окисления не элемента, а органического лиганда. Парамагнитный комплекс стабилен в течение нескольких часов, однако выделить его в индивидуальном виде не удалось.

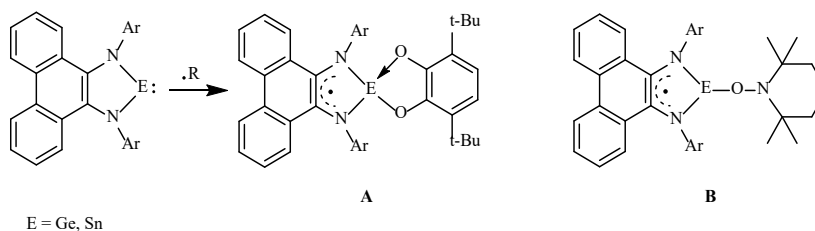


Схема 2. Взаимодействие металленов с этоксибензоксильным радикалом и ТЕМПО

Для демонстрации способностей металленов на основе фенантренидииминов имитировать свойства комплексов переходных металлов провели «мягкое» окислительное присоединение серы и μ -дитио гексакарбониладжелеза к атому германия.

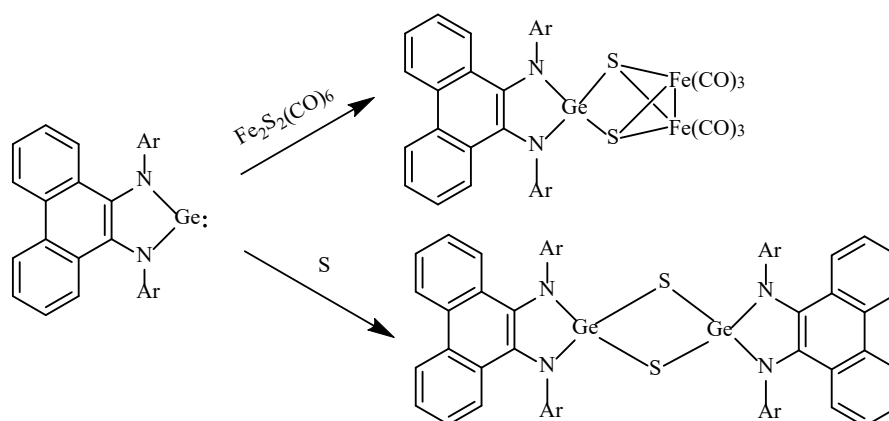


Схема 3. Окислительное присоединение μ -дитио карбонила железа и серы к гермилену

В случае станилена эти реакции приводят к разрыву связей Sn-N и образованию неорганических продуктов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 17-13-01428-П)

Chu T., Nikonov G. I. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers //Chemical reviews. – 2018. – Т. 118. – №. 7. – С. 3608-3680.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОКСИГРУППЫ

Казарян К.Ю., Мыкина Е.А., Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.

Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет

kristina@kazaryan.su

Производные фталоцианина являются интересными объектами для создания новых материалов [1]. Благодаря гибкости подходов к синтезу, физико-химические свойства фталоцианина могут быть легко модифицированы путем изменения природы металла-комплексобразователя в макроциклической полости его молекулы или введения различных заместителей [2]. Обнаружено, что наличие объемных групп приводит к снижению агрегации, проявлению жидкокристаллических, сенсорных, флуоресцентных и других полезных свойств.

Интерес к соединениям с циклогексилфеноксизаместителями связан с возможностью синтеза на их основе биологически активных веществ, в том числе лекарственных препаратов [3]. Наличие в молекуле фталоцианина объемных арилоксильных заместителей обеспечивает им хорошую растворимость в органических растворителях, тем самым облегчая процесс выделения и очистки целевых продуктов.

В настоящем сообщении представлены данные по синтезу и спектральным свойствам металлокомплексов тетразамещенных фталоцианинов цинка и магния, содержащих циклогексилфеноксигруппы в периферических и непериферических положениях.

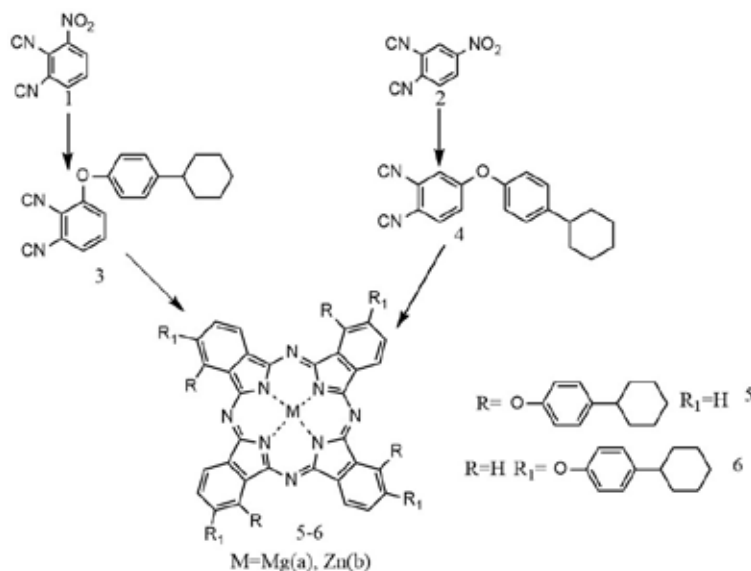


Схема 1

Для синтеза фталоцианинов наиболее удобным способом является нитрильный. В связи с этим на первом этапе работы были получены 3-циклогексилфенокси- (3) и 4-циклогексилфеноксифталонитрилы (4). На следующем этапе работы взаимодействием синтезированных фталонитрилов (3-4) с ацетатами магния и цинка при температуре 185-190°C в присутствии мочевины синтезировали соответствующие металлокомплексы (5-6) (схема 1).

Полученные фталоцианины (5-6) – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ДМФА).

Строение полученных соединений подтверждали MALDI-TOF масс-спектрометрией, ИК, ЯМР и электронной спектроскопией.

Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в органических растворителях. Показано влияние природы металла, местоположение заместителя и растворителя на положение основной полосы.

Обнаружено, что при переходе от комплексов магния к цинковым происходит bathochromное смещение основной полосы поглощения.

Установлено, что местоположение заместителя в макрокольце оказывает значительное влияние на характер электронных спектров в хлороформе. Так, в ЭСП фталоцианинов, содержащих заместители в непериферических положениях (5a,b), в некоординирующих растворителях (хлороформ, толуол) появляется дополнительная полоса поглощения при 745 нм, свидетельствующая о присутствии в растворе J-агрегатов. Кроме того основная полоса для комплексов (5a,b) с заместителем в 3 положении bathochromно смещена относительно соответствующих периферически замещенных фталоцианинов (6a,b).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

1. Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. P. 191. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w.
2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. Под ред. О.И. Койфмана. / М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.
3. Çetinkaya M., Pişkin M., Altun S., Odabaş Z., Durmus M. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2017. V. 335. P. 17. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.11.009.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИМЕРНЫЕ И ТРИМЕРНЫЕ ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М.

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

yiii42@bk.ru

Известно, что координационно-ненасыщенные порфирины Co(III) , Ru(II) и Sn(IV) за счет способности к аксиальной координации дополнительных лигандов являются объектами для получения порфириновых супрамолекулярных ансамблей различной структуры. Такие ансамбли широко используются в качестве моделей для изучения процессов фотосинтеза, для моделирования структуры фотосинтетического реакционного центра. Однако, несмотря на то, что подобные исследования направлены на моделирование различных биологических процессов, большинство описанных в литературе супрамолекулярных порфириновых систем являются липофильными и были получены и исследованы в органических растворителях. Супрамолекулярные же свойства металлопорфиринов: способность к распознаванию, самосборке и самоорганизации очень сильно зависят от среды.

Целью представленной работы было: 1) синтезировать ряд гидрофильных сульфопроизводных порфиринов Zn(II) , Co(III) , Ru(II) и Sn(IV) и 2) исследовать их способность к супрамолекулярной самосборке в присутствии азотсодержащих лигандов в фосфатном буфере (pH 7.4) методами электронной и ЯМР-спектроскопии.

Гидрофильные 5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфиринат кобальта(III) (CoTSPP), 5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфиринат цинка (II) (ZnTSPP) и дигидрокси-5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфиринат олова(IV) (SnTSPP(OH)_2) были синтезированы по известным методикам [1, 2]. 5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфиринат рутения(II) (RuTSPP) был синтезирован по модифицированной методике [3]. Бис-аксиальный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфиринат олова (IV) (SnTSPP) с 4-(имидазол-1-ил)фенолом (ImPhO) был получен кипячением SnTSPP(OH)_2 с 2.5-кратным избытком ImPhO в дистиллированной воде в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от избытка лиганда, далее соединение хроматографировали на оксиде алюминия, в качестве элюента использовали дистиллированную воду.

Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа – электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией.

Методом спектрофотометрического титрования и ЯМР-спектроскопии было установлено, что в фосфатном буфере (pH 7.4) из трёх порфиринов ZnTSPP , $\text{CoTSPP(H}_2\text{O)}_2$ и RuTSPP(CO) супрамолекулярные димеры на основе бидентантного лиганда-4'-4-дипиридила образует только $\text{CoTSPP(H}_2\text{O)}_2$ ($K_y = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-2}$) (Рис.1).

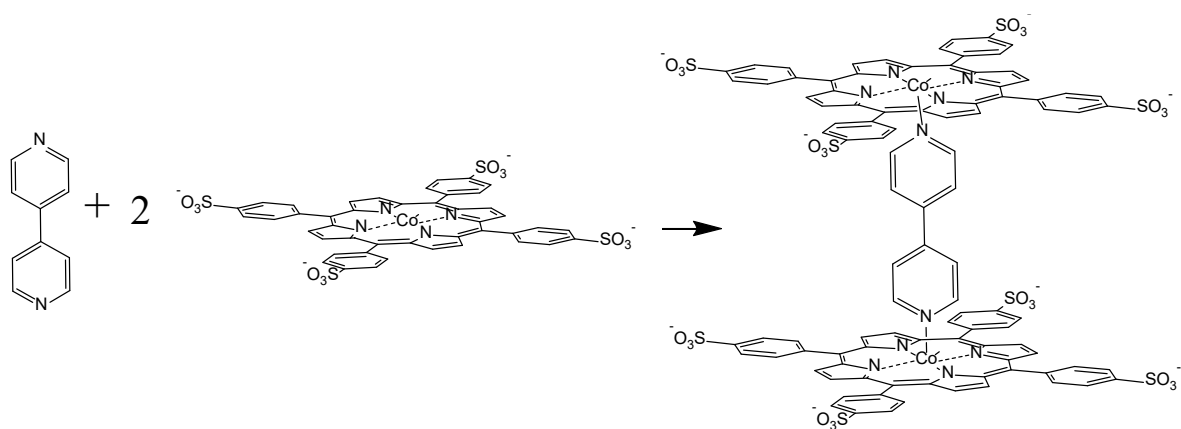


Рис.1. Схема образования димерного комплекса CoTSPP и RuTSPP с 4'-4-дипиридилом.

На основе $\text{ImPhO-SnTSPP-OPhIm}$ и двух молекул CoTSPP были получены порфириновые супрамолекулярные тримеры и исследованы их флуоресцентные свойства. Комплексы были получены с использованием триады 5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфирината олова(IV) с 4-(имидазол-1-ил)фенолом ($\text{ImPhO-SnTSPP-OPhIm}$).

Образование тримеров $\text{ImPhO-SnTSPP-OPhIm}$ с CoTSPP контролировали спектрофотометрически. Структуру тримеров подтверждали методами ^2H ЯМР.

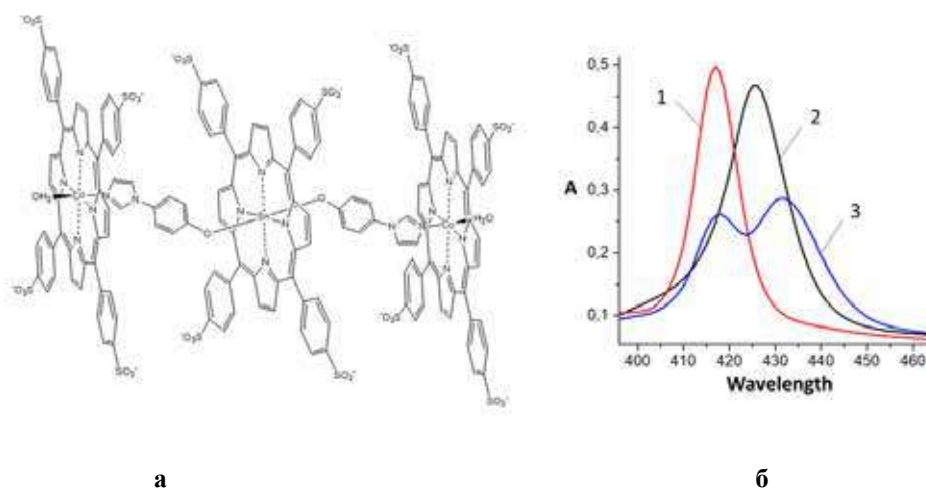


Рис.2. Структура $\text{CoTSPP-ImPhO-SnTSPP-OPhIm-CoTSPP(3)}$ (а) и его ЭСП (б)

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00078А)

[1] O. Herrmann, S.H. Mendi, A. Corsini, Heterogeneous metal-insertion: a novel reaction with porphyrins, Can. J. Chem. 56 (1978) 1084–1087, 10.1139/v78-184

[2] Y. Zhang, H. Wang, R. H. Yang, Colorimetric and fluorescent sensing of SCN⁻-based on meso-tetraphenylporphyrin/meso-tetraphenylporphyrin cobalt (II) system, Sensors 7 (2007) 410–419, 10.3390/s7030410

[3] M. Hartmann, A. Robert, V. Duarte, et al., Synthesis of water-soluble ruthenium porphyrins as DNA cleavers and potential cytotoxic agents, JBIC 2(1997), 427–432, 10.1007/s007750050153

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ BODIPY С РАСШИРЕННОЙ П-ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ

Каляманова Я.Э.¹, Ксенофонтова К.В.¹, Сбытов Д.А.¹, Молчанов Е.Е.¹,
Румянцев Е.В.^{1,2}, Марфин Ю.С.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия
yana.whynnot@gmail.com

Отличительной особенностью класса борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY) служит их высокая термо-, хемо- и фотостойкость наряду с ярко выраженными фотофизическими свойствами. Важно отметить, что данные свойства можно настраивать для конкретных практических применений путем варьирования заместителей в дипирриновом остове. В связи с этим диапазон применений красителей на основе BODIPY чрезвычайно широк: они могут выступать в качестве хромофорных и/или флуоресцентных сенсоров на различные катионы и анионы; агентов, чувствительных к молекулярному окружению; высокоинтенсивных меток на раковые клетки и др.

В этой связи целью данной работы является исследование зависимости спектральных свойств BODIPY-флуорофоров от природы растворителя. В качестве объектов исследования были выбраны два красителя на основе BODIPY с расширенной π-электронной системой **1** и **2** (рис. 1), синтезированные по методике, описанной в [1] и [2], соответственно.

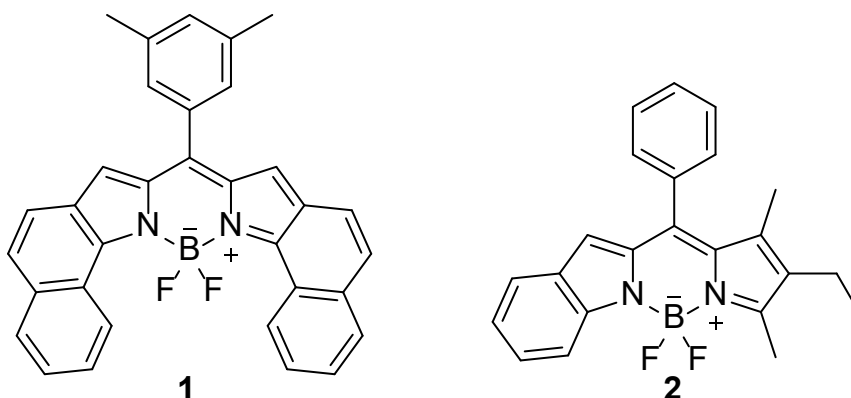


Рис. 1. Структуры объектов исследования

Для обоих соединений были получены спектры поглощения и флуоресценции в различных по своей природе растворителях: гексане, циклогексане, бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорметане, тетрахлорметане, этилацетате, ацетоне, диметилформамиде, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, пропаноле, этаноле. Кроме того, были рассчитаны основные фотофизические характеристики флуорофоров в исследуемом ряду растворителей, а именно: относительный квантовый выход флуоресценции, молярный коэффициент поглощения, относительное время жизни возбужденного состояния, константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации.

Таким образом, полученные данные могут стать основой для разработки путей дальнейшего применения исследуемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90232).

[1] Молчанов Е.Е. Синтез и спектральные свойства люминофора BODIPY с расширенной π-электронной системой // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 13 – 18.

[2] Zhao Ch. Target-triggered NIR emission with a large Stokes shift for the detection and imaging of cysteine in living cells // Chem. Asian J. 2014. Vol. 9. N 7. P. 1777 – 1781.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Rh(III) И Ir(III) С β -ДИКЕТОНАМИ

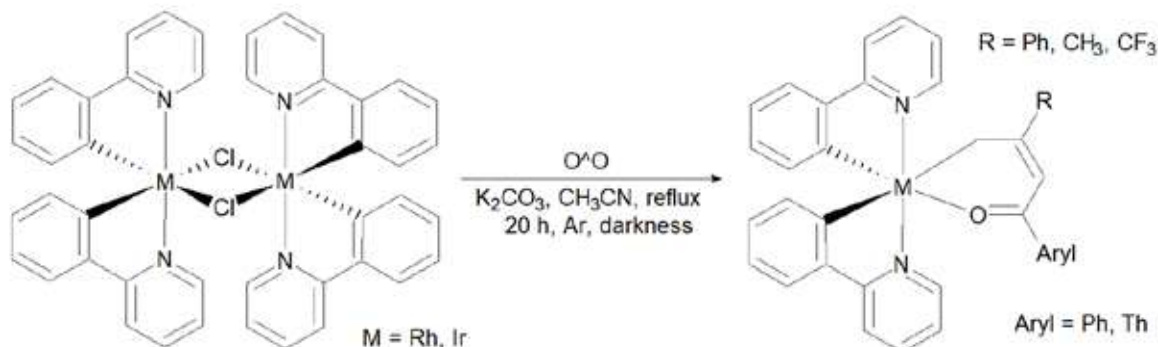
Киселева М.А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа
ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
marina.kiseleva@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) широко используются в светоизлучающих диодах благодаря своим уникальным оптическим характеристикам, высокой стабильности и химической инертности. Изучение влияния различного лигандного окружения на физико-химические свойства комплексов иридия(III) позволяет направленно конструировать эффективные излучатели.

В рамках настоящей работы поставлена цель выяснить, как замена иридия(III) на родий(III) влияет на оптические и окислительно-восстановительные свойства комплексов. Кроме этого, сформулирована задача выявить взаимосвязь между природой вспомогательного лиганда и указанными выше свойствами комплексов. Для этого были синтезированы 2 аналогичные серии из 4 циклометаллированных комплексов родия (III) и иридия (III) с 2-фенилпиридином в качестве модельного C^N-лиганда («антенного») и различными ароматическими β -дикетонами. Полученные соединения охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектрометрией и рентгеноструктурным анализом. При помощи электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии были установлены зависимости положения длинноволновых полос в спектрах комплексов и редокс-потенциалов от металла и β -дикетонатного лиганда.



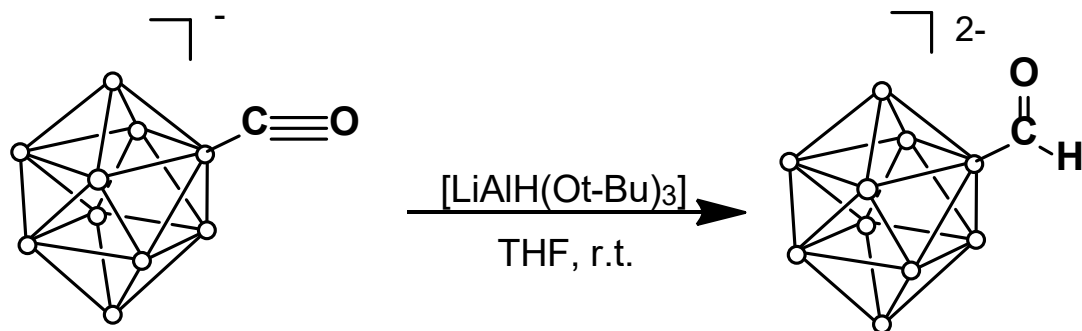
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084).

ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

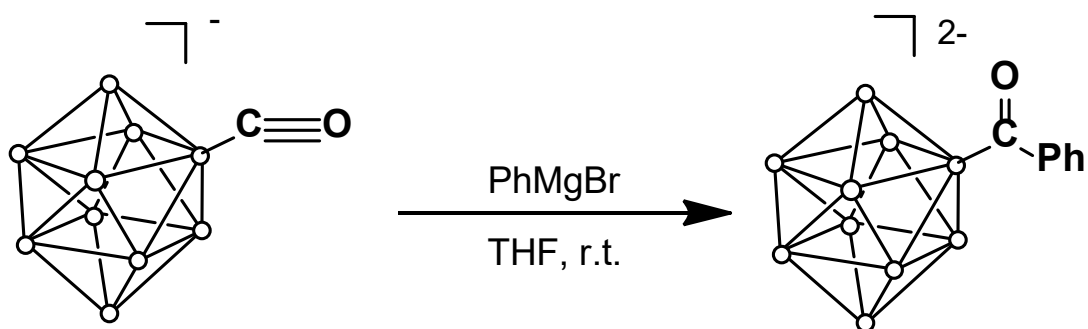
Колбунова А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия
zdimchi391@mail.ru

В данной работе предложены и усовершенствованы подходы к получению борилированных альдегидов и кетонов на основе моно-карбонильного производного $[B_{10}H_9CO]^-$. Для получения производного $[B_{10}H_9COH]^{2-}$ был предложен подход основанный на взаимодействии $[B_{10}H_9CO]^-$ с $[LiAlH(Ot-Bu)_3]$. Данный метод позволяет селективно и с высокими выходами получать целевой продукт. Реакция проходит в среде безводного тетрагидрофурана, при комнатной температуре. Стоит отметить, что использование более сильных восстановителей приводит к более глубокому восстановлению и образованию производного $[B_{10}H_9CH_2OH]^{2-}$. Контроль за ходом реакции и идентификацию целевых продуктов осуществляли методом ^{11}B , 1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии.



Для получения борилированного кетона на основе *клозо*-декаборатного аниона был предложен подход основанный на реакции нуклеофильного присоединения реактива Гриньяра $PhMgBr$ с $[B_{10}H_9CO]^-$. Также как и в случае с альдегидным производным реакция протекает при комнатной температуре в среде безводного тетрагидрофурана.



Благодарности: Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-33-70217 Стабильность

НОВЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОСФИДЫ: СТРУКТУРЫ СРАСТАНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ ТИПА AuCu_3 И CaGe_2Be_2

Маханёва А.Ю.¹, Захарова Е.Ю.^{1,2}, Чураков А.В.², Кузнецов А.Н.^{1,2}

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
anastasiia.makhaneva@chemistry.msu.ru*

Одним из самых актуальных направлений в неорганической химии на сегодняшний день является изучение строения и свойств интерметаллидов и интерметаллических соединений (ИМС). Структурный тип AuCu_3 входит в пятерку самых распространенных мотивов строения бинарных ИМС. Его структура состоит из центрированных кубооктаэдров, соединенных друг с другом посредством общих граней, причем в вершинах кубооктаэдров находится один тип атомов, а в центре – другой. Фрагменты с таким строением достаточно часто встречаются в тройных ИМС, в том числе, содержащих в своей структуре неметаллы. Но на данный момент для всего набора *d*-металлов известны только соединения, в которых кубооктаэдр типа AuCu_3 образован элементом 10 группы и *p*-металлом или элементом 12 группы.

В данной работе был осуществлен поиск и синтез соединений, изоструктурных пниктиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, который является единственным известным на сегодняшний день четверным соединением, содержащим фрагмент типа AuCu_3 на основе металла 10 группы. Структура $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ построена путем чередования гетерометаллических блоков $\{\text{Pt}_3\text{Al}\}$ типа AuCu_3 со сложными трехэлементными блоками $\{\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}\}$ типа CaGe_2Be_2 . Также было охарактеризовано электронное строение четверной фазы $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ и ее фаз-прототипов и химическая связь в них. Квантовохимические расчеты зонной структуры периодических кристаллов проводились на уровне теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциалов (PAW).

Был получен ряд новых соединений, предположительно изоструктурных сложному пниктиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в следующих системах: Ca-Pt-Al-P, Sr-Pt-Al-P, Eu-Pt-Fe-P и Eu-Pt-Cr-P. Кристаллы соединений были выращены с использованием Pb в качестве флюса методом высокотемпературного ампульного синтеза при температуре 1050°C. Кристаллы отделяли от флюса с помощью центрифугирования при температуре 550°C.

Данные локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) подтверждают образование четверных фаз во всех исследованных системах. В образцах с закладываемыми стехиометриями $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{FeP}_3$ полученные кристаллы представляют собой пластинки, а с закладываемыми стехиометриями $\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$ и $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{CrP}_3$ – иголки.

Табл. 1. Усредненные составы полученных кристаллов

Элементы	Атомная масса, %	Усредненный состав
Ca:Pt:Al:P	18(1):57(1):12(1):13(1)	$\text{Ca}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.3(1)}\text{Al}_{1.3(1)}\text{P}_{1.4(1)}$
Eu:Pt:Fe:P	15(1):60(1):9(1):16(2)	$\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{6.8(2)}\text{Fe}_{1.7(1)}\text{P}_{1.7(2)}$
Sr:Pt:Al:P	11(1):61(3):15(2):13(3)	$\text{Sr}_{1.0(1)}\text{Pt}_{5.4(3)}\text{Al}_{1.3(2)}\text{P}_{1.2(2)}$
Eu:Pt:Cr:P	15(2):37(2):10(1):38(1)	$\text{Eu}_{2.0(1)}\text{Pt}_{4.9(3)}\text{Cr}_{1.3(2)}\text{P}_{5.1(2)}$

Для кристаллов, полученных в системах Ca-Pt-Al-P, Eu-Pt-Fe-P и Eu-Pt-Cr-P, рассчитанный по данным ЛРСА состав близок к искомому, поэтому с большой вероятностью полученные соединения являются изоструктурными фазе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$.

По результатам рентгеноструктурного анализа на монокристалле (дифрактометр Bruker Smart Apex 2, снабженный CCD детектором) фаза $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.0(3)}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр.гр. $I4/mmm$, $a = 3.99645(16) \text{ \AA}$, $c = 26.8219(11) \text{ \AA}$, $V = 428.39(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0203$, $wR_2 = 0.0503$).

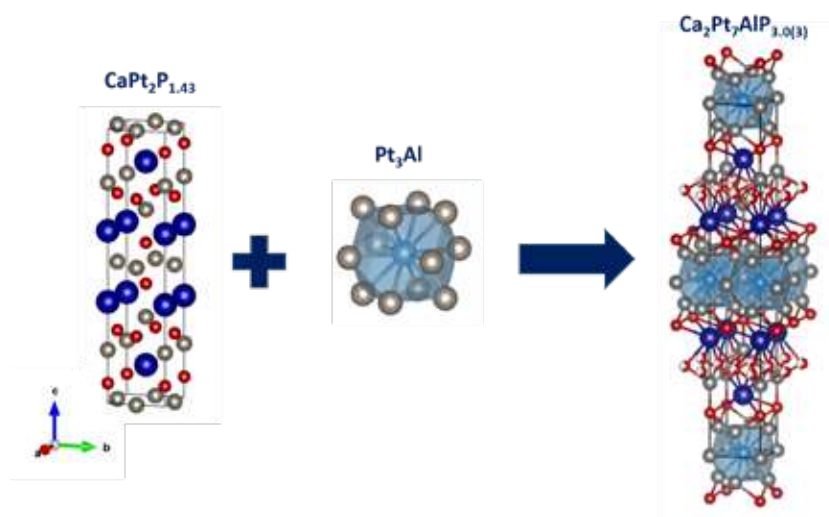


Рис. 1. Кристаллические структуры Pt_3Al , $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.43}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.0(3)}$. Атомы Pt показаны серым цветом, Ca – синим, Al – голубым, P – красным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_а).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{C}_3\text{N}_4$

Медведева Е.Д.¹, Козлов Д.А.^{1,2}, Гаршев А.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория нанобиоматериалов и биоэффекторов для тераностики социально-значимых заболеваний ИОНХ РАН

katiamedve@yandex.ru

В настоящее время значительное внимание в гетерогенном фотокатализе уделяется таким важным промышленным процессам как фотолиз воды, восстановление углекислого газа и разложение органических примесей. Для осуществления этих процессов необходимы полупроводники с определенными положениями валентных зон и зон проводимости, однако использование в качестве фотокатализаторов индивидуальных полупроводников сопровождается рядом проблем, таких как высокая вероятность рекомбинации электро-дырочной пары и высокая ширина запрещенной зоны, обусловленная разницей потенциалов полуреакций окисления и восстановления. Для решения этой проблемы и для повышения фотокаталитической активности наиболее эффективно применение композитных структур, которые реализуют протекание фотокаталитической реакции по Z-схеме. При протекании такой реакции удастся пространственно разделить процессы окисления и восстановления, что приводит к уменьшению вероятности рекомбинации электрон-дырочных пар и позволяет использовать полупроводники с более узкими запрещенными зонами. Перспективным является использование в таких структурах в качестве проводника между полупроводниковыми фотокатализаторами восстановленного оксида графена (rGO), который обладает высокой проводимостью и дополнительно увеличивает сорбционную способность композитных материалов. В качестве полупроводников с высоким и низким положением зон в данной работе были рассмотрены нитрид углерода и оксид вольфрама соответственно, так как они являются наиболее изученными и подходящими по зонной структуре фотокатализаторами.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез и исследование фотокаталитических и сорбционных свойств композитных материалов $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{C}_3\text{N}_4$. В ходе работы была проведена отработка методик синтеза оксида графена окислением графита с получением стабильных золей и характеристика полученных продуктов. Был осуществлен синтез композитных материалов $\text{C}_3\text{N}_4/\text{rGO}/\text{WO}_3$ различными методами с варьированием соотношения фаз в получаемых композитах, определено влияние условий синтеза и состава композитов на сорбционные и фотокаталитические способности полученных композитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СУЛЬФОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ С НЕСИММЕТРИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Новиков И.В.¹, Турышев Е.С.², Кубасов А.С.²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
ivan_novikov_2000@bk.ru

Существующие в настоящее время агенты доставки бора не полностью удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к препаратам для ядерной медицины, а потому открытым остается вопрос о получении препаратов нового поколения. Модификация кластерных анионов бора является одним из направлений химии бора направленных на достижение этой цели [1].

Ранее нами были описаны методы получения сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SR_2]^-$ с различным строением экзо-полиэдрического заместителя [2-3].

В настоящей работе представлен метод получения несимметрично замещенных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SRR']^-$, где $R; R' = -CH_2CH_2CN; -Bu; -Bz; -CH_2CH=CH_2; -CH_2C(O)NH_2$ и др. Метод основан на элиминировании нитрилпропильной группы в сульфониевых производных в присутствии сильных оснований:

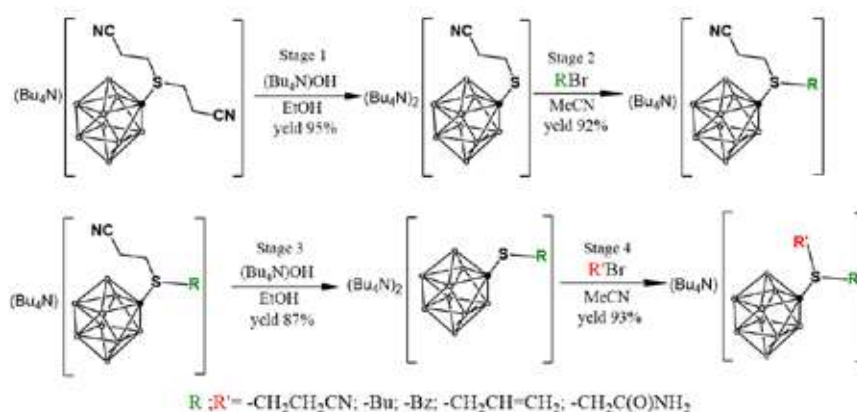


Рис. 1. Схема синтеза несимметрично замещенных ди- S,S -производных клозо-декаборатного аниона

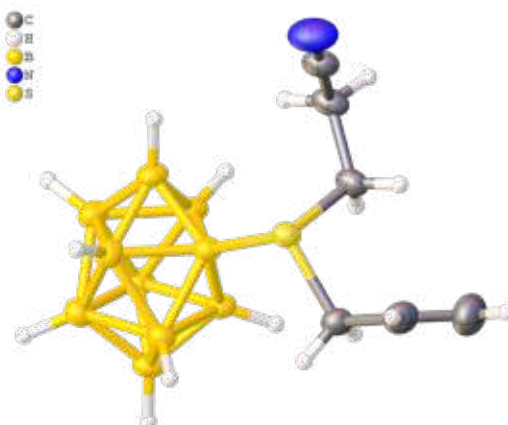


Рис. 2. Строение аниона $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CHCH_2]^-$ по данным РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-73-00251

[1] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Journal of Organometallic Chemistry 2017, V. 828, pp. 106-115.

[2] A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, Inorganica Chimica Acta. 2018, V. 477, pp. 277-283.

[3] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Golubev, A.Yu. Bykov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Inorganica Chimica Acta. 2020, V. 507, pp. 119589

BIS(BODIPY) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Равчеева Е.А.^{1,2}, Калягин А.А.¹, Антина Л.А.¹, Березин М.Б.¹, Антина Е.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ravcheevaekaterina@gmail.com

Известно, что борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) отличаются удачным набором практически значимых свойств, таких как интенсивное поглощение и люминесценция в видимой и ИК области спектра, высокие фото- и термостабильность, биосовместимость. Наибольшее внимание приковано к дизайну структуры молекул новых BODIPY соединений под конкретную практическую задачу. Особый интерес представляют ковалентно связанные BODIPY димеры и более крупные олигомеры, свойства которых во многом выгодно отличаются от свойств их мономерных аналогов. Последние исследования [1] показали, что BODIPY димеры проявляют свойства триплетных фотосенсибилизаторов без включения атомов тяжелых металлов. Это увеличивает их перспективность в качестве ФДТ агентов.

Цель исследования заключалась в получении и комплексном исследовании серии новых bis(BODIPY) люминофоров **bis(BODIPY)1**, **bis(BODIPY)2** и их галогенпроизводного аналога **bis(BODIPY)3** в растворах органических растворителей, а также в анализе возможности их применения в качестве ФДТ агентов (Рисунок 1.). Все комплексы синтезированы в ИХР РАН проф., д.х.н. Березиным М.Б. Состав и структура полученных соединений подтверждены набором физико-химических методов (ЯМР ¹H, ИК- спектроскопия, масс-спектрометрия). Для галогензамещенного производного **bis(BODIPY)3** получены результаты рентгеноструктурного анализа, показывающие наличие двух конформеров бихромофора, отличающихся углом поворота дипирролилметеновых доменов относительно центрального метиленового спейсера. Результаты квантово-химических расчетов [2] подтвердили существование для **bis(BODIPY)** двух энергетически выгодных конформеров с разным углом поворота плоскостей BODIPY доменов относительно друг друга. Спектральные свойства всех комплексов были исследованы в растворах растворителей различной полярности, электроно- и протондонорной способности.

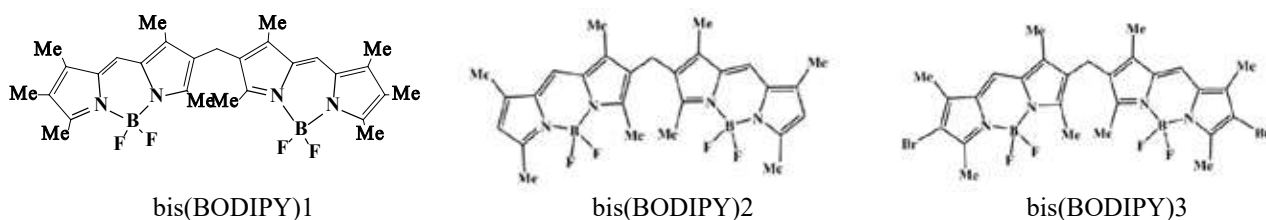


Рисунок 1. – Объекты исследований: декаметилзамещенный **bis(BODIPY)1**, октаметилзамещенный **bis(BODIPY)2** и β,β' -дибром-октаметилзамещенный **bis(BODIPY)3**.

Проведен сравнительный анализ характеристик хромофорных свойств, квантовых выходов флуоресценции, времени жизни и эффективности генерации синглетного кислорода. В отличие от мономерных BODIPY аналогов [2], для изученных димерных производных характерна высокая чувствительность флуоресценции к полярности среды. Наблюдается тенденция тушения интенсивности флуоресценции **bis(BODIPY)1- bis(BODIPY)3** при переходе от неполярных предельных (циклогексан, гептан) и ароматических углеводородов (бензол) к протондонорным (спирты) и электронодонорным (ДМФА, ДМСО) растворителям. Обнаружено, что для молекул **bis(BODIPY)1- bis(BODIPY)3** характерно экситонное взаимодействие хромофорных систем дипиррометеновых доменов, приводящее к расщеплению интенсивной полосы в спектре поглощения. Бромирование периферийных пирролов приводит к уменьшению (в среднем на 30%) интенсивности флуоресценции и увеличению (почти в 6 раз) квантового выхода генерации синглетного кислорода **bis(BODIPY)3**. Причем эффективность генерации синглетного кислорода **bis(BODIPY)3** в неполярных ароматических средах на порядок выше по сравнению с полярными протондонорными растворителями. Полученные результаты создают базу для разработки сенсорных материалов на основе димерных BODIPY красителей и дальнейших исследований по разработке на их основе агентов ФДТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011 (в части исследования генерации синглетного кислорода и спектральных свойств красителей) и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90115 (в части синтеза соединений).

Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные ресурсы на кластере MBC 100 K.

[1] Ventura, B. Bis(BF₂)₂-2,2'-bidipyrrins, a class of BODIPY dyes with new spectroscopic and photophysical properties / B. Ventura, G. Marconi, M. Bröring, R. Krüger, L. Flamigni // New J. Chem. 33 (2009) 428–438. <https://doi.org/10.1039/b813638f>.

[2] Antina, L. A. Luminescent properties of new 2,2-, 2,3- and 3,3-CH₂-bis(BODIPY)s dyes: Structural and solvation effects / L. A. Antina, A. A. Ksenofontov, A. A. Kalyagin, E. V. Antina, M. B. Berezin, I. A. Khodov // Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. 2019. Vol. 218. – P. 308–319.

СИНТЕЗ ПЕРБРОМИРОВАННЫХ АЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ АММОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}Br_9NR_3]^-$

Семьянских А.Н., Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

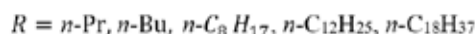
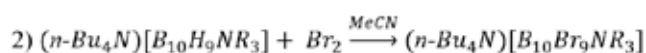
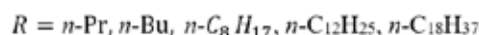
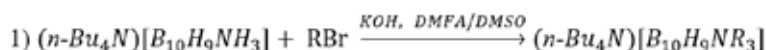
semyanskih2013@gmail.com

Высшие полиэдрические кластерные анионы бора представляют собой объекты значительного исследовательского интереса благодаря комплексу уникальных свойств, такие как: высокая химическая и термическая устойчивость, делокализованный заряд, способность вступать в реакции замещения и др. [1]. Одной из возможностей модификации данных соединений является замещение атома водорода в борном кластере на различные экзо-полиэдрические функциональные группы [2], что, с учётом понижения общего заряда на анионе, существенно расширяет область их исследования и возможностей использования.

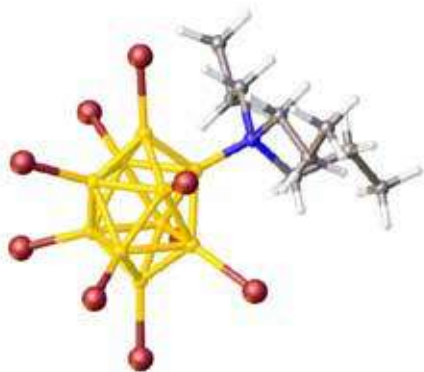
Одними из данных соединений являются аммониевые производные высших полиэдрических соединений бора. Данные соединения обладают достаточно высокой стабильностью, что позволяет получать широкий класс различных производных путем модификации заместителей при атоме азота [3]. Кроме того, замена оставшихся атомов водорода в борном остове на различные атомы галогенов приводит к перераспределению электронной плотности во всей молекуле, что способствует понижению координирующей способности данного аниона. На данный момент в литературе известно о большом числе различных пергалогенированных аммониевых производных на основе клозо-декаборатного аниона [4], тогда как исследование подобных соединений на клозо-декаборатном анионе встречается достаточно редко [5].

Для расширения данной области науки нами был получен ряд различных аммониевых производных клозо-декаборатного аниона, с последующим замещением атомов водорода на бром. Процесс бромирования протекает при комнатной температуре в инертной атмосфере в течение суток.

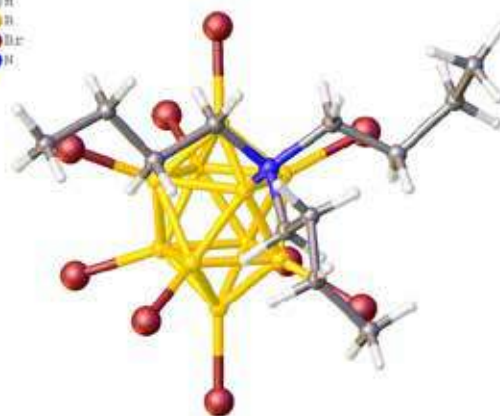
Общий синтез проводился по следующей схеме:



В данной работе нами был получен ряд новых соединений состава $(n-Bu_4N)[B_{10}Br_9NR_3]$, где $R = n-Pr, n-Bu, n-C_8H_{17}, n-C_{12}H_{25}, n-C_{18}H_{37}$. Все полученные вещества были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{11}B и ^{13}C , а также рентгеноструктурным анализом. На рисунках ниже представлены структуры двух полученных соединений



$[B_{10}Br_9N(Pr)_3]^-$



$[B_{10}Br_9N(Bu)_3]^-$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90118

1. N. T. Kuznetsov, *Russ. J. of In. Chem.*, **2002**, V.47, Suppl.1, P. S68-S104;
2. B. Sivaev, A. V. Prikaznov, D. Naoufal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2010**, V. 75., P. 1149
3. Konieczka, S. Z., Himmelsbach, A., Hailmann, M., & Finze, M., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013(1)**, 134–146.
4. Bolli, C., Derendorf, J., Jenne, C., & Keßler, M. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017(38-39)**, 4552–4558.
5. El Anwar, S., Holub, J., Tok, O., Jelínek, T., Růžicková, Z., Fojt, L. Grüner, B., *Journal of Organometallic Chemistry*, **865**, 189–199.

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III) КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ ПРИ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ

Смирнова У.В.^{1,2}, Гусева Г.Б.², Нуранеева Е.Н.²

¹ФГБОУ ВО ИГХТУ, Иваново, Россия

²ИХР РАН, Иваново, Россия

uliana-sm98@yandex.ru

В настоящее время среди известных люминофоров наибольшую популярность у биохимиков и медиков приобретает семейство борфторидных комплексов дипиррометенов. Низкомолекулярные малополярные BODIPY люминофоры способны легко проникать через липидные слои мембран клеток, связываться с гидрофобными фрагментами протеинов. Поэтому в настоящее время особенно активно развиваются исследования по использованию BODIPY красителей для маркировки индивидуальных биомолекул и окрашивания клеточных органелл. С целью разработки эффективных флуоресцентных биомаркеров были синтезированы и изучены спектрально-люминесцентные свойства, липофильность и фотостабильность мезо-метил-, мезо-карбоксипропил- и мезо-метоксикарбонилпропил-3,3',5,5'-тетраметилзамещенных дипиррометенатов бора(III) ($[\text{BF}_2\text{L}^1]$, $[\text{BF}_2\text{L}^2]$ и $[\text{BF}_2\text{L}^3]$, соответственно) в средах различной природы (Рис. 1).

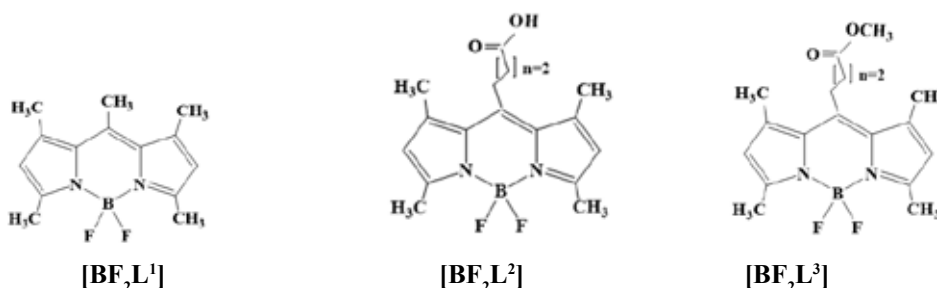


Рис. 1. Структуры мезо-замещенных BODIPY

Молекулярные структуры комплексов идентифицированы с помощью ^1H ЯМР, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализа. Проведены геометрическая оптимизация (wB97X-D/def2 TZVP) и TDDFT анализ (CAMB3LYP/def2-TZVP (PCM, ДМСО)) индивидуальных молекул люминофоров. **Синтезированные комплексы характеризуются трехполосным спектром поглощения с наиболее интенсивной ($\epsilon \sim 1 \cdot 10^5$ л/моль·см) длинноволновой полосой в диапазоне 494–503 нм.** Люминофоры испускают в сине-зеленой области (508–520 нм) спектра. Квантовый выход флуоресценции (ϕ_f) люминофоров максимален ($\sim 100\%$) в неполярных и ароматических средах (циклогексан, толуол), немного снижается (до $\sim 80\text{--}97\%$) в хлороформе и спиртах. Увеличение квантового выхода флуоресценции $[\text{BF}_2\text{L}^1]$ в последовательности спиртов: этанол, 1-бутанол, 1-октанол обусловлено уменьшением подвижности мезо-заместителей с ростом вязкости среды. Заметное тушение (до $\sim 72\%$) флуоресценции люминофоров наблюдалось в высоко полярных электронодонорных ДМФА, ДМСО и Ру, что, вероятно, вызвано высокой полярностью и сольватирующей способностью среды. Важно отметить, что среди синтезированных красителей мезо-карбоксипропилзамещенный $[\text{BF}_2\text{L}^2]$ мало растворим в циклогексане, но хорошо растворим в воде ($c < 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), в которой люминофор характеризуется высоким значением квантового выхода флуоресценции ($\phi \sim 73\%$).

Процессы фотохимических превращений синтезированных соединений под действием УФ-облучения были исследованы в циклогексане и толуоле, а также в моделирующих биологические среды 1-октаноле и ДМСО. Установлено, что замена в мезо-спейсере BODIPYs атома водорода на $-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ и $-(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$ заместители почти в $\sim 2\text{--}3$ раза увеличивает период времени полураспада люминофоров $[\text{BF}_2\text{L}^1]$ – $[\text{BF}_2\text{L}^3]$ по сравнению с мезо-незамещенным аналогом. Показано, что эффективность фотохимической деструкции люминофоров при УФ облучении увеличивается при замене циклогексана и 1-октанола на толуол и, особенно, ДМСО.

Липофильность люминофоров была оценена путем определения значений коэффициента распределения $[\text{BF}_2\text{L}^1]$ – $[\text{BF}_2\text{L}^3]$ в двухфазной модельной системе вода–октанол. Обнаружено, что введение в мезо-положение ядра BODIPY протяженного $-(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$ заместителя приводит к увеличению гидрофобности люминофора $[\text{BF}_2\text{L}^3]$ почти в ~ 1.3 раза по сравнению с мезо-незамещенным аналогом и в ~ 2 раза по сравнению с $[\text{BF}_2\text{L}^2]$, замещенным в мезо-позиции остатком бутановой кислоты. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с результатами молекулярного докинга и позволяют предположить, что синтезированные мезо-замещенные люминофоры будут эффективно проникать через клеточные мембраны, что может быть использовано при визуализации биологически-активных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-63-47026. Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере MBC 100K.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ И МАГНИТОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ϵ -Fe₂O₃

Сошников М.В.¹, Горбачев Е.А.^{*1,2,3}, Мякишев Д.С.¹, Алябьева Л.Н.⁴, Козлякова Е.С.⁵,
Лебедев В.А.⁶, Анохин Е.О.¹, Горшунов Б.П.⁴, Казин П.Е.³, Трусев Л.А.^{1,2}

¹Факультет Наук о Материалах, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Россия

²МГУ-ППИ Университет, Шэньчжэн, 517182, Китай

³Химический Факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Россия

⁴Лаборатория Терагерцовой Спектроскопии, Центр Фотоники и 2D Материалов, Московский
Физико-Технический Институт, Долгопрудный, 141701, Россия

⁵Физический Факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991, Россия

⁶Институт Бернала, Университет Лимерика, Лимерик, V94 T9PX, Ирландия
miroslav.soshnikov@gmail.com

Эпсилон оксид железа (ϵ -Fe₂O₃) является единственным оксидным наноматериалом, который обладает коэрцитивной силой при комнатной температуре более 20 кЭ и поглощением терагерцового излучения за счёт эффекта естественного (без приложения внешнего магнитного поля) ферромагнитного резонанса (ЕФМР). При этом данный материал не содержит токсичных и дорогостоящих элементов. За счёт чего наночастицы эпсилон оксид железа являются перспективным материалом в качестве сред для магнитной записи информации с высокой плотностью и надёжностью, поглощения миллиметрового излучения для 5G и 6G устройств, для создания магнитотвердых зондов для магнитно-силовой микроскопии.

Однако из-за немасштабируемого метода синтеза данное соединение до сих пор не находит применения в промышленности. Синтез наночастиц ϵ -Fe₂O₃ проводят путем кристаллизации ксерогеля Fe₂O₃/SiO₂, полученного гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовом растворе нитрата железа (III). Продолжительность гидролиза ТЭОС, как правило, составляет четыре недели, что является одной из причин ограниченности использования ϵ -Fe₂O₃ в промышленности. Кроме этого, в научной литературе отсутствуют работы по исследованию ферромагнитного резонанса наночастиц эпсилон оксида железа в зависимости от их размера. А единственным способом варьирования частоты ФМР эпсилон оксида железа является легирование материала, что, как правило, приводит к снижению выхода фазы эпсилон оксида железа.

Таким образом, целью данной работы является изучение магнитостатических и магнитодинамических свойств наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в зависимости от размера, полученных путём быстрого гидролиза тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе нитрата железа (III).

Синтез образцов проводили экономичным золь-гель методом, без использования поверхностно-активных веществ и щелочноземельных металлов, с быстрым (2 часовым) гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе нитрата железа (III). Было показано, что увеличение размеров частиц в диапазоне 7 - 38 нм приводит к увеличению коэрцитивной силы с 0,2 до 21 кЭ, при этом возрастает частота естественного ферромагнитного резонанса с 160 до 170 ГГц, а ее ширина сужается с 47 до 1,8 ГГц соответственно. Поскольку разработанный метод синтеза быстр и эффективен, полученные материалы могут быть использованы в промышленности в качестве носителей для магнитной записи высокой плотности, а также в качестве материалов для экранирования и преобразования терагерцового излучения.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Татарин С.В.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН

²МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет

tatarin.sergei@yandex.ru

В настоящее время перспективным представляется использование циклометаллированных комплексов иридия (III) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако по сравнению с уже изученными в этом аспекте комплексами рутения (II) они обладают низкими молярными коэффициентами поглощения (МКП) в видимой части электромагнитного спектра, а также излишне высокими окислительно-восстановительными потенциалами (ОВП).

Расширение сопряженной системы лигандов считается эффективным инструментом для улучшения фотофизических свойств соответствующих металлокомплексов. Однако использование стерически затрудненных лигандов может влиять в том числе и на геометрию целевых соединений. Ранее был успешно выделен и изучен циклометаллированный хлоридный комплекс с 2-арил-1-фенил-фенантроимидазолом, обладающий уникальной мономерной структурой с пентакоординированным ионом иридия [1]. При этом в гетеролептических бис-циклометаллированных комплексах на базе этого фрагмента наблюдались значительные структурные искажения, в силу которых не было достигнуто ожидаемое увеличение поглощения в видимой области [2].

В настоящей работе был осуществлен синтез ряда новых “антенных” лигандов с различной степенью расширения сопряженной системы в арильном фрагменте 1-фенил-бензимидазолов и разнолигандных комплексов на их основе. Тщательное структурное исследование продуктов циклометаллирования и целевых соединений наряду с изучением их оптических и электрохимических свойств позволяет установить границы применимости расширения сопряженной системы как средства модификации оптических свойств комплексов, а также может открывать подходы к синтезу редких в химии иридия(III) моно-циклометаллированных комплексов. Наиболее светопоглощающие соединения могут быть протестированы в солнечных элементах.

Практическая часть выполнялась в три этапа. На первом этапе были синтезированы и охарактеризованы “антенные” лиганды (L). Затем из гидрата трихлорида иридия получали димерные нейтральные комплексы $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$, из которых синтезировали новые ЦМК иридия (III) состава $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{X}^{\wedge}\text{X})]$ ($\text{X}^{\wedge}\text{X} = \text{mtpd}, \text{dcbpy}$) (рис.1).

Конечные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (¹H ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых получены кристаллы, изученные с помощью РСА.

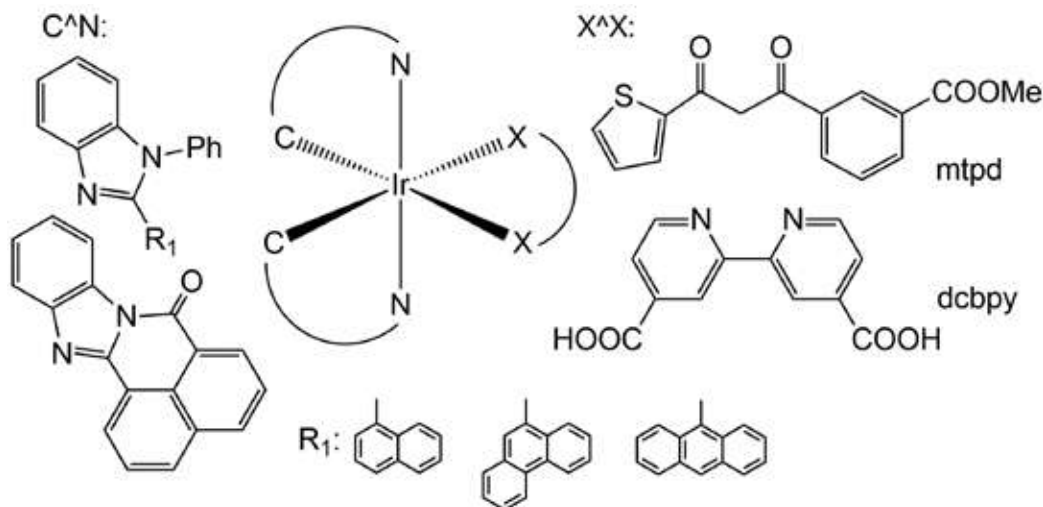


Рис. 1. Комплексы, исследуемые в работе

[1] Bezzubov S.I. et al. Overcoming the Inertness of Iridium(III) in a Facile Single-Crystal to Single-Crystal Reaction of Iodine Vapor with a Cyclometalated Chloride Monomer // Chem. - A Eur. J. 2018. Vol. 24, № 49. P. 12779–12783.

[2] Bilyalova A.A. et al. Synthesis, Structure, Optical, and Electrochemical Properties of Iridium(III) Complexes with 2-Arylphenantroimidazoles and Dibenzoylmethane // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64, № 2. P. 207–215.

СИНТЕЗ КАТИОННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Усанёв А.Ю., Савельева И.О., Жданова К.А., Миронов А.Ф., Брагина Н.А.

¹МИРЭА - Российский технологический университет, 119571,
Москва, проспект Вернадского, 86, Россия
alexey0usanev@gmail.com

Из-за чрезмерного использования антибиотиков на протяжении многих лет у микроорганизмов выработалась устойчивость ко многим лекарствам. Поскольку устойчивость бактериальных штаммов к антибиотикам является серьезной проблемой, необходим поиск альтернативных методов лечения. Один из многообещающих подходов - антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ). Патогенные клетки подвергаются воздействию нетоксичного фотосенсибилизатора, в то время как окружающие здоровые ткани остаются относительно нетронутыми. Фотосенсибилизатор активируется светом с соответствующей длиной волны, что приводит к образованию активных форм кислорода, которые являются цитотоксичными для патогенов. [1]

В данной работе в качестве новых фотосенсибилизаторов для АФДТ были синтезированы производные мезо-арилзамещенных порфиринов, содержащие пиридиниевые катионы и пиперазиновые группы, а также их комплексы с металлами (Zn^{2+} и Cu^{2+}).

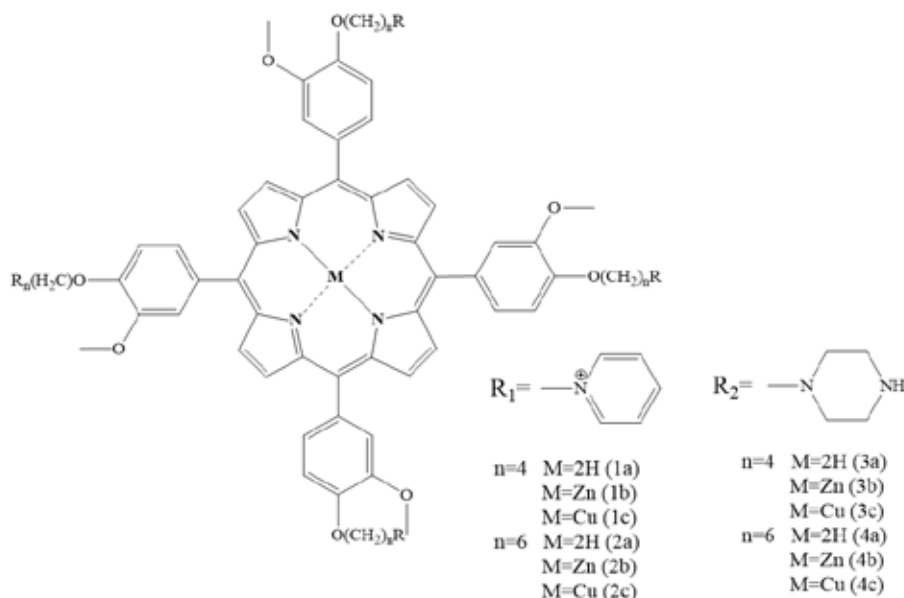


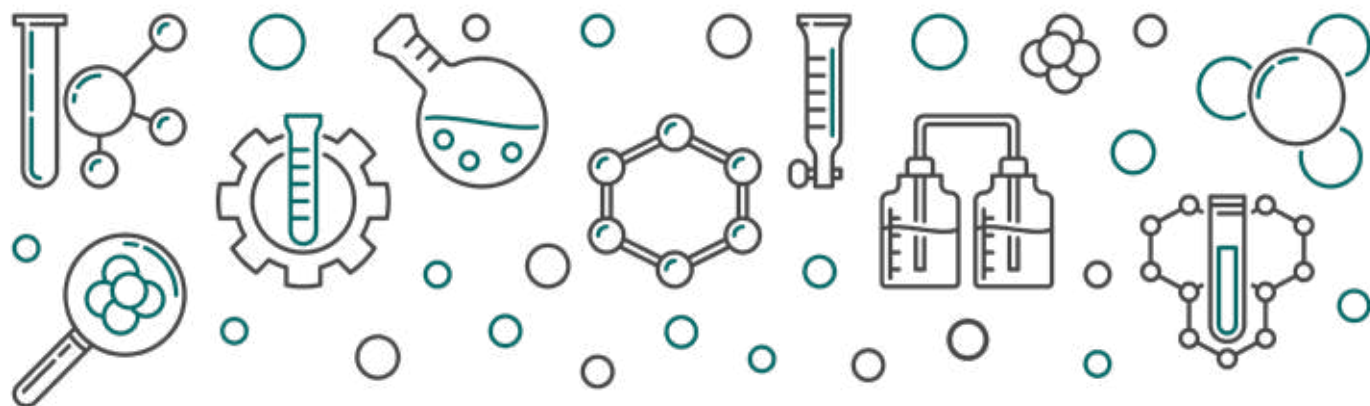
Рис. 1. Структура полученных соединений

Для синтеза целевых соединений была применена синтетическая стратегия – использовали монопиррольную конденсацию по методу Линдсея [2] с последующей химической модификацией терминальных групп для получения катионных порфиринов. Строение полученных продуктов подтверждалось данными УФ, 1H , ^{13}C -ЯМР спектроскопии, ESI масс-спектрометрии. В настоящее время проводятся биологические исследования.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (проект №20-73-00286).

[1] Zuzana Malá, Ludmila Žárská, Robert Bajgar, Kateřina Bogdanová, Milan Kolář, Aleš Panáček, Svatopluk Binder, Hana Kolářová. The application of antimicrobial photodynamic inactivation on methicillin-resistant *S. aureus* and ESBL-producing *K. pneumoniae* using porphyrin photosensitizer in combination with silver nanoparticles, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, Volume 33, 2021.

[2] Lindsey J.S. et al, Tetrahedron Lett.. 1986, 27, 4969-4970



СЕКЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ SrTiO_3 КЕРАМИКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Белов А.А.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}, Буравлев И.Ю.^{1,2}, Азон С.А.², Папынов Е.К.^{1,2}

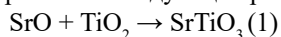
¹Институт химии, ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

privalovai@igic.as.su

В работе впервые реализован способ реакционного искрового плазменного спекания перовскитоподобной SrTiO_3 керамики, путем инициирования “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов SrO , и TiO_2 при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. По данным РФА, РЭМ, ЭДС и динамики консолидации установлено, что требуемая температура Р-ИПС для достижения полного “*in situ*” взаимодействия с образованием монофазного состава SrTiO_3 керамики составляет не менее 1000 °С. Выявлено, что наиболее эффективная консолидация с образованием бездефектной керамики монолитной структуры с наиболее высокими значениями относительной плотности (до 95.62 %), микротвердости по Виккерсу (до 1010 HV) и прочности при сжатии (до 283 МПа) происходит при температуре свыше 1000 °С. Данные керамические образцы характеризуются наименьшей скоростью выщелачивания стронция в пределах 10^{-6} - 10^{-7} г/см²·сутки, что соответствует нормативным требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам.

Формирование перовскитоподобной керамики реализовано путем реакционного “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов, инициированное искровым плазменным разогревом по следующей реакции:



По данным гранулометрического анализа фракционный состав исходной реакционной смеси оксидов, полученной механическим перемешиванием, представлен двумя диапазонами размера частиц: крупные от 0.5 до 20 мкм (средний размер 5-6 мкм) и мелкие (наноразмерная фракция) менее 0.5 мкм

Структура формируемых керамических образцов по данным РЭМ видоизменяется с повышением температуры реакционного спекания (рис. 4).

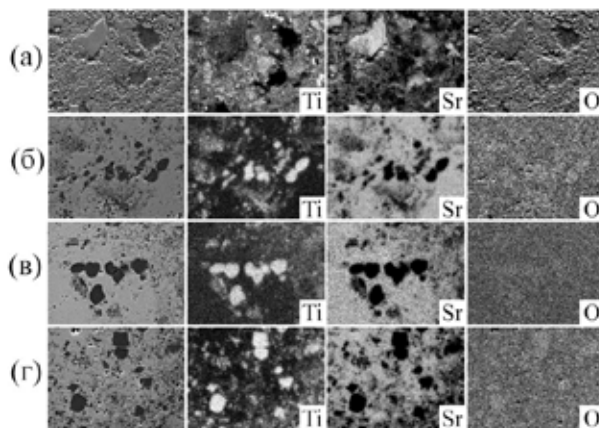


Рис. 1. Карты распределения элементов (ЭДС анализ) по исследуемой области поверхности сколов керамических образцов SrTiO_3 , полученных Р-ИПС при различных температурах: а – 900 °С; б – 1000 °С; в – 1100 °С; г – 1200 °С.

На изображении поверхности скола образца керамики, полученного при 900 °С видно, что часть наноразмерных частиц исходных оксидов химически реагирует и спекается с образованием монолитных областей SrTiO_3 (рис. 1а). Другая часть частиц оксидов реагирует и спекается не полностью, в результате формируется неплотная область рыхлой структуры (рис. 1а). Это указывает на неполное протекание реакции (1). В объеме образца, полученного при 1000 °С, монолитных областей значительно больше и наноразмерные частицы исходных оксидов отсутствуют (рис. 1 б), что указывает на более глубокое химическое взаимодействие оксидов и высокую интенсивность консолидации реагирующих частиц. Повышение температуры до 1100 и 1200 °С приводит к образованию керамических образцов монолитной структуры, в объеме которой отсутствуют крупные дефекты и трещины (рис. 1 в, г). Наблюдаются контрасты различных металлических фаз: для титана (темные) и для стронция (светлые), что подтверждено результатами ЭДС анализа (рис. 1).

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$

Бережная Т.С., Чебышев К.А., Селикова Н.И., Пасечник Л.В.

Кафедра неорганической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Chebyshev.konst@mail.ru

Молибдаты редкоземельных элементов являются перспективными материалами для среднетемпературных топливных элементов благодаря высокой ионной проводимости. Это достигается за счет высокого соотношения анионов к катионам, благоприятного соотношения ионных радиусов структурных единиц и возможности образования большого количества структурных дефектов.

В настоящее время молибдаты празеодима изучены очень мало и только для отдельных составов. Поэтому представляет интерес систематическое исследование системы $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$.

Методом РФА показано, что после прокаливании при 1100°C в течение 20 ч при максимальном содержании молибдена в системе $x/6\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$ ($x=2$) на дифрактограмме (рис.1) присутствуют фазы молибдатов Pr_2MoO_6 и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. При увеличении содержания празеодима появляются рефлексы неописанной фазы, которую не удалось идентифицировать по базам данных PDF-2 (2007) и COD_20200729. Эта фаза существует во всем диапазоне концентраций. При содержании празеодима $x \geq 4,3$ на дифрактограммах обнаружены рефлексы фазы со структурой флюорита, идентифицированной как $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12+\delta}$.

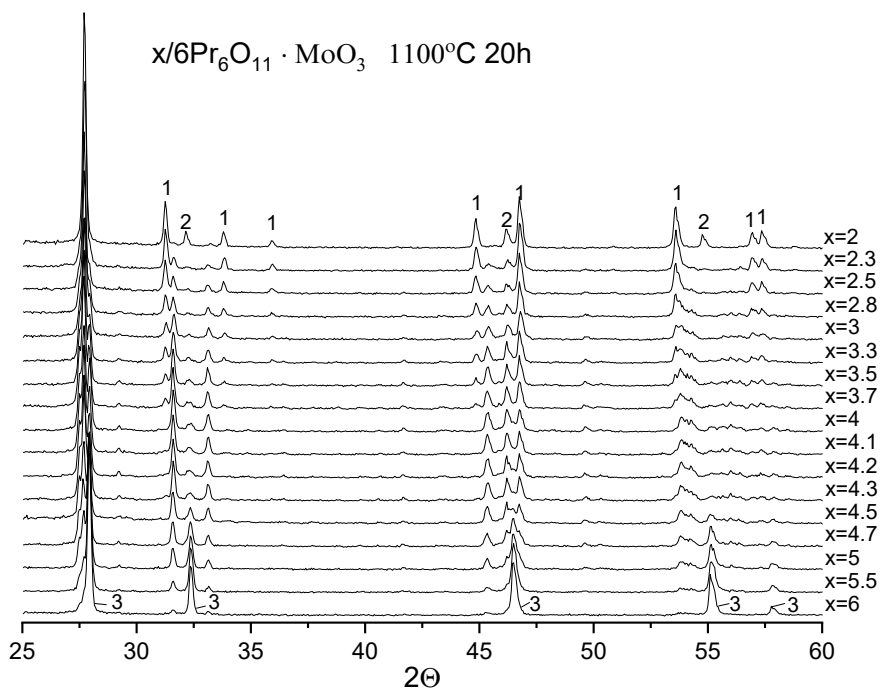


Рис. 1 Дифрактограммы образцов системы $x/6\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{MoO}_3$.
1 – Pr_2MoO_6 , 2 – $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 3 – $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12+\delta}$

С повышением температуры до 1200°C происходит распад фазы $\text{Pr}_4\text{MoO}_{9+\delta}$ по предполагаемой схеме:



и на дифрактограммах присутствуют только фазы молибдатов Pr_2MoO_6 и $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12+\delta}$.

Полученные твердые растворы с кубической структурой исследованы методами инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда. Измерены электрофизические свойства.

Молибдаты празеодима в области фазовой диаграммы 50 – 100 мол. % $\text{PrO}_{1.87}$ имеют кристаллическую структуру, основанную на структуре флюорита. Смешанный оксид празеодима Pr_6O_{11} , который является стабильным при прокаливании на воздухе, имеет аналогичную структуру. Образование таких молибдатов можно описать как встраивание атомов молибдена в кристаллическую решетку оксида празеодима с минимальным искажением окружения атомов празеодима. Также такие соединения обладают высокой электронной проводимостью из-за присутствия атомов празеодима в разных степенях окисления в одних и тех же кристаллографических положениях. Кроме того, в силу своих структурных особенностей эти соединения являются эффективными проводниками ионов кислорода.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С BODIPY И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СЕНСОРИКЕ

Бобров А.В.¹, Молева Н.В.², Марфин Ю.С.¹

¹*Кафедра неорганической химии ФГБОУ ВО ИГХТУ, Иваново, Россия*

²*Факультет фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО ИГХТУ, Иваново, Россия*

bobrovalexanderv@gmail.com

Бор диппирины (boron dipyrrolins) или люминофоры BODIPY ряда используются в виде сенсоров в различных областях науки и техники. К таким областям можно отнести биохимические исследования, сенсорика молекулярного окружения и отдельных молекул, среди которых следует выделить ацетон, этанол и бензол. Наличие первых двух веществ в выдыхаемом воздухе может свидетельствовать о наличии заболеваний, в том числе сахарного диабета, а бензол является сильным канцерогеном и нахождение его или ацетона/этанола в воздухе помещения производства концентраций около ПДК говорит о возможной утечке на линии производства. В связи с этим есть необходимость в разработке быстрых и селективных вапохромных сенсоров на определение этих веществ. Молекулы BODIPY обладают выраженным и селективным откликом на изменение природы молекулярного окружения, включая наличие полярных молекул этанола, ацетона и бензола. Но, большинство таких сенсоров – жидкофазные, что представляется эксплуатационно не удобным. Одним из способов решения данной задачи является иммобилизация молекул сенсоров в состав матриц-носителей. В качестве матрицы нами была выбрана этилцеллюлоза, которая в настоящее время доступна, относительно недорога и позволяет закрепить краситель на своей поверхности.

В данной работе описывается получение и исследование сенсорных свойств материалов на основе этилцеллюлозы и мезо-дибутиламинофенил BODIPY и мезо-фенил BODIPY (рис. 1), которые дают отклик на пары ацетона, этанола и бензола.

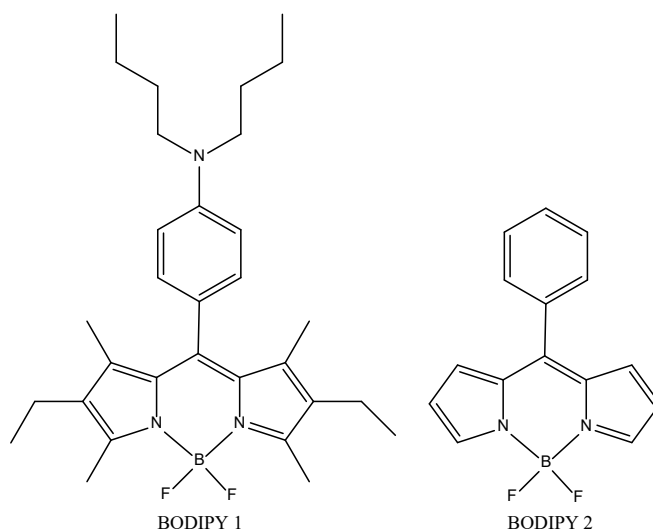


Рис.1 Используемые BODIPY

Таблетки цилиндрической формы (высотой 1-1.2 мм, диаметром 7 мм) были сформированы с помощью гидравлического пресса ПГР-10 под давлением 6 ft из этилцеллюлозы. Сформированные таблетки из целлюлозы помещали на 60 секунд в 1 мл раствора BODIPY1/2 в циклогексане ($c = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Затем таблетки просушивали в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 30 минут. Полноту удаления растворителя контролировали по прекращению убыли массы образца после отсушивания. С помощью флуориметрического метода исследованы зависимости интенсивности флуоресценции материала от времени нахождения в парах ацетона/этанола. Методом ИК спектроскопии показано, что закрепление люминофоров в матрице происходит за счет водородных связей между матрицей и люминофором. Доказано, что данные материалы могут быть использованы в качестве сенсоров на наличие ацетона, этанола и бензола. Определены эксплуатационные характеристики сенсоров – время отклика и регенерации материала. Установлен предел обнаружения паров ацетона, этанола и бензола в газовой смеси. Дальнейшее развитие работы направлено на повышение значений спектрального отклика за счет модификации BODIPY.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90172).

СИНТЕЗ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti-Si-C

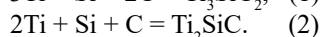
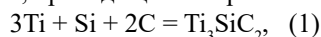
Богданов О.А., Перевислов С.Н.

Лаборатория высокотемпературной химии гетерогенных процессов ИХС РАН, Россия
bogdanov.aa@iscras.ru

В последнее время большой практический интерес с точки зрения создания материалов для применения в машиностроении, авиакосмической и атомной промышленности вызывают так называемые МАХ-материалы, которые проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; легко подвергаются механической обработке; имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С.

Целью работы является синтез и изучение свойств МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 и Ti_2SiC .

В работе рассматривались следующие реакции, приводящие к образованию МАХ-фаз:



В таблице 1 приведены результаты высокотемпературного синтеза МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 и Ti_2SiC , полученных из исходных компонентов по реакциям (1) и (2), при температуре синтеза 1300 °С. В соответствии с реакцией 1 содержание фазы Ti_3SiC_2 – 89 мас. %. Помимо Ti_3SiC_2 (Ti_2SiC) при высокотемпературном синтезе формируются промежуточные фазы $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 . При температуре выше 1385 °С Ti_5Si_3 реагирует с TiC и Si с образованием Ti_3SiC_2 или Ti_2SiC . В продуктах высокотемпературного синтеза обоих составов присутствует фаза TiC .

Таблица 1. Результаты синтеза МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 и Ti_2SiC при температуре 1300 °С

№ реакции	Соотношение компонентов	Содержание МАХ-фазы, мас. %	Относительная плотность, %
1	3:1,2:2	86	81,6
	3:1,5:1,8	89	82,0
2	2:1:1	82	78,7
	3:1,2:0,9	85	80,5

Синтез МАХ-фаз можно разбить на три этапа: синтез TiC при температуре выше 700–800 °С (I этап синтеза), образование фаз $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 при температуре 1100–1280 °С (II этап синтеза) и взаимодействие $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 с TiC и Si при температуре 1350–1385 °С с образованием фаз Ti_3SiC_2 или Ti_2SiC (III этап синтеза). Увеличение температуры синтеза приводит к росту зерен фазы Ti_3SiC_2 или Ti_2SiC .

Микроструктура синтезированного материала включает пластинчатые зерна фазы Ti_3SiC_2 (рис. 1), размер которых регулируется температурой и временем высокотемпературного синтеза

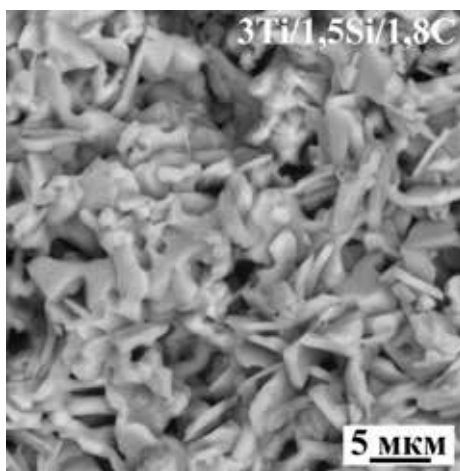


Рис. 1. Микроструктура материала Ti_3SiC_2 , полученного при температуре 1300 °С

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056).

ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Бойцова О.В.^{1,2}, Нечаев Е.Г.³, Садовников А.А.^{1,4}

¹ИОНХ РАН

²ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова

³РХТУ имени Д.И. Менделеева

⁴ИНХС РАН

boytsova@gmail.com

В докладе будут представлены существующие неорганические мезокристаллы, включая примеры новых подклассов мезокристаллов, и способы их получения. На примере мезокристаллов диоксида титана будет продемонстрированы способы усиления фотоактивных свойств материала. Мезокристаллы представляют собой самоорганизованные твердые частицы, которые состоят из ориентированных в пространстве кристаллитов. Такие структурные особенности позволяют исследователям рассчитывать на улучшение исходных характеристик материалов, например, в гетерогенном катализе или фото-каталитическом разложении органических загрязнений. Опубликованные результаты современных исследований свидетельствуют о многих успешных примерах применения мезокристаллов, в частности, о применении мезокристаллов диоксида титана с улучшенными за счет упорядочения структуры агрегатов наночастиц оптическими свойствами. Например, многие исследователи пытались синтезировать кристаллы TiO_2 с гранями, ориентированными в определенных кристаллографических направлениях. Это обусловлено необходимым взаимодействием между молекулами/ионами и поверхностями кристаллов TiO_2 . Благодаря высокой химической стабильности, нетоксичности, низкой стоимости и уникальным физико-химическим свойствам диоксид титана широко применяется в областях, связанных с энергетикой и окружающей средой, в том числе как материал для солнечных элементов, фотокатализаторов, литий-ионных аккумуляторов. 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.

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. 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 поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10212) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ WC, СВЯЗАННЫХ С ФАЗАМИ СВЯЗУЮЩИХ Co, Fe, Ni, Cr И Ti, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Буравлева А.А.¹, Шичалин О.О.^{1,2}, Буравлев И.Ю.^{1,2}, Папынов Е.К.^{1,2}, Белов А.А.^{1,2}

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии, ДВО РАН, Владивосток, Россия

bouy@mail.ru

В работе представлен способ фабрикации и сравнение характеристик изделий, полученных из порошковых композиций WC–10%Co, WC–10%Fe, WC–10%Ni, WC–10%Cr и WC–10%Ti искровым плазменным спеканием (ИПС). Сопоставление гранулометрического состава стартовых смесей, полученных в процессе размолла порошка WC без связующего и совместно с ним, позволяет заключить, что демпфирующий эффект, создаваемый присутствием порошков связующего, незначительно снижает концентрацию высвобождаемых наноразмерных частиц WC. ИПС порошковых композиций WC–10%Co, WC–10%Fe и WC–10%Ni представляет собой двухстадийный процесс с резкой интенсификацией уплотнения компакта на второй стадии. Показано, что для традиционных связующих Co, Fe и Ni характерны различные температуры начала второй стадии и схожий характер скоростей уплотнения при различных её величинах. При ИПС-консолидации в сплавы порошковых систем WC–10%Co, WC–10%Fe и WC–10%Ni возникновение нежелательных фаз не происходит, что говорит об оптимальных условиях и параметрах спекания (скорость спекания, глубина вакуума и температура выдержки). Наиболее плотную упаковку с наилучшей однородностью распределения связующего имеет компакт WC-10%Co; связующее в сплавах WC-10%Fe и WC-10%Ni распределяется менее однородно: характерно незначительное количество пор между частицами WC и фазой связки. ИПС систем WC–10%Cr и WC–10%Ti также протекает в две стадии, но из-за высоких температур плавления хрома и титана связующее на их основе обладает слабой способностью растекаться в объеме спекаемого порошка, о чем говорит динамика уплотнения при ИПС на второй стадии. Спекание WC с альтернативными высокотемпературными связующими Cr и Ti сопровождаются фазовыми изменениями в составе сплава. Избыток хрома приводит к образованию в сплаве порошковой композиции WC–10%Cr смеси фаз Cr_3C_2/Cr_7C_3 . В процессе реакционного спекания порошковой системы WC–10%Ti титан выступает в качестве катализатора декарбонизации высшего карбида WC с образованием низшего карбида W_2C , высвобождения углерода, синтеза карбида титана TiC и восстановления металлического W. Хром распределяется в сплаве композиции WC-10%Cr неоднородно, оставляя незаполненными дефекты в виде пустот в межзеренном пространстве WC; для структуры сплава WC-10%Ti характера однородность распределения элементов W и Ti.

Результаты исследования физико-механических свойств полученных сплавов позволяют расположить их в рядах по плотности: $Co > Ni > Fe > Ti > Cr$; твердости: $Fe > Co > Cr > Ni > Ti$; пределу прочности на изгиб: $Co > Fe > Ti > Ni > Cr$; вязкости разрушения: $Co > Fe > Ni > Cr$.

Таб. 1. Физико-механические свойства образцов WC-10%Co, WC-10%Fe, WC-10%Ni, WC-10%Ti и WC-10%Cr, полученных ИПС консолидацией

Сплав	Температура спекания, °C	Размер (диаметр) зерна, мкм	Плотность, % от теоретической	HV30	HRA	Предел прочности на изгиб, МПа	K_{Ic} MN*m ^{0,5}
ИПС WC-10%Co	1200	3.2	99.47	1179.7	86.4	1757.9	13.72
ИПС WC-10%Fe	1150	5.8	99.30	1469.7	90.9	1299.6	11.24
ИПС WC-10%Ni	1150	5.2	99.43	1122.8	85.6	1043.4	9.12
ИПС WC-10%Ti	1400	7.1	94.93	563.9	73.9	1203.9	—*
ИПС WC-10%Cr	1500	6.0	92.08	1397.1	86.4	246.3	7.46

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006

МЕЗОПОРИСТЫЕ ПОРОШКИ ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ

Гольдберг М.А., Донская Н.О., Антонова О.С., Фомин А.С., Коновалов А.А., Баринев С.М.,
Комлев В.С.

*Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
mgoldberg@imet.ac.ru*

Мезопористые порошки гидроксиапатита (ГА) – фосфата кальция с формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ нашли широкое применение в качестве материала – носителя лекарственных препаратов [1], перспективного катализатора и подложки для катализаторов для различных реакций [2], очистки сточных вод [3]. Для увеличения удельной поверхности и создания развитой пористой структуры применяют различные методы синтеза ГА, в том числе гидротермальный [4], синтез термической обработкой отходов костной ткани [5], а также химическим синтезом из органических солей в присутствии мицеллообразователей [6].

В нашей работы мы проводили исследование влияния условий синтеза, а именно состава маточного раствора и старения в течение 21 суток в нем на дисперсность и морфологию порошков ГА.

Синтез проводили по известной реакции [7], в качестве исходных компонентов использовали реагенты компании Лаб-тех химической чистоты – нитрат кальция, фосфат аммония, раствор аммиака 25%, диметилкетон и этиловый спирт.

Для исследования влияния поверхностного натяжения были выстроены градировочные кривые на основе данных [8]. Синтез и последующее старение проводили в дистиллированной воде (ДВ), смеси дистиллированной воды и этилового спирта в отношении 1/1 (ДВ-ЭС), а также смеси дистиллированной воды и диметилкетона в отношении 1/1 (ДВ-ДК).

Согласно полученным результатам, наиболее существенный рост удельной поверхности, по сравнению с контрольным порошком полученным из ДВ после 1 суток старения, наблюдался для материала, синтезированного в смеси ДВ-ДК, удельная поверхность возрастала от 20 до 116 м²/г, средний диаметр пор составлял 17,8 нм. Влияние старения в маточных растворах в течение 21 суток было наиболее выражено для порошков, находившихся в ДВ-ЭС – удельная поверхность росла от 52 до 83 м²/г, средний диаметр пор изменялся от 12,8 до 17,9 нм.

Согласно исследованиям методом рентгенофазового анализа, все материалы, не зависимо от среды синтеза, представляли собой слабозакристаллизованный ГА. Согласно исследованиям просвечивающей электронной микроскопии, размер частиц порошка снижался от 20-15 до 7-10 нм.

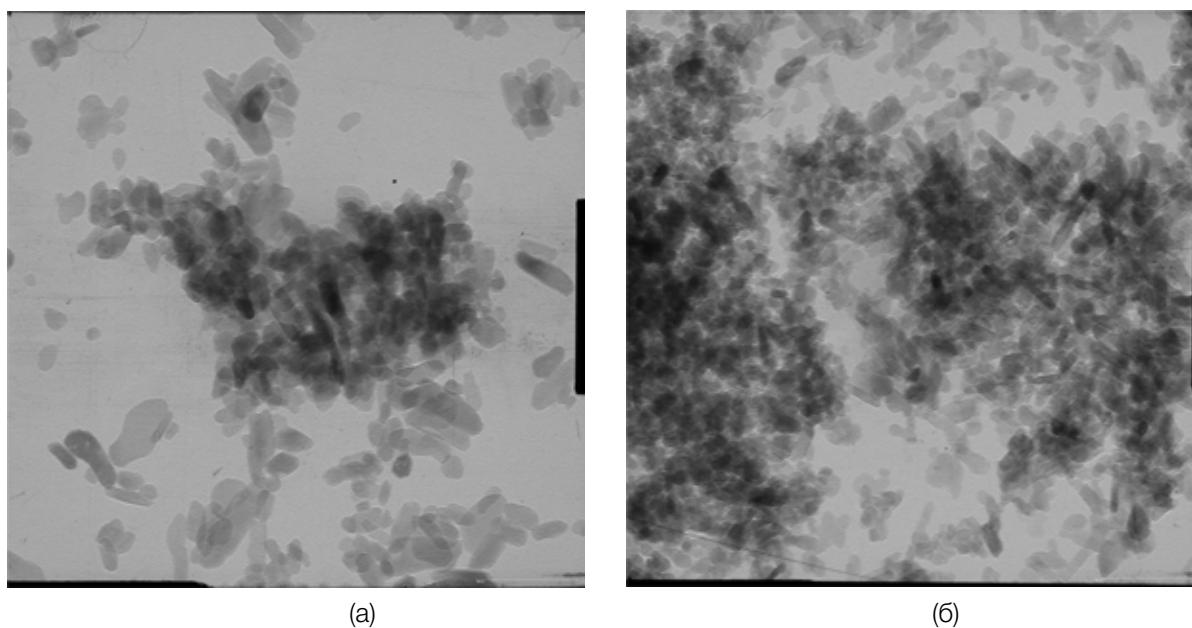


Рис.1 Микрофотографии порошков ГА, синтезированных из маточного раствора на основе ДВ (21 сутки) и из маточного раствора на основе ДВ-ДК (21 сутки).

Таким образом, в работе были получены мезопористые порошки ГА с различными величина удельной поверхности и пористости, которые могут найти применение в катализе, материалах для адсорбции и биомедицине.

Работа выполнена при поддержке РФФ №20-79-00331.

Список литературы:

- Barinov, S.M. Calcium phosphate-based ceramic and composite materials for medicine // Russ. Chem. Rev. 2010 V.79. P.13–29.
- Riad, M., & Mikhail, S. (2012). Oxidative desulfurization of light gas oil using zinc catalysts prepared via different techniques. Catalysis Science & Technology, 2(7), 1437-1446.
- S. Sebt, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, Appl. Catal. A 228 (2002) 155-159.
- Karunakaran, G., Kumar, G. S., Cho, E. B., Sunwoo, Y., Kolesnikov, E., & Kuznetsov, D. (2019). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous carbonated hydroxyapatite with tunable nanoscale characteristics for biomedical applications. Ceramics International, 45(1), 970-977.
- Saha, B., Yadav, S. K., & Sengupta, S. (2018). Synthesis of nano-Hap prepared through green route and its application in oxidative desulfurisation. Fuel, 222, 743-752.
- Bakhtiari, L., Javadpour, J., Rezaie, H. R., Erfan, M., Mazinani, B., & Aminian, A. (2016). Pore size control in the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles: The effect of pore expander content and the synthesis temperature. Ceramics International, 42(9), 11259-11264.
- Goldberg, M., Gafurov, M., Makshakova, O., Smirnov, V., Komlev, V., Barinov, S., ... & Orlinskii, S. (2019). Influence of Al on the structure and in vitro behavior of hydroxyapatite nanopowders. The Journal of Physical Chemistry B, 123(43), 9143-9154.
- Belda Maximino, R. (2009). Surface tension and density of binary mixtures of monoalcohols, water and acetonitrile: equation of correlation of the surface tension. Physics and Chemistry of Liquids, 47(5), 475-486.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК V_2O_5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ВАНАДИЛА

Горобцов Ф.Ю.¹, Григорьева М.К.^{1,2}, Фисенко Н.А.^{1,3}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹,
Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
phigoros@gmail.com

Электрохромные материалы, благодаря способности изменять свои оптические свойства под воздействием электрического напряжения на сегодняшний день пользуются большим вниманием со стороны исследователей. Такие материалы перспективны для применения в «умных» окнах, дисплеях, топливных элементах, камуфляже и т.д. [1,2]. Оксид ванадия(V) интересен не только своими уникальными электрохромными свойствами, а именно способностью окрашиваться как на аноде, так и на катоде [3], но и как перспективный материал для топливных элементов. В то же время активно развиваются печатные методы формирования различных функциональных покрытий [4,5], в частности для использования в электрохромных устройствах, где электрооптический материал, как правило, используется в виде тонкой плёнки. В качестве чернил при печати могут использоваться как истинные, так и коллоидные растворы; удобным прекурсором для получения таких чернил являются комплексы класса алкокси-β-дикетонатов металлов. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса получения тонких плёнок оксида ванадия(V) с использованием в качестве прекурсоров алкоксиацетилацетонатных комплексов ванадила и струйной печати.

На первом этапе работы был исследован процесс синтеза алкоксиацетилацетонатов ванадила в ходе реакции частичного деструктивного замещения хелатных лигандов в ацетилацетонате ванадила на алкоксильные группы, источником которых служил н-бутанол. Данный процесс контролировался с помощью ИК- и УФ-спектrophотометрии, а также рефрактометрии. Затем при помощи ротационной вискозиметрии была исследована гидролитическая активность полученных комплексов. На следующем этапе алкоксиацетилацетонат ванадила использовался в качестве прекурсора в гидротермальном синтезе оксида ванадия, который был охарактеризован с использованием спектра физико-химических методов анализа. На основе полученного нанопорошка далее изготавливались функциональные чернила, использованные для формирования тонких плёнок V_2O_5 с помощью струйной печати. Микроструктура полученных планарных наноструктур далее была изучена с помощью растровой электронной и атомно-силовой (включая Кельвин-зондовую силовую микроскопию) микроскопии. Также были изучены электрохромные характеристики полученных оксидных покрытий.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-33-90136).

- [1] Granqvist C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices // Thin Solid Films. 2014. V.564. P.1.
- [2] Mortimer R. J. Electrochromic materials // Annual Review of Materials Research. 2011. V.41. P.241.
- [3] Zanarini S., Di Lupo F., Bedini A., Vankova S., Garino N., Francia C., Bodoardo S. Three-colored electrochromic lithiated vanadium oxides: the role of surface superoxides in the electro-generation of the red state // J. Mater. Chem. C, 2014. V. 2. P.8854.
- [4] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu., Mokrushin A.S., Solovey V.R., Pozharnitskaya V.M., Simonenko E.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Lizunova A.A., Kozodaev M.G., Markeev A.M., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 832. № 154957.
- [5] Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Bukunov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor // Talanta. 2021. V. 221. № 121455.

ЦИРКОНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ - ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гречишников Н.В., Никишина Е.Е.

МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова

Dokuaskerov@yandex.ru

С развитием машиностроения, авиации и других технических отраслей, возникает потребность в использовании термобарьерных покрытий. В связи с особенностями применения к ним применяются высокие требования, главным образом, высокая температура фазового перехода.

Цирконаты редкоземельных элементов имеют широкие перспективы в производстве таких термобарьерных покрытий благодаря высоким температурам фазовых переходов, низкой теплопроводностью, высокой температуры плавления, высоким коэффициентом теплового расширения. [1]

Целью работы являлась разработка метода синтеза цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln- La, Dy) – предшественников для получения термобарьерных покрытий.

В ходе исследований получены цирконаты $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методами совместного осаждения в водной и спиртовой среде. Результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов показали, что во всех случаях наблюдалось образование однофазных образцов со структурой пирохлора.

На основании полученных результатов предложена схема получения цирконатов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00671).

[1] Kelly J.R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview// *Dental Materials*. – 2008 – Vol. 24 – No. 3 – p. 289–298.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАФНАТА САМАРИЯ

Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Хорошилов А.В.

Лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.

a.gus@igic.ras.ru

Гафнат самария, $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, является представителем многочисленной группы соединений лантаноидов $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$), имеющих структурный тип пироклора *Fd3m*. Эти соединения характеризуются как отсутствием фазовых переходов во всей области существования до температур превращения в дефектный флюорит (1800-2700 K), так и низкой теплопроводностью. Керамические материалы на основе гафната самария перспективны для разработки защитных (EDC) и теплозащитных материалов (ТВС) для газотурбинных установок и твердых электролитов, сцинтилляторов, диэлектриков и материалов атомной промышленности. Химическая стойкость гафнатов лантаноидов при высоких температурах и контактах с агрессивными веществами требует экспериментального подтверждения. Существенно ограничить эту задачу возможно применением термодинамического моделирования с использованием термодинамических свойств участвующих в расчетах веществ. Целью настоящей работы являлось измерение молярной теплоемкости двойного оксида $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – гафната самария и расчеты энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в широком интервале температур (4-1300 K, а также изучение термического расширения – важного фактора, определяющего технологию создания защитных покрытий.

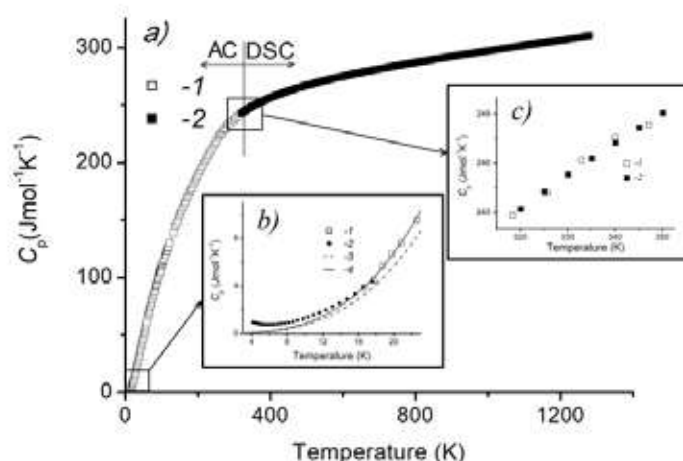


Рис.1 Температурная зависимость теплоемкости гафната самария.

Образцы гафната самария синтезированы и идентифицированы химическим, фазовым и электронно-микроскопическим анализами. Исследование теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пироклора (*Fd3m*) проведено методами релаксационной (4.1-18.7 K), адиабатической (16.6-347.1 K) и адиабатической сканирующей калориметрии (320-1300 K), рис.1. Теплоемкость гафната самария экстраполировали к 0 по закону Дебая без учета вклада антиферромагнитного перехода, происходящего ниже 4 K. Сглаженные значения теплоемкости позволили рассчитать термодинамические функции гафната самария, представленные в табличном (0 – 350 K) и аналитическом виде (320 – 1300 K) – в виде уравнения Майера-Келли. Температурная зависимость теплоемкости гафната самария содержит дополнительный вклад за счет взаимодействия $4f$ электронов с кристаллическим полем, известный как аномалия Шоттки [1]. Общий вид аномалии удалось определить, используя теплоемкости измеренных ранее нами гафнатов лантана и гадолиния [2,3] по предложенному в [1] методу, рис.2.

Термическое расширение гафната самария изучали определением температурной зависимости параметра a кубической решетки пироклора методом высокотемпературной дифракции в интервале 298-1300 K, рис.3. Показано, что температурная зависимость параметра a является практически линейной, и относительный коэффициент линейного расширения $\alpha_{298} = (da_T/dT)/a_{298}$ остается практически постоянным.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН

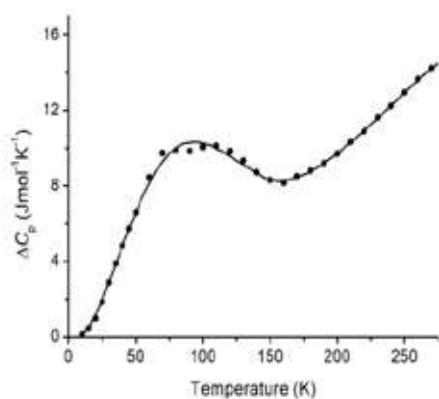


Рис.2. Общий вид аномалии Шоттки гафната самария.

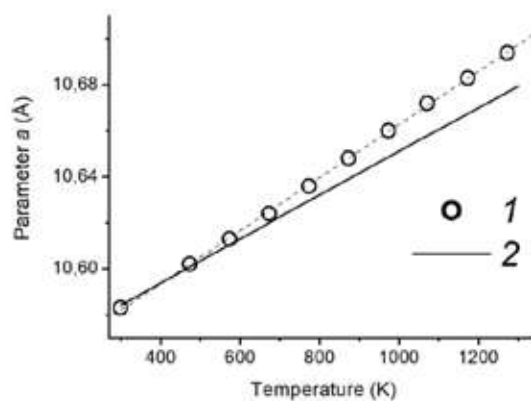


Рис.3 Температурная зависимость параметра a кристаллической решетки $Fd3m$ гафната самария:
1 – настоящая работа, 2- [4].

- [1] Chirico R.D. *et al*, J. Chem. Thermodyn. 12 (1975) 71-85.
- [2] Guskov V.N. *et al*, Russ. J. Inorgan. Chem. 64(2019) 1436–1441.
- [3] Guskov V.N. *et al*, Ceram. Int. 46 (2020) 12822-12827
- [4] Kutty K.V.G *et al*, Mater. Res. Bull. 29 (1994) 759–766

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКЕ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ СОСТАВА $\text{TiB}_2\text{-Co}_2\text{V}$ НА СТАЛИ

Жидович А.О., Столин А.М., Чижиков А.П., Константинов А.С., Аверичев О.А.

Лаборатория пластического деформирования материалов ИСМАН

a10012012@ism.ac.ru

Электродуговая наплавка (ЭДН) как способ создания защитных покрытий широко распространена и востребована в различных отраслях промышленности. Свойства покрытий главным образом зависят от наплавляемого материала. Наиболее перспективными материалами для наплавки считаются металлокерамические, состоящие из металлической матрицы упрочненной керамическими частицами (TiB , TiB_2 , TiC и т.д.). СВС-экструзия, сочетающая процесс горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующее деформирование, позволяет получать металлокерамические электроды в одну технологическую стадию. Важной задачей этапа формирования покрытия является перенос фазового состава электродного материала в покрытие при наплавке.

В данной работе покрытия наносились на стальную подложку методом ЭДН в атмосфере аргона при силе тока 70 А. В качестве присадочного электрода использовался стержень состава $\text{TiB}_2\text{-Co}_2\text{V}$ (далее СВС-электрод), полученный методом СВС-экструзии. Дуга возбуждалась между вольфрамовым электродом и стальной подложкой. Состав и строение покрытия были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и энергодисперсионного анализа (ЭДА).

РФА наплавляемых СВС-электродов показал наличие упрочняющих фаз TiB_2 , Co_2V и TiCo_2 в титановой матрице (рис. 1). Эти фазы были также обнаружены в наплавленном покрытии (рис. 2). При наплавке происходит оплавление подложки. В результате взаимодействия расплавленного материала подложки и СВС-электрода образовались железосодержащие фазы: FeTi , Co_3Fe_7 . Примечательно, что результаты ЭДА свидетельствуют о том, что вольфрамовый электрод, с помощью которого возбуждалась дуга, частично оплавился и перешел в покрытие. Результаты РФА подтверждают образование новой вольфрамсодержащей фазы W_2CoB_2 .

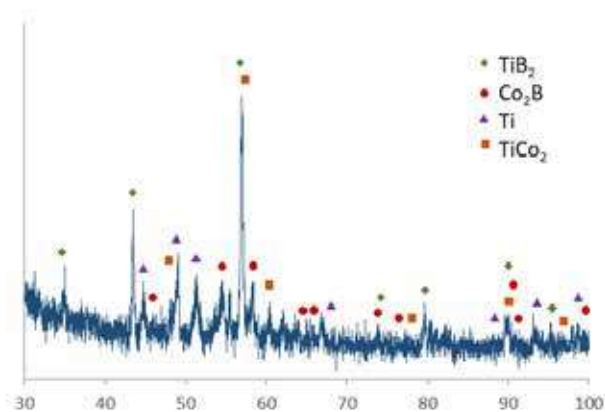


Рис. 1 – Рентгенограмма СВС-электрода.

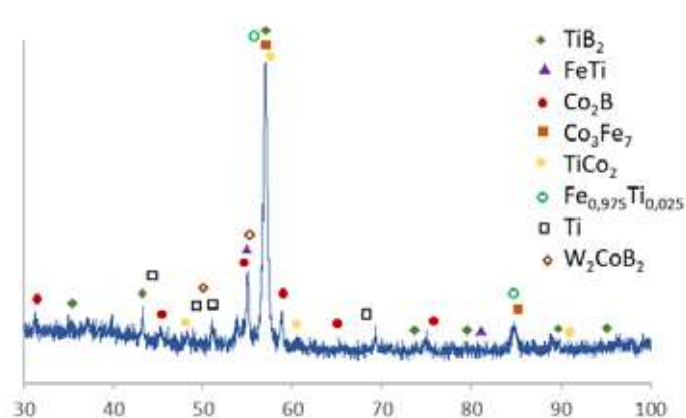


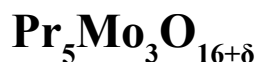
Рис. 2 – Рентгенограмма наплавленного покрытия.

Микротвердость наплавляемых СВС-электродов составила 1066 – 1947 кг/мм². Перенос упрочняющих фаз электрода в покрытие приводит к повышению микротвердости в наплавленном слое до 1413 кг/мм² или в 7 раз по сравнению с микротвердостью стальной подложки.

Таким образом, получение покрытий посредством электродуговой наплавки СВС-электродами позволяет получить упрочненный поверхностный слой, который в значительной мере может повысить срок эксплуатации рабочих поверхностей стальных деталей в условиях абразивного износа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-38-90048.

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ МОЛИБДЕНА НА ПЯТИВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОЕДИНЕНИИ



Заболотный А.А., Чебышев К.А., Селикова Н.И., Пасечник Л.В.

Кафедра неорганической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Chebyshev.konst@mail.ru

Соединения со структурой флюорита обладают значительной кислород-ионной проводимостью, что открывает возможность их использования в качестве материала твердого электролита в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). К ним, например, относятся оксиды циркония с кубической структурой флюорита (где R – катион РЗЭ) или молибдаты редкоземельных элементов.

В частности, к таким соединениям относятся молибдаты $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$; $0 < \delta \leq 0.5$), которые изоморфны $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, обладающему искаженной флюоритоподобной структурой (пр. гр. $Pn-3n$, $a \approx 2a_{\text{флюорит}} \approx 11 \text{ \AA}$). Данные соединения представляют высокий интерес также и в качестве анодных материалов ТОТЭ благодаря высокой кислород-ионной проводимости, существенно снижающей потери на электродах, но, следует отметить, что они также обладают достаточно низкими значениями электронной проводимости.

Однако, только соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ могут быть получены синтезом в атмосфере воздуха и устойчивы к окислению при нагревании или хранении. Вследствие чего, перспективным направлением является исследование возможности изоморфных замещений молибдена на пятивалентный d -элемент в молибдате празеодима с целью увеличения электротранспортных свойств.

Твердые растворы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) получены твердофазным методом синтеза. Для синтеза были использованы оксиды молибдена MoO_3 , празеодима Pr_6O_{11} , ниобия Nb_2O_5 , тантала Ta_2O_5 и ванадат аммония NH_4VO_3 предварительно просушенные для удаления воды и адсорбированных газов. Гомогенизированные навески были прокалены при 500°C в течение 20 часов для связывания молибденового ангидрида. После чего образцы были перетерты до однородности в агатовой ступке и спрессованы в таблетки диаметром 10 мм для спекания при максимальной температуре. Конечная температура синтеза составила 1100°C . Полноту прохождения реакции контролировали методом рентгенофазового анализа. Полученная керамика использовалась для измерения электрофизических свойств.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре 1100°C для системы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{16+\delta}$ однофазные образцы с кубической структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ получены в диапазоне до $x=1$. Дальнейшее увеличение содержания ванадия приводит к появлению рефлексов примесной фазы ванадата празеодима PrVO_4 . При увеличении содержания ванадия до $x=1$ параметр ячейки линейно уменьшается согласно правилу Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов.

Для системы с ниобием область существования однофазных образцов составляет $x=1.2$. Увеличение содержания ниобия в системе приводит к появлению рефлексов примесных фаз оксида ниобия Nb_2O_5 и ниобата празеодима Pr_3NbO_7 . При введении ниобия в систему наблюдается значительное уменьшение параметра элементарной ячейки до $x=0.7$. При дальнейшем увеличении содержания ниобия параметр ячейки не изменяется, что может свидетельствовать об окончании замещения в данной системе.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре 1100°C для системы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{16+\delta}$ однофазные образцы с кубической структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ получены в диапазоне до $x=0.5$.

Увеличение содержания тантала в системе приводит к уменьшению содержания кубической флюоритоподобной фазы, и приводит к появлению рефлексов фаз молибдата празеодима Pr_2MoO_6 и танталата празеодима Pr_3TaO_7 .

При введении тантала в систему до $x=0.1$ параметр элементарной ячейки увеличивается. При дальнейшем повышении содержания тантала до $x=1$ параметр ячейки существенно не изменяется. Размерный фактор компенсирует влияние кислородной стехиометрии, поэтому параметр элементарной ячейки не изменяется.

В ходе работы были установлены пределы изоморфного гетеровалентного замещения молибдена на ванадий, ниобий и тантал в системах $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$. Определены параметры элементарной ячейки. Установлен механизм изоморфного гетеровалентного замещения в изученных системах. В системе $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$ исследованы электрофизические свойства.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАНЕСЕНИИ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Иони Ю.В.¹, Сапков И.В.^{2,3}

¹Лаборатория Химии обменных кластеров ИОНХ РАН

²Лаборатория криоэлектроники, Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

³Центр квантовых технологий МГУ им. М.В. Ломоносова

Acidladj@mail.ru

Газотермическое напыление – это широко известная и общеупотребимая технология для нанесения функциональных покрытий (износостойких, коррозионностойких, антифрикционных и т.п.). Газопламенное напыление подразумевает процесс нагрева, диспергирования и переноса конденсированных частиц распыляемого материала газовым или плазменным потоком для формирования на подложке слоя нужного материала [1]. Существуют исследования, в которых предполагают допирование материалов и покрытий углеродными соединениями (например, нанотрубками) для дополнительного упрочнения. Поэтому основной целью работы было исследование возможности использования оксида графена и его восстановленной формы в процессе газопламенного напыления.

Оксид графена – это слоистый наноматериал, представляющий собой sp^2 и sp^3 – углеродный скелет, поверхность которого покрыта кислородсодержащими функциональными группами. Чешуйки, толщина которых всего несколько графеновых слоев, а латеральный размер достигает микронных значений, могут обволакивать частицы порошка в процессе их диспергирования.

В работе была получена смесь на основе оксида графена и порошка марки Proxon 21021 в объемном соотношении 1/1. Смесь просеивали через сито для получения конечной фракции $\leq 100 \mu\text{м}$. Proxon 21021 (Castolin Eutectic) –металлический порошок на основе NiAlMo-сплава (6% Al, 6% Mo, остальное – Ni). Он обладает хорошей коррозионной стойкостью при воздействии воды, атмосферы или щелочной среды; имеет высокое сопротивление адгезии и эрозии и часто используется в качестве подслоя для других порошков. Proxon 21021 выбран из-за возможности наносить его «холодным» напылением при достаточно невысокой температуре нагрева подложки.

При помощи технологии газопламенного порошкового «холодного» напыления проводили нанесение на металлическую подложку (Сталь 3) порошковой смеси оксида графена/PROXON 21021. Предварительно подложка подвергалась струйно-абразивной обработке. Напыление проводилось с использованием установки газопламенного напыления, работающей на смеси горючего газа (пропана), кислорода и воздуха при следующих параметрах: давление воздуха 1,8 атм., давление пропана (входящее) – 2 атм., давление кислорода (входящее) – 3,5 атм.; дистанция напыления 170-180 мм. Температура пластины контролировалась при помощи пирометра и не превышала 150°C.

Полученный образец представлял собой серое металлическое покрытие, в котором отчетливо видны следы углеродных включений. Образец был исследован при помощи рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Также были получены поперечные шлифы пластины с покрытием, которые исследовались на металлографическом микроскопе (рис. 1).

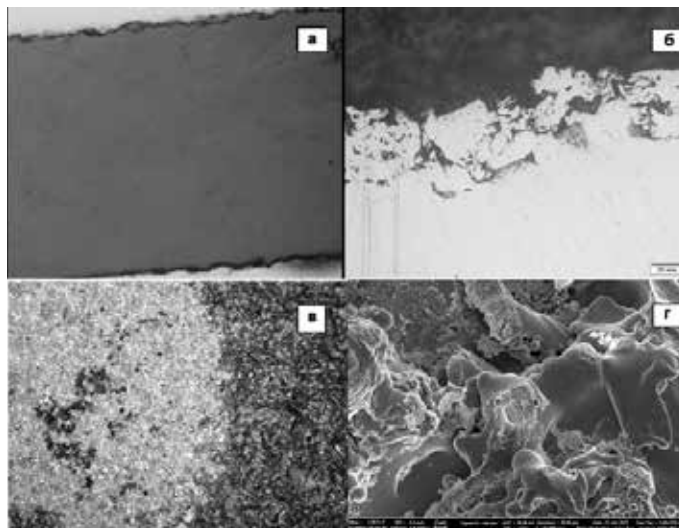


Рис. 1. Микрофотографии покрытия а-поперечный шлиф, б- шлиф крупно, в-граница покрытия с графитовым включением (в центре), г-СЭМ -изображение участка покрытия

Выводы: оксид графена и никелевый порошок Proxon 21021 способны образовывать псевдо-гомогенную систему, из которой в процессе газопламенного напыления углеродная составляющая не улетает, а оседает совместно с частицами порошка на поверхность металлической подложки.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-893.2020.8.

[1] Vuoristo P.M.J. Thermal Spray Coating Processes // Comprehensive Materials Processing. 2014. V.4. P.229

БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ВОДНОГО РАСТВОРА СИЛИКАТА НАТРИЯ

Каймонов М.Р.¹, Сафронова Т.В.¹, Тихомирова И.Н.², Шаталова Т.Б.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
Москва, Россия
M.R.Kaimonov@yandex.ru*

Получение кристаллических фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ основано на традиционном охлаждении расплава и золь-гель технологии с последующим расстекловыванием. Данный процесс экономически затратный и требует рассмотрения новых подходов к получению керамических материалов медицинского назначения.

Целью работы являлось получение керамического биоматериала с заданным фазовым составом в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ на основе водного раствора силиката натрия и синтетических фосфатов кальция.

Водный раствор силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.87\text{SiO}_2$ использовался в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы. В качестве наполнителя выступали синтетические порошки фосфатов кальция: гидрок시아патит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

В работе были получены прекерамические полуфабрикаты из высококонцентрированных суспензий в форме балочек литьем в силиконовые формы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия.

Керамические материалы после обжига при 1000°C включали преимущественно натрий-кальциевый силикат $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и в небольшом количестве фазу β -ренанит $\beta\text{-NaCaPO}_4$. Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при 1000°C составила $0.76 - 0.78 \text{ г/см}^3$, а прочность на сжатие $2.5 - 3.5 \text{ МПа}$.

Таким образом, высококонцентрированные суспензии фосфатов кальция в водном растворе силиката натрия могут быть рекомендованы для получения пористых композиционных биоматериалов с заданным фазовым составом в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11079.

ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА НА АЛЮМИНИЙ

Карпов М.А. *, Горбачев Е.А. **, Трусов Л.А. *, Козлякова Е.С. ***, Алябьева Л.Н. ***,
Горшунов Б.П. ****, Васильев А.В. *.

* Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.

** Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.

*** Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия.

**** Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Москва, Россия.

maksim.carpow2010@yandex.ru

Гексагональные ферриты М-типа из-за высокой химической и термической стабильности, востребованным магнитным характеристикам, а также низкой себестоимости находят широкое применение от сред для магнитной записи информации до материалов для антирадарных приложений. [1,2] Получение керамики на основе гексагональных ферритов является важной задачей, поскольку ферриты именно в виде керамики используют как функциональный магнитный материал. [3]

В настоящей работе был проведён синтез керамики на основе гексаферрита стронция состава $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 4$). Для этого сначала с помощью цитратно-нитратного метода гомогенизации были получены высокодисперсные порошки, состоящие из однодоменных частиц гексаферрита указанного состава. Затем путём формования и спекания таблетки при 1200 – 1500 °С в течение 30 минут были получены керамические образцы.

Было показано, что при увеличении температуры отжига средний диаметр частиц увеличивается с 600 нм для порошка гексаферрита, полученного при 1200 °С, до 3200 нм для керамики, полученной при 1400 °С; также происходит увеличение плотности материала с 5% для порошка гексаферрита, полученного при 1200 °С, до 95% для керамики, полученной при 1400 °С; при увеличении температуры отжига с 1200 °С до 1300 °С коэрцитивная сила увеличивается с 20 до 22 кЭ для состава $\text{Sr}_{0.667}\text{Ca}_{0.333}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$. При дальнейшем увеличении температуры до 1400 °С она снижается до 18 кЭ. Естественный ферромагнитный резонанс наблюдается при частоте 160 ГГц для керамики, полученной при 1200 – 1300 °С, а при повышении температуры спекания до 1350 °С и выше частота ЕФМР увеличивается на 40% до 200 ГГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-02-00887.

[1] R. C. Pullar, Prog. Mater. Sci. 2012, 57, 1191.

[2] J. Smit, H. P. J. Wijn, Ferrites, 1959.

[3] J. Jin, S. I. Ohkoshi, K. Hashimoto, Adv. Mater. 2004, 16, 48.

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ,

Константинов А.С., Бажин П.М., Чижиков А.П., Прокопец А.Д.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия
konstanta@ism.ac.ru*

Все более растущие требования со стороны промышленности к физико-механическим свойствам традиционных металлов, сплавов и керамик, привели к развитию методов получения слоистых композиционных материалов (СКМ) [1-3]. Для таких материалов характерна высокая твердость, механическая прочность, химическая инертность и термическая стабильность. Процесс получения СКМ в общем виде можно разделить на две технологические стадии: получение макрослоев, и последующая их консолидация. Разработанный метод свободного СВС-сжатия, который сочетает в себе процессы горения с совместным воздействием высокотемпературного деформирования, позволяет за десятки секунд получать СКМ с заданной структурой.

В настоящей работе методом свободного СВС-сжатия [4] были получены СКМ на основе боридов титана на титановом сплаве ВТ6 (Ti6Al4V) и изучены особенности их строения. В качестве объекта исследования были выбраны материалы на основе борида титана, широко используемого в автомобильной, авиационной, металлургической промышленности, медицине и др. В качестве подложки использовалась пластина из сплава ВТ6 (Ti6Al4V) размерами 90x40 мм и толщиной 2 мм. Для образования соединения TiB и металлической связки титана в количестве 40 масс. % использовались исходные порошки титана марки ПТС (45 мкм, 89 масс. %) и аморфного чёрного бора марки Б-99А (1 мкм, 11 масс. %). При сжатии такое соотношение позволяет придать пластичность синтезированному материалу.

На основе проведенных экспериментальных работ были получены СКМ размерами 55x100x8 мм (рис.1). На основе результатов РФА установлено, что при химическом взаимодействии исходных компонентов бора и титана образуются две фазы: моноборид титана и α -титан. Смещение интенсивности пиков на дифракционном поле указывает на текстурированность полученного материала. Текстурированность подтверждается также результатами СЭМ и измеренным комплексом физико-механических свойств.



Рис. 1. Фото образцов из материала TiB-40 масс.%Ti, полученных при времени задержки 25 с с исходными размерами: а - 40x90x25 мм

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10254)

- [1] Зелепугин С. А., Шкода О.А., Лепакова О.К., Зелепугин А.С., Касацкий Н.Г., Шавнев А.А., Краснов Е.И. Синтез металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала системы Ti-TiAl₃ различными методами. - М.: ВИАМ. 2016. 9 с.
- [2] Minatto F.D., Milak P., De Noni A., Hotza D., Montedo O. R. K. Multilayered ceramic composites - a review // , Adv. Appl. Ceram. 2015. Vol. 114. No. 3. P. 127-138.
- [3] Серёгин А.В., Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А. Коррозионные исследования слоистых композиционных материалов медицинского назначения // Металлургия машиностроения. 2017. № 6. С. 8-10.
- [4] Stolin A. M., Bazhin P. M., Konstantinov A. S., Alymov M. I. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Free SHS Compaction // Dokl. Chem. 2018. Vol. 480. P. 136-138.

СПЕКАЮЩИЕ ДОБАВКИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ПОВЫСИТЬ АДАПТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОКСИД АЛЮМИНИЯ-ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АДДИТИВНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТА

Котельников Н.Л., Голдберг М.А

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

n.l.kotelnikov@ya.ru

Многофазные керамические композиты привлекли внимание в области междисциплинарных исследований из-за существования экзотических свойств, которые отличаются от свойств материалов составляющих эти композиты. Был проведен широкий спектр исследований нанокompозитов из оксида алюминия-диоксида циркония (А-Z) и оксида алюминия-оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (А-YSZ), с целью изучения их микроструктурных характеристик [1-4]. Такие материалы используются в различных областях - машиностроении, в авиакосмической промышленности, в изготовлении медицинского инструмента и имплантатов. Однако такая композиционная керамика имеет ряд недостатков: высокая температура спекания, необходимость длительной термообработки или использование таких дорогостоящих процессов, как горячее прессование или плазмо-искровое спекание [5]. В связи с чем представляется перспективным использование добавок, позволяющих снизить температуру спекания. Для получения изделий сложной формы может быть применена технология трехмерной печати с помощью цифровой обработки света (Digitallightprinting, DLP), обеспечивающая достижение высокого разрешения при изготовлении напечатанных изделий. При этом, спекание таких изделий связано со значительными сложностями, вызванными необходимостью удаления фотополимера и применения высоких температур, длительные выдержки, что может приводить в том числе к появлению значительного количества нежелательной моноклинной модификации ZrO_2 . В работе было исследовано влияние концентрации Y_2O_3 , а также добавок оксидов хрома и марганца на фазовый состав, разрешение при печати и спекание керамики на основе Al_2O_3 , содержащих 20 мас.% ZrO_2 (Al8Z2).

Проведено исследование влияния свойств композиционных порошков - морфологии, дисперсности, состава, их возможной грануляции для контроля морфологии на седиментационную устойчивость суспензии фотополимера, ее вязкость, разрешение при трехмерной печати и на глубину засвета в зависимости от вводимой добавки. Проанализировано влияние добавок на спекание и свойства получаемых изделий - фазовый состав, микроструктуру, механические свойства и биосовместимость керамики.

Исследования пористости спеченных образцов показало существенное влияние количества стабилизирующей добавки Y_2O_3 и оксидных добавок MnO и Cr_2O_3 . Был выявлен рост пористости от 1,73 до 28,38% по мере увеличения содержания Y_2O_3 в керамике Al8Z2, не содержащей добавок. При введении 5 мас.% интенсифицирующей спекание добавки MnO , керамика спекалась до плотного состояния для всех составов Y_2O_3 , для материалов с 3 и 5 мол.% Y_2O_3 пористость была ниже 0,1%. Понижение содержания добавки до 2,5 мас.% привело к незначительному росту пористости – до 0,24% Al8Z25 мол.% Y_2O_3 . Таким образом, выявлено положительное влияние введения 5 мас.% оксида марганца на спекание композита Al_2O_3 - ZrO_2 .

[1] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3546–3551.

[2] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Nanonanocomposites Science and Technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[3] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, C. Moreau, High-temperature performance of alumina–zirconia nanocomposites coatings containing amorphous phases. Adv. Funct. Mater. 2011; 21: 4143–4151.

[4] 20V. Gopal, G. Manivasagam†, Zirconia-alumina nanocomposites for orthopedic implant application, In book, Materials in Orthopedics Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2019; 201-219, doi.org/10.1016/B978-0-12-813740-6.00011-9.

[5] T. O. Obolkina, M. A. Goldberg, V. V. Smirnova, S. V. Smirnov, D. D. Titov, A. A. Kononov, E. A. Kudryavtsev, O. S. Antonova, S. M. Barinov, V. S. Komlev. Increasing the Sintering Rate and Strength of ZrO_2 - Al_2O_3 Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // Inorganic Materials, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 182–189

МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ, ДОПИРОВАННЫЕ СЕРОЙ

Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С., Столбов Д.Н., Савилов С.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*
mikhail.levin@chemistry.msu.ru

Углеродные материалы играют все большую роль в развитии современных отраслей промышленности и науки, связанных с миниатюризацией электронных мобильных устройств, создании эффективных фото- и электрокатализаторов. Благодаря структурным особенностям допирование графеновых слоёв гетероатомами является эффективным методом варьирования электронной структуры материала. Например, введение атомов серы в структуру графена приводит к увеличению его электропроводности и сродства к электрону [1]. Кроме того, переменная степень окисления атомов серы позволяет повысить ёмкость электродного материала в суперконденсаторах за счёт обратимых окислительно-восстановительных процессов.

Данная работа посвящена синтезу малослойных графитовых фрагментов, допированных атомами серы (S-МГФ). S-МГФ получены путём пиролиза смеси тиофена и н-гексана на поликристаллическом темплате MgO [2]. Синтез проводили в течение 15 минут при температуре 800°C, варьируя объёмные соотношения прекурсоров, с последующей обработкой раствором HCl для удаления темплата. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что S-МГФ представляют собой порошки, состоящие из агломерированных углеродных частиц, повторяющих форму темплата (рис. 1). Согласно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 2), увеличение тиофена в прекурсорной смеси с 10 об. % до 100 об. % приводит к росту общего содержания серы в материале с 0.95 ат. % до 9.05 ат. %, причём наибольший вклад в общее содержание серы вносит S, встроенная в графеновую структуру S-МГФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217). Исследования проведены с использованием экспериментальной базы ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» МГУ в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

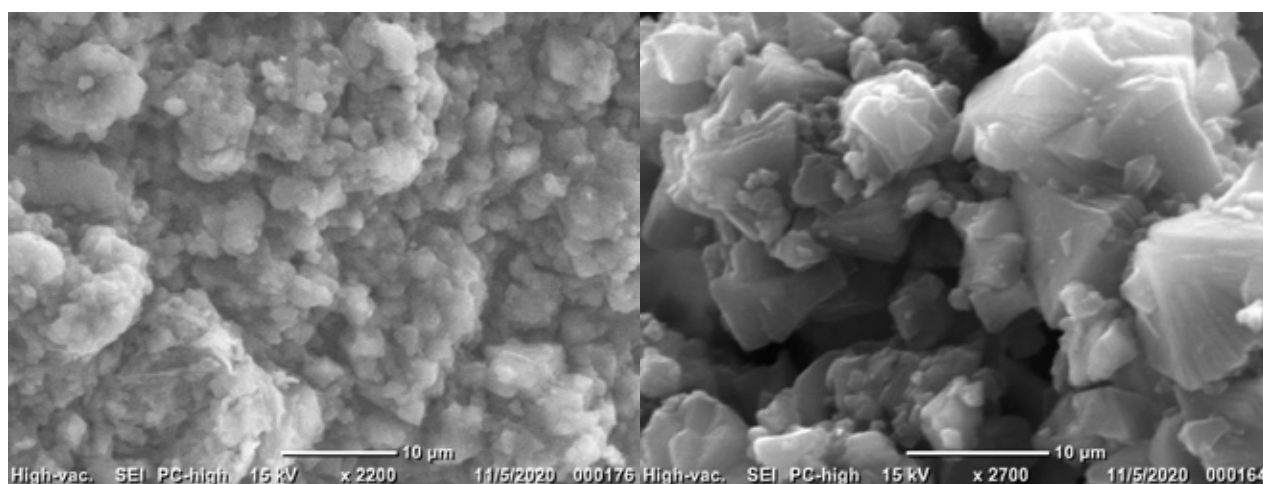


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов S-МГФ

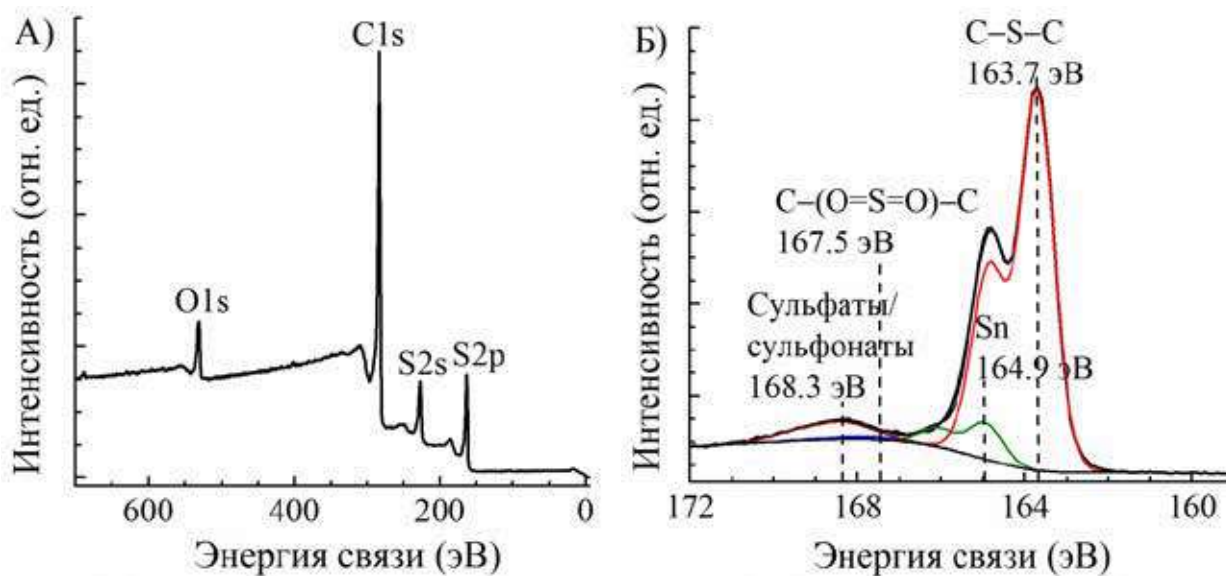


Рис. 2. Обзорный спектр (а) и S_{2p} спектр РФЭС S-МГФ ($[S] = 9.05$ ат. %)

Список литературы:

- [1] Kumar R. et al. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion // Mater. Today. V. 39. P. 47–65. 2020.
- [2] Savilov S.V. et al. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications // Mater. Res. Bull. V. 69. P. 7–12. 2015.

«ЗЕЛЕНЫЙ» МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ZnS-rGO ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДА В НАТРИЙ-ИОННОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Михайлов А.А.¹, Гришанов Д.А.¹, Медведев А.Г.¹, Трипольская Т.А.¹,
Мельник Е.А.¹, Приходченко П.В.¹

¹Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН
mikhaylov.alex.chem@gmail.com

Впервые синтезирован композиционный материал на основе пероксида цинка и оксида графена ZnO₂-GO. Формирование равномерного покрытия пероксида цинка на поверхности частиц оксида графена осуществляли из 1 %-ого водного раствора H₂O₂. Полученный материал ZnO₂-GO химически модифицировали обработкой сероводородом в воде. Последующая термическая обработка продукта сульфидизации в токе аргона при 300°C приводит к кристаллизации наночастиц сульфида цинка и восстановлению оксида графена. Полученный композит демонстрирует высокие значения электрохимической емкости и стабильности в составе анода натрий-ионного аккумулятора (рис.1).

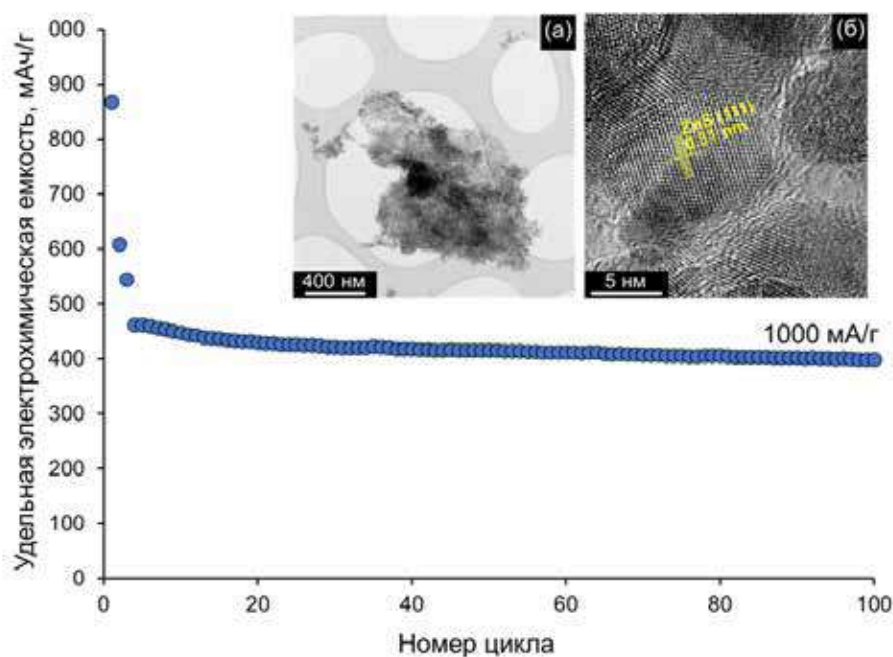


Рис. 1. Изменение разрядной емкости электрода на основе материала ZnS-rGO и изображения ПЭМ композиционного материала ZnS-rGO

Предлагаемый метод синтеза композита ZnS-rGO соответствует принципам «зеленой химии». Это исключает любые токсичные отходы, что связано с минимальным использованием органических растворителей (которые используются только для промывки, а не в качестве реакционного растворителя) и не требует больших затрат энергии, поскольку термической обработке подвергаются только твердые вещества, а все другие реакции проводится при комнатной температуре. Кроме того, предложенный метод синтеза обеспечивает количественный выход по основному элементу Zn.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 21-13-00453).

ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П.,
Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

artyom.nano@gmail.com

Рецепторные наноматериалы на основе Nb_2O_5 представляют повышенный интерес для хеморезистивных газовых сенсоров. Свойства полупроводника n -типа, а также наличие дефектов и кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) в кристаллической решетке Nb_2O_5 позволяют детектировать кислород [1], а также и другие газы-аналиты. Одной из перспективных допантов для Nb_2O_5 является TiO_2 , который может встраиваться в решетку оксида ниобия и изменять дефектную структуру базового материала, что должно найти отражение в его сенсорных свойствах.

Целью данной работы являлось комплексное изучение газочувствительных свойств плёнок $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-xTiO}_2$ (где $x = 0\text{--}15$ мол.%). Высокодисперсные порошки соответствующих оксидов получены методом осаждения, в качестве прекурсоров использовались бутаоксид ниобия и тетрабутаоксид титана, которые подвергались контролируемому гидролизу. Для изучения процесса термолитиза гидратированных продуктов и последующей кристаллизации оксидов использован метод ДТА/ТГА/ДСК, измерения проводили в токе воздуха в диапазоне температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$. На основании полученных данных выбрана оптимальная температура кристаллизации – 600°C (2 часа).

Полученные порошки $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ изучали методами РФА, EDX, АСМ, СЭМ, ПЭМ. Установлено, что порошки имеет орторомбическую кристаллическую структуру Т-фазы с составом элементарной ячейки $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$ ($P6_{3mm}$) [2]. Порошки имеет достаточно плотную микроструктуру, образованную ограниченными частицами. Поверхность индивидуального Nb_2O_5 образована наночастицами со средним размером 34 ± 3 нм, а также большим количеством пор по размерам сравнимым с наночастицами Nb_2O_5 . Для титаносодержащих образцов не происходит существенного изменения среднего размера частиц, тем не менее наблюдаются микроструктурные изменения. Для получения толстой плёнки на специальном датчике из Al_2O_3 с Pt встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне использовался метод трафаретной печати. Для этого из порошков приготовлена паста, в качестве связующего агента использовался раствор терпентиниола в этилцеллюлозе.

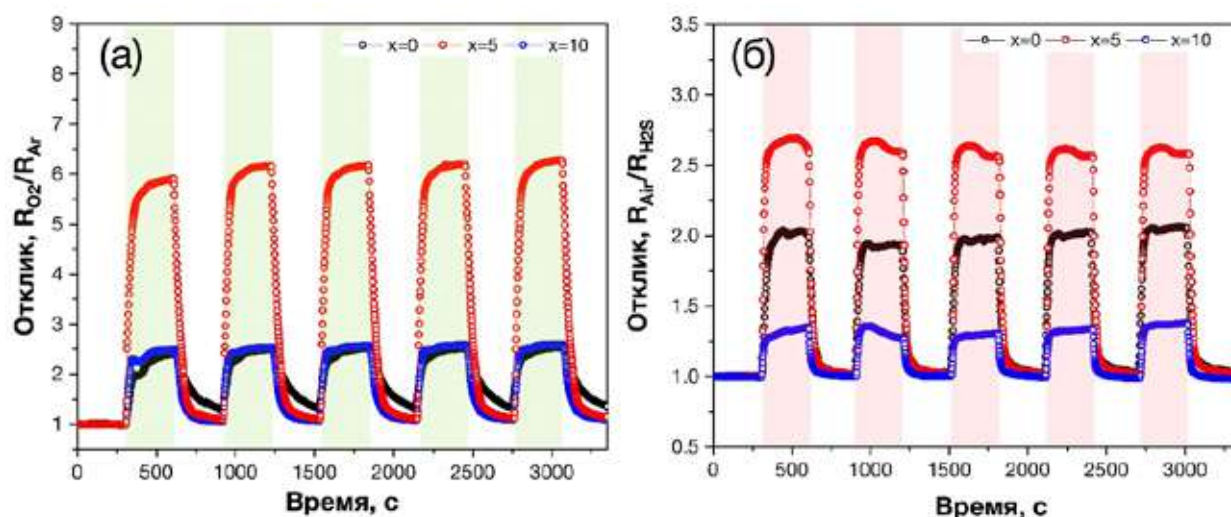


Рис. 1 Воспроизводимость сигнала наноструктурированных плёнок $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-xTiO}_2$ (где $x = 0\text{--}15$ мол.%) при детектировании 5% кислорода (а) и 10 ppm H_2S (б) при температуре 350°C

Газочувствительные свойства, полученного рецепторных слоев, комплексно изучались на специализированной установке. Для изучения селективности изучены отклики на 100 ppm CO, 100 ppm NH_3 , 100 ppm H_2S , 2000 ppm H_2 , 1% O_2 при температурах $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Наибольший отклик из изучаемых газов был зафиксирован на O_2 и H_2S при 350°C . На рис. 1 представлена воспроизводимость сигнала при детектировании O_2 и H_2S . Установлено, что введении в структуру Nb_2O_5 5% TiO_2 приводит к существенному увеличению отклика на O_2 и H_2S , что объясняется увеличением количества кислородных вакансий. Введение 10% TiO_2 приводит к уменьшению отклика, вероятно, из-за образования ассоциатов дефектов, которые блокируют контакт кислородных вакансий с газовой фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-1023.2020.3

- [1] R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, and S. A. Akbar, "Oxygen sensors : Materials , methods , designs," J. Mater. Sci., vol. 38, no. 21, pp. 4271–4282, 2003.
- [2] R. A. Rani, A. S. Zoolfakar, A. P. O'Mullane, M. W. Austin, and K. Kalantar-Zadeh, "Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications," J. Mater. Chem. A, vol. 2, no. 38, pp. 15683–15703, 2014.

СИНТЕЗ РЕЦЕПТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА

Нагорнов И.А.^{1,2}, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

il.nagornov.chem@gmail.com

Проблемы высокой селективности и резкого снижения чувствительности сигнала при изменении концентрации паров воды в газовой среде до сих пор остаются одними из острых в газовой сенсорике. Для их решения очень часто используются хорошо зарекомендовавшие себя чувствительные рецепторные материалы, такие как оксиды олова, цинка, титана [1] и другие полупроводниковые оксиды металлов. Однако в индивидуальном состоянии они имеют значительные недостатки, прежде всего, связанные с уменьшением величины отклика на газы-аналиты в присутствии влаги. Допирование полупроводниковых оксидов демонстрирует [2,3] значительное улучшение газочувствительных свойств материалов, изготовленных на их основе. Одним из самых перспективных материалов для газовой сенсорики считается нанокристаллический оксид цинка благодаря огромному разнообразию морфологии наночастиц и небольшой величине запрещённой зоны ($E_g \approx 3,36$ эВ).

Целью данной работы является разработка методов синтеза нанокристаллических нанокompозитов $ZnO-Ln_2O_3$ ($Ln = Ce^{3+/4+}$) с повышенным содержанием вакансий и установление закономерностей, связывающих сенсорные характеристики с элементными и фазовым составом, дисперсностью и микроструктурой синтезированных рецепторных материалов.

Для достижения поставленной цели синтезированы и аттестованы прекурсоры – ацетилацетонаты цинка $[Zn(H_2O)_2(O_2C_5H_7)_2]$ и церия $[Ce(H_2O)_4(O_2C_5H_7)_3]$. Путём термической обработки раствора прекурсоров в бутаноле (суммарная концентрация металлов 0,2 моль/л, температура синтеза 155°C, время выдержки 6 ч) получены нанокристаллические порошки состава $(ZnO)_{1-x}(CeO_2)_x$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$). Установлено, что образуются нанокompозиты со средним размером кристаллита в диапазоне 32-42 нм. Изучено термическое поведение и микроструктура выделенных наноструктурированных порошков. Методом трафаретной печати нанесены плёнки синтезированных составов на специальные подложки. Исследованы сенсорные свойства полученных плёнок на технически важные газы-аналиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-73-00309. Исследования микроструктуры образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

[1] Yoon D.H., et al. Sens. Actuators B 46 (1998) 15. DOI:10.1016/S0925-4005(97)00317-1.

[2] C.-J. Chang et al. Ceramics International 40 (2014) 10867–10875. DOI:10.1016/j.ceramint.2014.03.080

[3] Y. Hu, et al. Ceramics International 46 (2020) 5960–5967. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.11.049

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Комлев В.С., Баринов С.М., Егоров А.А.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия
nyo.94@yandex.ru*

В настоящее время активно ведутся работы по созданию новых остеопластических материалов для использования в персонализированной медицине. Функционализация таких материалов направлена на повышение процессов резорбции в организме и/или адресной доставки лекарственных средств. Использование биокерамики на основе биорезорбируемого и остеокондуктивного трикальцийфосфата (ТКФ) позволит осуществить биодеградацию материала в достаточный для восстановления костной ткани период [1]. Модификация материала посредством замещения ионов кальция в структуре ТКФ на ионы других металлов, позволит придать материалу специфические, для этого иона свойства. В последнее время активно ведутся работы по введению ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в структуру кальций фосфатной керамики [2]. Ионы РЗЭ в незначительных количествах присутствуют в организме и участвуют в метаболизме [3]. Наночастицы CeO_2 используются в медицине как антибактериальный и противоопухолевый агент [4]. В составе биоматериала ионы церия повышают остеогенную активность и ускоряют образование кровеносных сосудов [5]. Также ионы церия обладают фотолюминесценцией, обусловленной энергетическим переходом $5d-4f$, сопровождающимся ярким свечением в УФ области спектра [6].

Целью данной работы было изучить влияние ионов церия на фазовый состав, микроструктуру, антибактериальные и фотолюминесцентные свойства керамики на основе церий-содержащих ТКФ (Ce-ТКФ).

На первом этапе методом осаждения из водных растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония и нитрата церия при pH среды 7 получали порошки Ce-ТКФ, с содержанием церия 0; 0,1; 0,25 и 0,5 мол. %. Керамику на основе Ce-ТКФ получали прессованием заготовок с последующей термообработкой выше 1000 °С. Фазовый состав, параметры кристаллической решетки и значение ОКР определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Наличие характерных функциональных групп определяли методом ИК-спектроскопии. Антибактериальную активность против *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и *Micrococcus luteus* исследовали диско-диффузионным методом. Спектры фотолюминесценции исследовали при комнатной температуре, при возбуждении источником света при длине волны 330 нм.

Таким образом, было установлено, что введение церия в количество более 0,25 мол. % приводит к стабилизации фазы β -ТКФ при 1300 °С. Введение церия придает материалу антибактериальную активность против *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Micrococcus luteus*, которая повышается с увеличением количества церия. Также, составы Ce-ТКФ, в отличие от чистого ТКФ имеют фотолюминесценцию в области длин волн от 340 до 420 нм. Максимальную интенсивность свечения имеют материалы с содержанием церия 0,25 мол. %. Полученные материалы перспективны и могут применяться в области разработки персонализированных имплантатов с антимикробными свойствами против наиболее распространенных штаммов бактерий и с возможностью визуализации.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00328-21-00

- [1] Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.
- [2] Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // Ceram. Int. 2020. Vol. 46. № 8. P. 11443–11465.
- [3] Zaichick S., Zaichick V., Karandashev V., Nosenko S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan // Metallomics. 2011. Vol. 3. P. 186–194.
- [4] Greenhalgh D.G. Topical antimicrobial agents for burn wounds // Clin. Plast. Surg. 2009. Vol. 36. P. 597-606.
- [5] Li K., Yu J., Xie Y., You M., Huang L., Zheng X. The effects of cerium oxide incorporation in calcium silicate coating on bone mesenchymal stem cell and macrophage responses // Biol. Trace Elem. Res. 2017. Vol. 177. P. 148–158.
- [6] Окрушко Е.Н., Семинько В.В., Максимчук П.О. и др. Низкотемпературная спектроскопия оптических центров в церий-иттриевых ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$) и церий-циркониевых ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$) оксидах // Физика низких температур. 2017. Т. 43. № 5. С. 795-801.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

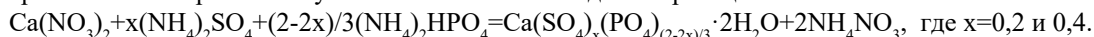
Носова Е.Д., Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Смирнов С.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, Москва, Ленинский пр. 49, 119334
mailto:dvdr@list.ru*

Сульфат кальция (СК) нашел широкое применение в медицине в качестве материала для замещения дефектов костных тканей в виде костных цемента, а также гранул, частиц или компонента композиционных систем [1,2]. Одним из ограничений применения СК в качестве биоимпланта являются его низкие остеогенные свойства [3, 4]. Известны исследования, в которых показано, что увеличение локальной концентрации кальция после разложения СК, способствует остеогенезу, но при этом, резкое увеличение выброса ионов кальция в окружающую среду организма губительно для клеток [5,6]. Поэтому, для модификации физико-химических и биологических свойств СК, перспективным является допирование его катионами и анионами функциональных групп.

Авторами данной работы были разработаны и исследованы биоматериалы на основе СК, содержащие до 50 мол. % фосфат – групп.

Исходные порошковые материалы получали химическим методом по реакции:



По данным рентгенофазового анализа (РФА), основными фазами являются полуводный сульфат кальция и β -трикальцийфосфат (рис.1а). При этом с увеличением содержания фосфат-групп, увеличивается интенсивность пиков, принадлежащих β -трикальцийфосфату.

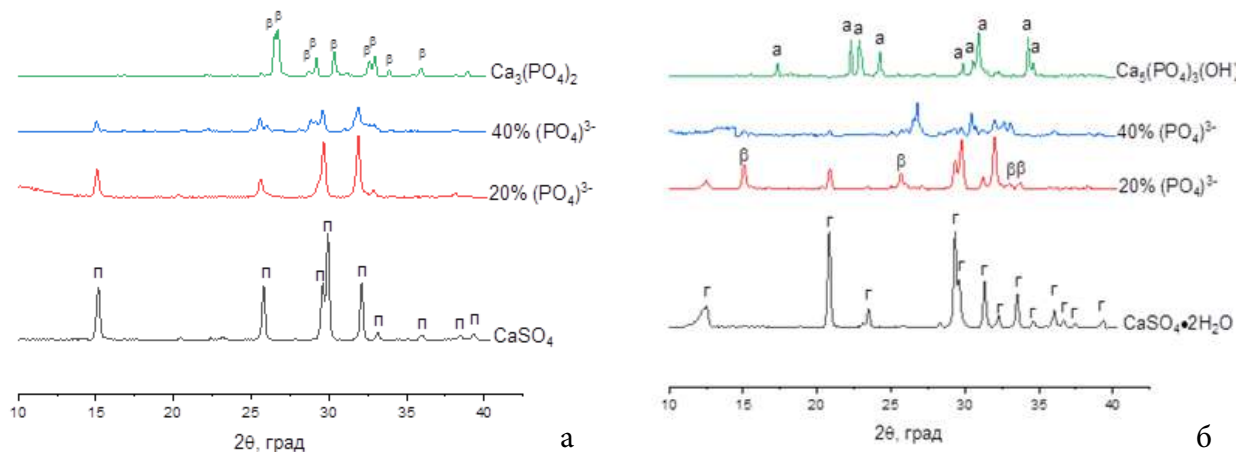


Рис. 1 Дифрактограмма порошковых (а) и цементных (б) материалов, где β – полуводный сульфат кальция, β – β -трикальцийфосфат, α – гидроксиапатит, γ – гипс

Из полученных порошков синтезировали цементные материалы. В качестве затворяющей жидкости использовали дистиллированную воду.

По данным РФА основными фазами цементов являются гипс, гидроксиапатит и β -трикальцийфосфат (рис.1б). При этом, с увеличением содержания фосфат – групп, интенсивность пиков, принадлежащих гидроксиапатиту, возрастает.

Таким образом разработаны композиционные цементные материалы на основе системы сульфат кальция – фосфат кальция, где в качестве основных фаз выступают гипс, гидроксиапатит и β -трикальцийфосфат.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00328-21-00.

Список используемой литературы:

1. Jiang, N., Qin, C. H., Ma, Y. F., Wang, L., Yu, B. Possibility of one-stage surgery to reconstruct bone defects using the modified Masquelet technique with degradable calcium sulfate as a cement spacer: A case report and hypothesis //Biomedical reports. – 2016. – V. 4. – №. 3. – P. 374-378.

2. Hao, F., Qin, L., Liu, J., Chang, J., Huan, Z., Wu, L. Assessment of calcium sulfate hemihydrate–tricalcium silicate composite for bone healing in a rabbit femoral condyle model //Materials Science and Engineering: C. – 2018. – V. 88. – P. 53-60.
3. Wang, P., Pi, B., Wang, J. N., Zhu, X. S., Yang, H. L. Preparation and properties of calcium sulfate bone cement incorporated with silk fibroin and Sema3A-loaded chitosan microspheres //Frontiers of Materials Science. – 2015. – V. 9. – №. 1. – P. 51-65.
4. Fernandez de Grado G., Keller L., Idoux-Gillet Y., Wagner Q., Musset A. M., Benkirane-Jessel N., Offner D. Bone substitutes: a review of their characteristics, clinical use, and perspectives for large bone defects management //Journal of tissue engineering. – 2018. – V. 9. – C. 2041731418776819.
5. Strocchi R., Orsini G., Iezzi G., Scarano A., Rubini C., Pecora G., Piattelli A. Bone regeneration with calcium sulfate: evidence for increased angiogenesis in rabbits //Journal of oral implantology. – 2002. – V. 28. – №. 6. –P. 273-278.
6. Dong Z., Saikumar P., Weinberg J. M., Venkatachalam M. A. Calcium in cell injury and death //Annu. Rev. Pathol. Mech. Dis. – 2006. – V. 1. – P. 405-434.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Смирнов С.В.,
Егоров А.А., Хайрутдинова Д.Р.

*ИМЕТ РАН, Москва, Россия
tobolkina@imet.ac.ru*

Керамические материалы на основе тетрагонального поликристалла диоксида циркония (Y-TZP) привлекают особое внимание своим уникальным сочетанием физических и химических свойств (высокая прочность, износостойкость, устойчивость к агрессивным средам, биоинертность). Обладая рядом достоинств, позволяющих использовать изделия из Y-TZP в различных областях, данная керамика имеет существенный недостаток - низкотемпературная деградация [1-3], которая вызвана самопроизвольным тетрагонально-моноклинным превращением во влажной среде (воде, водяном паре) при низких температурах по разным источникам от 65 до 600 °C. Во многих работах показано, что введение Al_2O_3 препятствует низкотемпературной деградации керамики Y-TZP, а также приводит к росту механических свойств. Однако спекание такого материала нужно проводить при высоких температурах (1600-1750 °C) или с применением горячего и изостатического спеканий. Эффективным подходом снижения температуры спекания керамики системы Y-TZP- Al_2O_3 является введение спекающих добавок [4]. Однако мало исследований, связанных со спеканием керамики Y-TZP- Al_2O_3 при низких температурах и влиянием добавок на температуру спекания, микроструктуру, фазообразование и механические свойства.

Целью данной работы - изучение свойств керамических материалов 3Y-TZP (стабилизированного 3 мол.% оксида иттрия), содержащего до 10 мас.% Al_2O_3 и комплексных добавок, на основе силиката натрия - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и оксида никеля.

Порошки 3Y-TZP -5% Al_2O_3 получали методом химического осаждения из водных растворов солей [5]. Исследование морфологии частиц синтезированного порошка методом ПЭМ показало, что порошки состояли из округлых частиц размером менее 10 нм. Комплексные добавки на основе $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и оксида Ni вводили также через растворимые соли. Количество $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ рассчитывали в количестве 5 мас.%, количество оксидной добавки рассчитывали из содержания катионов металлов в мол.% - 0; 0,33, 1,0 по отношению к композиту. Образцы обжигали в печи с силитовыми нагревателями в воздушной атмосфере в интервале 1200-1300 °C со скоростью 6 °C/мин.

Исследование фазового состава керамики 3Y-TZP -5% Al_2O_3 , спеченной в диапазоне температур 1250-1300 °C показало, что полученные материалы характеризовались формированием тетрагонального t-ZrO₂ для всех составов, формирование моноклинной фазы (m-ZrO₂) не детектировалось.

Согласно данным, РЭМ, керамические материалы 3Y-TZP-5% Al_2O_3 , содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, спеченные при 1250 °C, характеризуются пористой микроструктурой с порами размером 1-2 мкм, размер зерен - менее 100 нм. Материалы, содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ +0,33%Ni характеризуются равномерной структурой при спекании 1250 °C, средний размер зерен 200-400 нм. Дальнейший рост температуры до 1300 °C приводит к незначительному росту зерен до 300-500 нм и плотноспеченному состоянию.

Исследование механических свойств, показало, что прочность материала, содержащего $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ при спекании 1250 °C составляла 311±16 МПа, а при 1300 °C возрастала до 385±19 МПа. Введение $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -0,33%NiO обеспечивали значительный рост прочности при 1250 °C - 410±21 МПа. Увеличение содержания второго компонента NiO до 1 мол.% приводит к росту прочности: спекание при 1250 °C - 290±14 МПа, при 1270 °C - 402 ±20 МПа, дальнейшее повышение температуры не приводило к изменению значений прочности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 18-29-11053мк.

- Zhang F. et al. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness //Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Т. 34. – №. 10. – С. 2453-2463.
- Abreu L. G. et al. Influence of the microstructure on the life prediction of hydrothermal degraded 3Y-TZP bioceramics //Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Т. 9. – №. 5. – С. 10830-10840.
- Wu Z., Li N., Wen Y. Effect of a small amount of Al_2O_3 addition on the hydrothermal degradation of 3Y-TZP //Journal of Materials Science. – 2013. – Т. 48. – №. 3. – С. 1256-1261.
- Flegler, A. J., Burye, T. E., Yang, Q., Nicholas, J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 10. – С. 16323-16335.
- Goldberg M., Obolkina T., Smirnov S., Protsenko P., Titov D., Antonova O., Kononov A., Kudryavtsev E., Sviridova I.; Kirsanova V.; Sergeeva N.; Komlev V.; Barinov S. The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al₂O₃ Ceramics //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 12. – С. 2789.

КЕРАМИЧЕСКОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО $\text{UO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОЦЕНКА ПОГЛОЩЕНИЯ НЕЙТРОНОВ

Папынов Е.К.^{1,2}, Шичалин О.О.^{1,2}, Белов А.А.^{1,2}, Буравлев И.Ю.^{1,2}, Иванников С.И.¹

¹Институт химии, ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

papynov@mail.ru

Исследован способ искрового плазменного спекания UO_2 керамического ядерного топлива с добавкой 2 и 8 масс.% Y_2O_3 (integral fuel burnable absorber), допированной в стартовую смесь ультразвуковой жидкофазной гомогенизацией. Впервые изучена динамика консолидации композитной смеси $\text{UO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в интервале до 1250 °С в условиях ИПС, в том числе в сравнении с аналогичными образцами $\text{UO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ [1] и $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ [2]. Представлены ранее неизвестные данные о формировании твердого раствора $(\text{U}, \text{Y})\text{O}_2$, изоструктурного UO_2 в условиях ИПС. Описаны изменения структуры топливных изделий в зависимости от количества Y_2O_3 , приводящие к образованию стабильных пор и дефектов в объеме образцов, что подтверждает возникновение эффекта Киркендалла, который известен для традиционных способов производства топлива. Определено, что характеристики микротвердости (HV), прочности при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) и плотности (ρ) ухудшаются в присутствии Y_2O_3 , однако остаются в допустимых пределах. Оценена эффективность поглощения нейтронов образцами ИПС топлива с различными добавками IFBA, которая изменяется в ряду $\text{Y}^{3+} < \text{Eu}^{3+} < \text{Gd}^{3+}$ и повышается с увеличением количества добавки с 2 до 8 масс.%. Результаты исследования являются новыми и дополняют фундаментальное понимание о возможностях нетрадиционной технологии ИПС, расширяя методологию получения топливных изделий для нужд атомной энергетики.

В качестве источника нейтронов использовался радиоизотопный источник на основе ^{252}Cf тип НК252М11 производства АО НИИАР (Россия) с суммарным потоком нейтронов $1 \cdot 10^9$ нейтр*с⁻¹. Зона активации состоит из центрального канала с ^{252}Cf и 6 вертикальных облучательных каналов высотой до 16 см и диаметром 6.7 см. В качестве замедлителя использовано оргстекло, обеспечивающее максимальный поток тепловых нейтронов в зоне активации. Соотношение потока тепловых и резонансных нейтронов в зоне активации составляло 25:1. Измерение наведённой активности проводилось на спектрометрическом комплексе на основе коаксиального полупроводникового Ge детектора GC2018, производства компании «Canberra» (США).

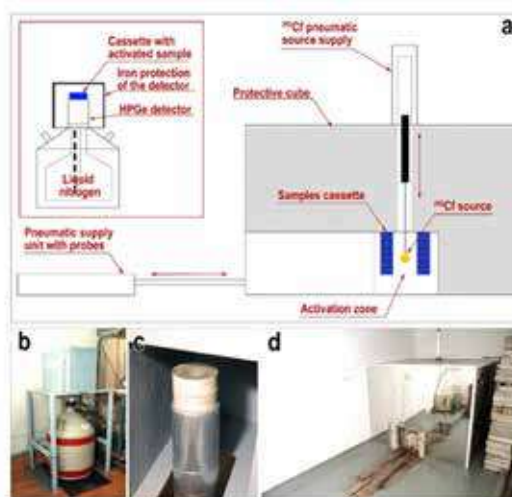


Рис. 1. Схема (а) и общий вид установки нейтронно-активационного анализа: b – спектрометрический комплекс; c – рабочая камера спектрометра; d – активационный блок с источником нейтронного излучения ^{252}Cf .

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006

[1] Papynov E.K., Shichalin O.O., Belov A.A., Portnyagin A.S., Buravlev I.Y., Mayorov V.Y., Sukhorada A.E., Gridasova E.A., Nomerovskiy A.D., Glavinskaya V.O., Tananaev I.G., Sergienko V.I. Spark plasma sintering of UO_2 fuel composite with Gd_2O_3 integral fuel burnable absorber, Nucl. Eng. Technol. 2020. №52. P. 1756–1763.

[2] Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y., Portnyagin A.S., Mayorov V.Y., Belov A.A., Sukhorada A.E., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Sergienko V.I. $\text{UO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ compound fuel fabrication via spark plasma sintering, J. Alloys Compd. 2020. № 854. Article number: 155904

ЭФФЕКТ ДОПИРОВАНИЯ НАТРИЕМ И КАЛИЕМ ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Печень Л.С.¹, Махонина Е.В.¹, Медведева А.Е.¹, Политов Ю.А.¹, Румянцев А.М.², Коштал Ю.М.², Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

²Лаборатория литий-ионных технологий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

lidia.s.maslennikova@gmail.com

Обогащенные литием (Li-rich) оксиды $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ рассматриваются как перспективные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Преимуществом этих соединений является высокая разрядная емкость и энергия (220–250 мАч/г и 800–900 Втч/кг, соответственно). Основными причинами того, что их промышленное применение затруднено являются падение емкости и напряжения во время длительного циклирования аккумулятора. Один из способов улучшения функциональных характеристик катодов данного типа – допирование различными элементами, с целью стабилизации структуры материала за счет введения катионов с другим ионным радиусом, зарядом, энергией связи с кислородом.

В настоящей работе методом соосаждения с последующей стадией твердофазного синтеза при подобранных ранее условиях [1, 2] были синтезированы соединения состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, допированные калием и натрием. Допирование проводили по катионным позициям лития (2 мол % от $\sum(\text{Li}+\text{Na}/\text{K})$) на стадии твердофазной реакции прекурсора с источником лития и, соответственно, калия или натрия в зависимости от вводимого допанта. Обозначения исходного недопированного оксида принято, как LR, допированного натрием – LR-Na, калием – LR-K.

Все полученные оксиды охарактеризованы методами РФА, ICP-MS, СЭМ с анализом EDX и гранулометрического анализа. Оксиды испытывали в качестве катода ЛИА в полуячейках относительно металлического Li. В качестве режима электрохимических испытаний выбрано гальваностатическое циклирование при постоянном токе заряда/разряда 20 или 80–100 мА/г и при разных токах разряда от 20 до 600 мА/г.

По результатам РФА оксиды состоят из двух фаз: тригональной и моноклинной с пр. гр. $R\bar{3}m$ и $C2/m$, соответственно. Данные ICP-MS анализа подтвердили заложенные мольные доли элементов. По результатам СЭМ образцы представляют собой шарообразные агломераты размера 10–15 мкм, состоящие из первичных частиц размером 150–400 нм с включениями отдельных крупных частиц до 1.5 мкм. Результаты электрохимических испытаний показаны на рис. 1.

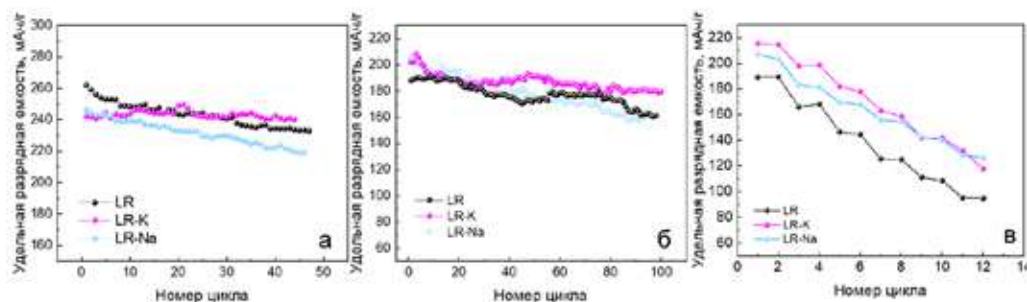


Рис. 1. Зависимости удельной разрядной емкости от номера цикла при токе разряда 20 мА/г – (а), 80 мА/г – (б) и при разных токах разряда (80, 160, 240, 320, 400, 480 мА/г) – (в).

Приведенные данные показывают, что введение калия и натрия с большими ионными радиусами, чем у лития, значительно улучшает скоростные характеристики катодов на основе LR-K и LR-Na. Вместе с тем, для образца LR-Na значительного улучшения циклируемости не наблюдается. Несмотря на то, что вначале циклирование при токе разряда 80 мА/г его емкость несколько больше, чем для LR, к концу 100 цикла он сохраняет только 78% начальной емкости, в то время как недопированный образец – 84%. Стабильность циклирования существенно повышается для образца с калием, его остаточная разрядная емкость к концу циклирования составляет 91% от первоначальной величины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 20-13-00423.

[1] Pechen L.S., Makhonina E. V., Rumyantsev A.M. et al. Effect of the Synthesis Method on the Functional Properties of Lithium-Rich Complex Oxides $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1534. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120173>

[2] Makhonina E. V., Pechen L.S., Volkov V. V. et al. Synthesis, microstructure, and electrochemical performance of Li-rich layered oxide cathode materials for Li-ion batteries // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 2. P. 301. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2386-6>

Zn-ЗАМЕЩЕННЫЕ БРУШИТОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА В-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

¹Преображенский И. И., ²Фадеева И.В.

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия,

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г.
Москва, Россия.
preo.ilya@yandex.ru

В настоящее время растет число операций по эндопротезированию крупных суставов и металлоостеосинтезу, в результате чего наблюдается увеличение осложнений, связанных с образованием дефектов костной ткани. При лечении таких дефектов необходимо наличие биоматериалов, способных деградировать в среде организма человека и по мере своей резорбции замещаться новой натуральной костной тканью. При разработке таких биоматериалов активно применяются фосфаты кальция, в основном гидроксипатит и трикальцийфосфат (ТКФ), благодаря схожести их состава с нативной костной тканью и отличным биологическим свойствам [1]. Потенциальной проблемой, возникающей при лечении, является риск развития инфекционных осложнений из-за бактерицидных инфекций (вплоть до остеомиелита), и важным преимуществом биоматериалов являются антимикробные свойства для борьбы с инфекциями [2].

Антимикробная активность биоматериалов может быть обеспечена за счёт введения в состав исходных компонентов цементного порошка ионов, проявляющих антимикробную активность, таких как цинк. Кроме того, при введении ионов-заместителей повышается скорость резорбции ТКФ, что позволит увеличить растворимость разрабатываемых биоматериалов. Целью данного исследования явилась разработка новых биорезорбируемых Zn-замещенных брушитовых цементах на основе нанопорошка β -трикальцийфосфата, и изучение их свойств.

Синтез незамененного и цинк-замещенного ТКФ осуществляли методом механоактивации. Получение брушитовых цементах производилось при затворении смеси ТКФ или Zn-ТКФ и монокальцийфосфата моногидрата раствором лимонной кислоты. Для измерения прочности готовились цилиндры с диаметром 8 мм, после чего измерялась прочность образцов цементах после 7 дней твердения. Фазовый состав цементах изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD6000.

Согласно результатам рентгенофазового анализа конечные фазы цементах после отверждения состоит из дикальцийфосфата дигидрата или брушита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и β -ТКФ ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Примесных фаз, соответствующих солям цинка, обнаружено не было. Время схватывания полученных цементах составляло от 5 до 12 минут. Кислотность обоих цементах увеличивалась в процессе взаимодействия компонентов от 5.8-6.0 до 6.9-7.2. Средняя прочность на сжатие цементах на основе незамененного β -ТКФ составляет 17.5 МПа. За счёт введения иона цинка возможно улучшение прочности на сжатие цементах до 17.5 МПа. Согласно [2], прочность цементах с использованием в качестве затворяющей жидкости раствора фосфата магния в фосфорной кислоте крайне мала – не более 1-2 МПа, что неприемлемо для использования в хирургии. Замена затворяющей жидкости на раствор лимонной кислоты позволила существенно увеличить прочность цементах. На основании испытаний на метаболическую активность клеток было показано, что цемент Zn- β -ТКФ положительно влияет на жизнеспособность клеток и поддерживает большую пролиферацию клеток по сравнению с незамененным цементом на основе β -ТКФ, что можно связать с тем, что цинк является важным биологическим ионом, который участвует в процессе нормального роста кости [3]. В результате работы были получены новые Zn-содержащие брушитовые цементы на основе β -ТКФ, которые, по данным физико-химических и биологических испытаний, являются перспективными с точки зрения создания материалов для ортопедии и травматологии.

Работа выполнена в рамках госзадания №075-00328-21-00, гранта Наука-XXI

[1] Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринев С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Марганец-содержащие кальцийфосфатные материалы: синтез и свойства. Неорганические материалы, 2020, 56(7), 1–8 doi:10.31857/S0002337X20070052.

[2] Graziani V., Fosca M., Egorov A.A., Zobkov Y.V., Fedotov A.Y., Baranchikov A.E., Ortenzi M., Caminiti R., Komlev V.S., Rau J.V. Zinc-releasing calcium phosphate cements for bone substitute materials. Ceram. Int., 2016, 42, 17310-17316, doi:10.1016/j.ceramint.2016.08.027.

[3] Bettger W.J., O'Dell B.L. Physiological roles of zinc in the plasma membrane of mammalian cells. J. Nutr. Biochem., 1993, 4, 194-207, doi:10.1016/0955-2863(93)90052-x.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ И АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Прокопец А.Д.¹, Бажин П.М.¹, Чижиков А.П.¹, Константинов А.С.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
arina@ism.ac.ru

В промышленности широкое применение нашли новые слоистые композиционные материалы на основе Ti_xAl_y . Эти композиты отвечают многим требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления деталей газотурбинных двигателей (высокая рабочая температура, низкий удельный вес). Однако, их практическое применение серьезно ограничивается из-за их низкой вязкости разрушения, износа при высоких температурах выше 600 °С, низкой пластичности, что делает сплав Ti_xAl_y чрезвычайно восприимчивым к растрескиванию, к снижению усталостной долговечности и низкой стойкости к повреждениям. Поэтому проблемы по улучшению характеристик сплавов на основе Ti_xAl_y для практического применения в авиационной промышленности вызывают большой интерес [1].

Основными методами получения слоев для создания слоистых композитов являются: прессование или экструзия порошковой массы, прокатка заготовок в валках, литье суспензии на движущуюся ленту-подложку, сварка взрывом и др. [2]. В данной работе был изготовлен многослойный композит, упрочненный керамическими частицами диборида титана с применением нового энергоэффективного метода свободного СВС-сжатия. В методе свободного СВС-сжатия реализуется идея сочетания процессов горения и сдвигового высокотемпературного деформирования. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (10–50 МПа) без использования специальных пресс-форм. Благодаря методу свободного СВС-сжатия возможно изготовление композита в одну технологическую стадию за десятки секунд с заданным набором свойств [3].

Рис. 1 представляет общий вид структуры полученного слоистого композиционного материала, который состоит из 4 основных слоев, соответствующих различным фазовым и структурным составляющим. Первый слой (верхний слой) состоит из диборида титана TiB_2 , расположенного в титановой матрице. В нижерасположенном слое (второй слой) наблюдаются основная интерметаллидная фаза $TiAl$, упрочненная TiB_2 и TiN . Образование нитрида титана обусловлено проведением эксперимента на открытом воздухе и высокой химической активности избыточного титана в исходной шихте. Третий слой, прилежащий к границе с титановой подложкой, представляет собой материал, состоящий из интерметаллида $TiAl$ и включений диборида титана. Четвертый слой представляет собой титановую подложку.

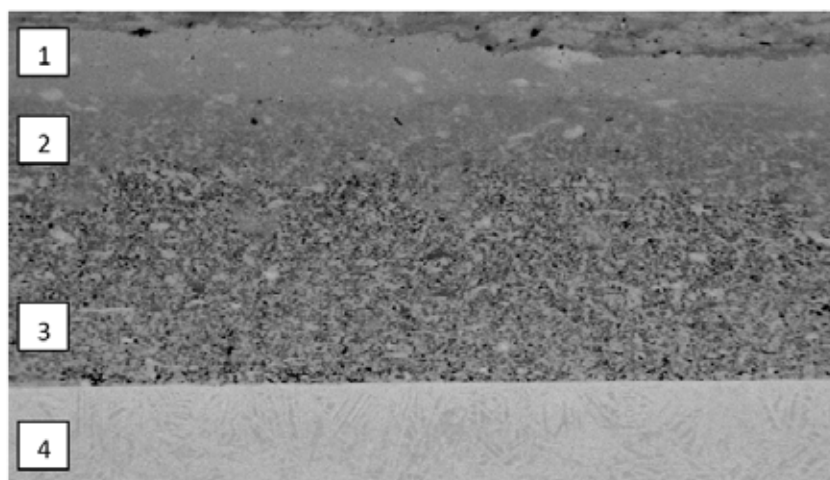


Рис.1 – СЭМ изображение слоистого композиционного материала

На основе проведённых работ была показана возможность образования слоистого керамического композита на основе борида титана и алюминида титана на титановом сплаве ВТ6 ($Ti6Al4V$). Показано образование слоистого композита за счёт особенностей протекания синтеза на основе реагентов, а также за счет процессов горения и сдвигового высокотемпературного деформирования, реализуемого в условиях свободного СВС-сжатия.

[1] *Xiping C., Hao D., Yuanyuan Z., Yao Y., Guohua F., Lujun H., Lin G., Zhenzhu Z., Junfeng C.* Fabrication, microstructure characterization and fracture behavior of a unique micro-laminated TiB-TiAl composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 775. P. 1057-1067.

[2] Ковтунов А.И. Слоистые композиционные материалы. – Т.: Изд-во ТГУ, 2017. С. 75.

[3] Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С., Столин П.А., Прокопец А.Д., Ковалев И.Д. Метод свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит из керамических материалов // *Новые огнеупоры*. 2019. №5. С. 100-103.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ, СТРУКТУРИРОВАННОГО С ПОМОЩЬЮ ФОКУСИРОВАННОГО ИОННОГО ПУЧКА

Росляков И.В.^{1,2}, Кушнир С.Е.¹, Саполетова Н.А.¹, Напольский К.С.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

ilya.roslyakov@gmail.com

Анодное окисление алюминия в растворах кислых электролитов приводит к росту на поверхности металла пористых оксидных плёнок, в структуре которых присутствуют параллельные, однородные по размеру каналы, равноудаленные друг от друга. В узком диапазоне условий анодирования наблюдается самопроизвольное перестроение системы пор от исходного состояния, определяемого стохастическим зарождением пор на поверхности металла, с формированием гексагонально упорядоченного массива каналов. При этом образующиеся в процессе самоорганизации пористые оксидные пленки состоят из микронных областей с гексагональной упаковкой каналов. Создание бездефектных пористых структур анодного оксида алюминия (АОА) с дальним порядком возможно путем анодирования алюминия с предварительно сформированными периодическими углублениями, выступающими в качестве зародышей пор.

В ходе настоящей работы проведено структурирование поверхности алюминия в виде гексагонального массива углублений с помощью фокусированного пучка ионов галлия и последующее анодное окисление с целью создания бездефектных пористых сред с различным периодом структуры.

В качестве исходного материала выступали Al фольги с крупно-кристаллической структурой (средний размер зерен ~ 0,6 мм) и шероховатостью поверхности в пределах 2 нм. Метод фокусированного ионного пучка (ФИП) реализован на базе двухлучевой станции NVision 40. Рабочее значение ускоряющего напряжения составляло 30 кВ, ток ионного пучка в диапазоне 80÷300 пА.

Для устранения негативного эффекта внедрения Ga в приповерхностный слой Al при структурировании методом ФИП предложена следующая методика анодного окисления алюминия: (1) формирование оксидного слоя барьерного типа; (2) травление с помощью ФИП гексагонального массива углублений в оксидном слое (рис. 1а); (3) повторное анодирование в аналогичных условиях; (4) селективное удаление оксидного слоя (рис. 1б); (5) анодирование структурированной Al фольги.

В результате получены малодефектные пористые пленки АОА с периодом структуры 104 нм, диаметром каналов ~ 30 нм и толщиной ~ 30 мкм (рис. 1в,г). Доля пор в гексагональном окружении составляет более 95%, мозаичность менее 4° на площади ~ 2000 мкм². Данный подход успешно адаптирован для получения крупнопериодичных пористых структур (периодом 475 нм, диаметром каналов ~ 250 нм). Отметим, что пористые пленки АОА с подобным периодом впервые получены с использованием в качестве основы массива зародышей, сформированного с помощью ФИП.

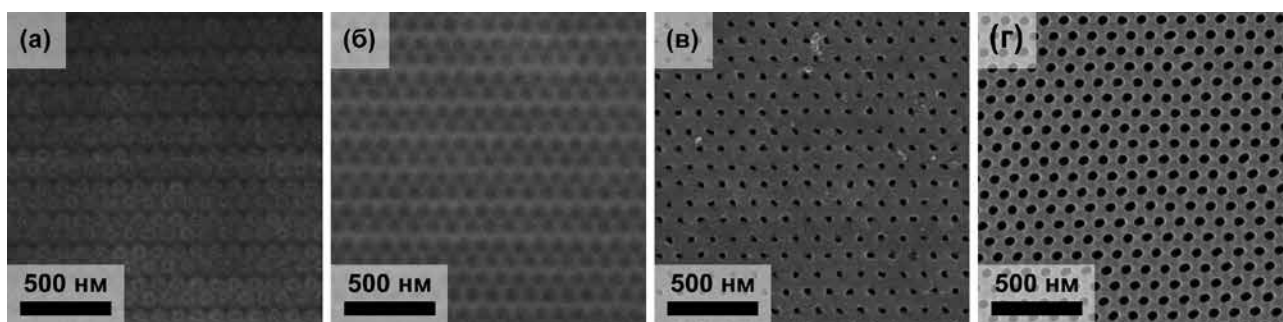


Рис. 1. Массив углублений с периодом ~ 100 нм, полученный в оксидном слое барьерного типа на поверхности Al фольги методом ФИП (а). Структурированная поверхность алюминия после повторного анодирования и селективного удаления оксидного слоя (б). АОА с периодом 104 нм и толщиной ~ 30 мкм с бездефектной пористой структурой, полученный путем анодирования структурированного алюминия: изображение верхней (в) и нижней (г) поверхности после удаления барьерного слоя.

Таким образом, ФИП является прямым одностадийным подходом к формированию массива углублений в поверхности алюминия и пригоден для получения малодефектных пористых структур с помощью последующего анодного окисления. Основным недостатком является загрязнение алюминия ионами галлия, что приводит к необходимости введения дополнительных стадий.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ

Сапрыкин Р.В.¹, Семёнов С.А.¹, Джардималиева Г.И.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
romaj47j@gmail.com

На основе макромолекулярных карбоксилатов металлов возможно получение перспективных и практических нанокompозитных материалов, обладающих рядом свойств: оптическими, сенсорными, электрическими, магнитными и др. Такие материалы могут являться катализаторами реакций основного органического синтеза, а также реагентами для улучшения ряда свойств полимеров [1]. Это послужило причиной большого интереса исследователей к такому классу соединений [2].

Молекулы высокоспиновых полиядерных комплексов металлов, включающие лиганды с карбоксилатной группой, обладают уникальными магнитными свойствами. Такие молекулы могут сами по себе представлять магниты [3]. Исследование и синтез карбоксилатов металлов, которые могут быть основой для материалов, обладающих одновременно магнитными и оптическими свойствами, в настоящее время вызывают большой интерес [4]. Такое сочетание позволит использовать эти соединения для создания молекулярных электронных устройств будущего [5].

Термолиз металлополимеров и их предшественников предоставляет практически неограниченные возможности для создания всевозможных типов нанокompозитов и является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в полимерную композицию до 90 мас.% коллоидных частиц металла [6].

Ранее были синтезированы некоторые карбоксилаты никеля: валерат [7], и каприлат никеля [8]. Целью настоящей работы был синтез карбоксилатов никеля масляной, валериановой, капроновой, энантовой и каприловой кислот, исследование их термических свойств, получение в результате контролируемого термолиза никельсодержащих нанокompозитов и исследование их характеристик.

Полученные карбоксилаты были исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и ДСК.

Синтез нанокompозитов никеля проводили в изотермических условиях при температуре $320 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 9 ч в атмосфере азота.

Композиты, полученные при термолизе, исследовали методами элементного анализа и ИК спектроскопии, а также ПЭМ, СЭМ и РФА. Магнитные свойства нанокompозитов измеряли при комнатной температуре посредством вибрационного магнитометра (VSM) M4500 EG&G PARC.

На основании полученных результатов был установлен ряд закономерностей, в том числе установлена зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра ферромагнитного ядра наночастиц полученных композитов, которая позволяет:

- рассчитать коэрцитивную силу образца, если известна объемная доля ферромагнитной фазы и средний диаметр частиц;
- определить объемную долю ферромагнитной фазы, если известна коэрцитивная сила образцов и средний диаметр частиц;
- определить средний диаметр частиц, если известна коэрцитивная сила образцов и доля ферромагнитной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00237).

[1] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.

[2]. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N. Macromolecular Metal Carboxylates and their Nanocomposites. - Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. - 305 p.

[3]. Ruiz-Perez C., Rodríguez-Martín Y., Hernandez-Molina M. et al. // Polyhedron. 2003. P. 2111.

[4]. Шилов Г.В., Ованесян Н.С., Санина Н.А. // Координационная химия. 2001. Т. 27. № 8. С. 605.

[5]. Кискин М.А., Еременко И.Л. // Усп. хим. 2006. Т. 75. №7. С. 627.

[6]. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокompозитов // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.

[7]. Кокшарова Т.В., Мандзий Т.В., Стоянова И.В., и др. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1714.

[8]. Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Тухтаев Р.К. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 4. С. 409.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОГИДРАТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO_2 ИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ CH_4 - CO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТГФ - Na-ЛС

Сергеева М.С., Шаблыкин Д.Н., Петухов А.Н., Воротынцев В.М.

Лаборатория мембранных и каталитических процессов НГТУ им. Р.Е. Алексеева

sergeeva.m.s@rambler.ru

Присутствие диоксида углерода (CO_2) в природном газе недопустимо, т.к. CO_2 снижает теплотворную способность, что приводит к образованию газогидратных пробок, следовательно, блокирует поток природного газа. Согласно ГОСТ 5542-2014, концентрация CO_2 в природном газе должна быть не более 2.50 мол.%. Конвенциональными процессами удаления CO_2 и других кислых газов являются абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение. Однако они обладают определенными недостатками. В случае абсорбции – высокие затраты на регенерацию абсорбента, высокое парциальное давление CO_2 в потоке, используемые растворители хорошо абсорбируют углеводороды. В случае адсорбции – малая емкость адсорбентов при высоких концентрациях CO_2 , сложность регенерации твердых адсорбентов и их утилизации. В случае мембранного газоразделения – мембрана может быть закупорена примесями газового потока, необходимость использования больших поверхностей мембраны, т.к. процессы молекулярного массопереноса весьма медленные. Все это не согласуется с основными принципами «зеленой» химии.

В последнее время перспективной технологией разделения трудно отделяемых компонентов природного газа является газогидратная кристаллизация, которая обладает рядом преимуществ: низкие затраты энергии, т.к. возможно проведение процесса при $T > 273.15 \text{ K}$; простота аппаратного оформления и легкая масштабируемость; возможность эффективного разделения трудно отделяемых компонентов природного газа из-за разницы в давлениях диссоциации; высокая емкость газов в газогидратной фазе и безопасность их транспортировки из-за клатратной структуры газовых гидратов; простота регенерации водного раствора; материалами являются вода, которая может быть восстановлена и промоторы, которые могут быть удалены на последующих стадиях. Таким образом, технология газогидратной кристаллизации является экологически безопасной.

Нами была исследована кинетика гидратообразования модельной газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%), которая содержит компоненты природного газа, с добавлением термодинамического промотора гидратообразования – тетрагидрофуран (ТГФ) (3.80 мас.%) и кинетического промотора гидратообразования – лаурилсульфат натрия (Na-ЛС) (0.30 мас.%). Эксперименты проводились в пилотном модуле газогидратной кристаллизации объемом 4.17 л. Два режима газогидратной кристаллизации были исследованы: направленная и при постоянном давлении в температурном диапазоне 272.15–283.15 K при движущей силе (разница между давлением растворения и равновесия), равной 1.00 и 2.00 МПа в течение 8 ч после начала процесса гидратообразования.

Установлено различное поведение молекул CH_4 и CO_2 в газогидратных полостях в зависимости от типа раствора (ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) / Na-ЛС (0.30 мас.%)). При использовании водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%), высокая движущая сила (2.00 МПа) привела к большему количеству газовых гидратов CH_4 и CO_2 . Это связано с тем, что при увеличении давления сжатие газов увеличивается, что приводит к увеличению газогидратного извлечения. Однако в случае ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) водного раствора при $T=283.15 \text{ K}$, данная зависимость отсутствует. Более высокая движущая сила привела к большему количеству газовых гидратов в течение первых 5.5 ч. Однако далее диффузия газовых молекул была затруднена при более высокой движущей силе.

В случае ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) водных растворов, суммарное газогидратное извлечение имеет линейную температурную зависимость, в отличие от Na-ЛС (0.30 мас.%) водных растворов (суммарное газогидратное извлечение увеличивается при уменьшении температуры). Причиной этого является то, что молекулы ТГФ занимают почти все большие полости. Следовательно, при использовании ТГФ (3.80 мас.%), заполнение малых газогидратных полостей изменяется незначительно с температурой.

Наибольшее газогидратное извлечение целевого компонента – CO_2 , равное 63.92% наблюдается в случае режима при постоянном давлении при $T=272.15 \text{ K}$ и движущей силе 2.00 МПа при использовании Na-ЛС (0.30 мас.%) водного раствора.

Давления диссоциации смесей CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) - ТГФ (3.80 мас.%) и CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) составляют 0.39 и 3.27 МПа, соответственно. Таким образом, добавление ТГФ (3.80 мас.%) позволяет снизить давление газовой смеси в 8.38 раз. Затраты на сжатие являются одними из самых больших для промышленного процесса. Поэтому стратегия снижения давления способствует экономичности процесса.

Таким образом, выбор водного раствора определяется целью газогидратного разделения (газогидратное извлечение / давление диссоциации газовых гидратов).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90080.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОЭКСТРУЗИОННОЙ ПЕЧАТИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР

Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹, Мокрушин А.С.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Фисенко Н.А.^{1,2}, Нагорнов И.А.^{1,2}, Бочарова В.А.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

n_simonenko@mail.ru

Сегодня развитие широкого спектра областей науки и техники (электроника, энергетика, хемосенсорика, оптика и др.) существенно зависит от развития технологий получения полупроводниковых покрытий различного химического состава. При этом эффективность процесса изготовления подобных материалов может быть повышена при совмещении современных синтетических подходов (в первую очередь жидкофазных методов) и аддитивных технологий, которые позволяют кардинально повысить воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик формируемых покрытий, а также обеспечить высокую адресность и скорость нанесения материалов на подложки различной природы. Так, при изготовлении тонко- и толстоплёночных оксидных наноструктур применяются такие печатные технологии, как трафаретная [1], перьевая плоттерная [2,3] и микроплоттерная печать [4,5]. При этом одним из перспективных и вариативных методов формирования неорганических покрытий является микроэкструзионная печать, которая сейчас чаще применяется при создании биологических объектов (в так называемом биопринтинге). Таким образом, в докладе будет рассказано о комплексном применении современных методов жидкофазного синтеза (программируемое совместное осаждение, гидротермальный и сольватермальный синтез, золь-гель технология и гликоль-цитратный синтез) и микроэкструзионной печати при получении новых функциональных наноматериалов планарного типа для различных областей применения (миниатюрных устройств альтернативной энергетики и газовой сенсорики, а также при изготовлении «умных» окон).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1023.2020.3 (в части формирования покрытий на основе Nb_2O_5) и Российского научного фонда (проект № 19-73-00354, в части печати планарных наноструктур в системе CeO_2 - Y_2O_3).

[1] Mokrushin A.S. Chemoresistive gas-sensing properties of highly dispersed Nb_2O_5 obtained by programmable precipitation // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 868. P. 159090.

[2] Simonenko T.L. Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 832. P. 154957.

[3] Mokrushin A.S. Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor // Talanta. 2021. V. 221. P. 121455.

[4] Simonenko T.L. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the CeO_2 - Y_2O_3 system // Journal of Colloid and Interface Science. 2021. V. 588. P. 209.

[5] Fedorov F.S. Microplotter-Printed On-Chip Combinatorial Library of Ink-Derived Multiple Metal Oxides as an “Electronic Olfaction” Unit // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 56135.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Бочарова В.А.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.^{1\}

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров, ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

egorova.offver@gmail.com

Поиск альтернативных экологически чистых источников энергии на сегодняшний день является актуальной задачей для большинства стран мира. Так, активно разрабатываемым типом соответствующих устройств генерации электроэнергии являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Применение в их составе среднетемпературных твёрдых электролитов даёт возможность существенного снижения рабочих температур по сравнению с традиционно используемым высокотемпературным стабилизированным диоксидом циркония. Кроме того, снижение рабочих температур становится возможным при планаризации функциональных слоёв мембранно-электродного блока топливного элемента, что также позволяет снизить полное внутреннее сопротивление рабочей ячейки, а также достичь высокой плотности мощности итогового устройства в целом [1]. В последнее время наблюдается активная тенденция к формированию компонентов различных устройств электроники и альтернативной энергетики с помощью печатных технологий [2,3], позволяющих существенно повысить воспроизводимость функциональных и микроструктурных параметров при одновременном увеличении скорости автоматизированного изготовления планарных наноструктур сложной геометрии. Известно также, что электрофизические характеристики ионных проводников существенно зависят от их микроструктуры, в частности оксиды с анизотропной формой частиц зачастую проявляют улучшенные функциональные характеристики. Одним из наиболее удобных и эффективных методов формирования подобных наноструктур с иерархической организацией составляющих их частиц является гидротермальный метод [4,5].

В данной работе изучена возможность формирования планарных твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ с помощью микроэкструзионной печати. Подробно исследован процесс формирования оксидных нанопорошков, подходящих по своим параметрам для использования в качестве дисперсной фазы в соответствующих функциональных чернилах, с помощью гидротермального метода; изучена зависимость микроструктуры полученных оксидных наночастиц и их кристаллической структуры от концентрации самария. По данным рентгенофазового анализа, полученные нанопорошки и покрытия являются однофазными с кубической кристаллической структурой типа флюорита. Результаты растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показали, что полученные покрытия являются однородными и не содержат дефектов в виде разрывов. Методами Кельвин-зондовой силовой и сканирующей емкостной микроскопии исследованы локальные электрофизические характеристики полученных оксидных покрытий (величина работы выхода электрона с поверхности покрытия, значения емкости, построены карты распределения поверхностного потенциала и емкостного контраста по поверхности). С помощью импедансной спектроскопии определена зависимость электрофизических характеристик напечатанных планарных твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ от содержания допанта и показана перспективность разработанной технологии для изготовления современных среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00354).

- [1] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. Microstructural, electrophysical and gas-sensing properties of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ thin films obtained by the sol-gel process // *Ceram. Int.* 2020. V.46. P. 121-131.
- [2] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 588. P. 209-220.
- [3] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. 154957.
- [4] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al. Synthesis of One-Dimensional Nanostructures of $\text{CeO}_2\text{-10%Y}_2\text{O}_3$ Oxide by Programmed Coprecipitation in the Presence of Polyvinyl Alcohol // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. No. 12. P. 1475-1481.
- [5] Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO_3 Nanostructures under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. No. 4. P. 459-465.

СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСИДЫ РЗЭ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ ФОТОАКТИВНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Теплоногова М.А.^{1,2}, Япрынцев А.Д.²

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

m.teplonogova@gmail.com

В настоящее время активно развивается область фотохимии, связанная с фотоактивируемыми молекулярными системами с различным откликом. Интересными вариантами откликов таких систем с практической точки зрения являются изменение структуры или генерация активных форм кислорода. Примером систем со структурным откликом могут служить соединения с ненасыщенными C=C или N=N связями, вокруг которых возможно вращение с образованием цис- и транс-стереоизомеров, например, молекулы коричной и фенилазобензойной кислот, изомеризация которых протекает под действием ультрафиолетового излучения (300–400 нм). Порфирины – пример систем, обладающих богатыми фотохимическими свойствами и способностью генерировать активный синглетный кислород O₂ (¹Δg). Дизайн терминальных групп порфиринов позволяет широко варьировать их свойства, делая их компонентами фотоактивных, каталитических или антиоксидантных материалов.

Для увеличения термо-, фото- и химической стабильности фотоактивных молекул их часто инкапсулируют в различные матрицы, в т.ч. слоистые гидроксиды. Недавно был открыт новый класс слоистых анионообменных материалов – слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ), интерес к которым связан с возможностью сочетать специфические свойства РЗЭ и интеркалируемых анионов.

Целью данного исследования стала разработка методик синтеза СГ РЗЭ (Y, Gd), содержащих молекулы порфиринов, циннамат- и фенилазобензоат-анионы, а также определение фотохимического отклика полученных материалов. Задачи проекта включали проведение взаимодействия слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов с циннамат-, фенилазобензоат-, сульфогенил- и карбоксифенилпорфирин-анионами при различной температуре; проведение гидролиза хлоридов и нитратов РЗЭ (Y, Gd) в присутствии циннамат-, фенилазобензоат- сульфогенил- и карбоксифенилпорфирин-анионов; воздействие на полученные продукты ультрафиолетовым (УФ) излучением в диапазоне 300–400 нм в течение различного времени; анализ состава, структуры и свойств полученных продуктов методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-, УФ-видимой и рамановской спектроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и люминесцентной спектроскопии.

Выявлены условия формирования новых соединений на основе СГ гадолиния, интеркалированного молекулами порфиринов. Анионообменные реакции с участием карбоксифенил порфиринов протекают при комнатной температуре, а для интеркаляции сульфогенил порфиринов в СГ гадолиния требуются гидротермальные условия.

Разработаны методы синтеза СГ иттрия, интеркалированного циннамат- и фенилазобензоат-анионами. Впервые получены слоистые гидроксиды иттрия, содержащие различные стереоизомеры циннамат-аниона. Показаны изменения в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного фоточувствительным транс-циннамат-анионом под действием УФ-излучения.

Впервые в слоистый гидроксид иттрия коинтеркалированы олеат- и фенилазобензоат-анионы. В продуктах интеркаляции слоистого гидроксида иттрия показано наличие олеат- и фенилбензоат-анионов в соотношениях, близких к заданным. Показана возможность обратимой и необратимой изомерии фенилазобензоат-аниона в составе слоистого гидроксонитрата иттрия в зависимости от его формы (порошок или коллоидный раствор).

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА.

Турьшев Е.С., Кубасов А.С., Копытин А.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

tyrishev@gmail.com

Ионометрический метод анализа для селективного определения лекарственных средств в различных средах представляет собой актуальную задачу. Применение новых электродактивных компонентов (ЭАК) позволяет расширить перечень препаратов, определяемых потенциометрически.

Обширный класс кластерных соединений бора обладает всеми необходимыми свойствами для использования в потенциометрии. Вариативность модификации сульфанил-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ [1,2] дает возможность получать производные с различными свойствами. Что, в конечном счете, допустило использование аниона $[B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ в качестве активного компонента для ионоселективных мембран [3].

Полученный ионный ассоциат клозо-декабората $[LidH][B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$ был использован в качестве мембраноактивного компонента потенциометрического сенсора для определения лидокаина. Мембраны на основе нового ЭАК обладают высокой селективностью по отношению к лидокаину гидрохлориду и низкий предел обнаружения ($pLdkH^+ = 7,46$ ($3,5 \cdot 10^{-8} M$)) с диапазоном линейного отклика $p[LidH^+] = 2 - 7$ при угловом наклоне электродной характеристики 54 ± 1 мВ.

Разработанные электроды могут быть рекомендованы для определения лидокаина в водных растворах в присутствии больших избытков катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-00251.

[1] A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorganica Chimica Acta*. 2018, V. 477, P. 277; 2.

[2] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu Matveev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Journal of Organometallic Chemistry*. 2017, V. 828, P. 106.

[3] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Kopytin, L.K. Shpigun, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorganica Chimica Acta*. 2021, V. 514, 119992

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СОЛНЦЕЗАЩИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Филиппова А.Д.^{1,2}, Румянцев А.А.², Баранчиков А.Е.²

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН*

²*Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН*
arifilippova@yandex.ru

Оксид вольфрама (VI) является перспективным функциональным материалом для использования в различных областях науки и промышленности. В настоящее время актуально применение нанокристаллического WO_3 в качестве фотокаталитического материала, компонента архитектуры электронных устройств различного назначения (за счет фотохромных и электрохромных свойств), в том числе газочувствительных сенсоров. Гидротермальный метод хорошо зарекомендовал себя для селективного получения оксидных соединений – порошкообразных материалов с заданным фазовым составом, морфологией частиц (размером, формой и, как следствие, удельной площадью поверхности), оптическими свойствами за счет варьирования различных условий синтеза. Перечисленные характеристики играют значительную роль в проявлении функциональных свойств получаемых материалов [1], поэтому направленный синтез оксида вольфрама (VI) является одной из важных задач материаловедения.

Целью работы является селективный синтез нанокристаллического оксида вольфрама различного фазового состава, основанного на гидротермальной обработке В-паравольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты в диапазоне pH 0.5-2.5, и изучение солнцезащитных характеристик полученных модификаций.

Гидротермальный синтез оксида вольфрама проводили с использованием следующих исходных соединений: В-паравольфрамата аммония и лимонной кислоты в мольном соотношении W^{6+} /лимонная кислота 1:1. Для получения порошков различного фазового состава был выбран ряд значений pH исходного раствора (0.5-2.5), который задавали с помощью разбавленной соляной кислоты. Гидротермальная обработка полученных смесей проводилась при 180°C и 220°C в течение суток. Фазовый состав полученных порошков определяли методом рентгенофазового анализа, морфологию частиц изучали с помощью растровой электронной микроскопии. Оценку размера кристаллитов проводили по формуле Шеррера. Оптоэлектронные характеристики полученного оксида вольфрама определяли с помощью спектроскопии диффузного отражения. Поверхностные характеристики порошков WO_3 исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Изучение солнцезащитных свойств было проведено методом определения *in vitro* величины защитного фактора от ультрафиолетового излучения спектра А в соответствии с международным стандартом ГОСТ ISO 24443-2016.

По данным рентгенофазового анализа, гидротермальная обработка исходных растворов при $\text{pH} \geq 2$ приводит к формированию однофазных порошков h- WO_3 (гексагональная модификация), при $\text{pH} \leq 1.5$ наблюдается образование m- WO_3 (моноклинная модификация). Диапазоны размеров кристаллитов для m- WO_3 и h- WO_3 составляют, соответственно, 65-85 нм и 20-50 нм. По данным РЭМ, для однофазных порошков m- WO_3 характерны частицы кубической формы, в случае h- WO_3 наблюдается образование частиц в виде стержней. Значения удельной площади поверхности согласуются с приведенными размерами частиц: для нанокристаллического h- WO_3 наибольшее значение $S_{\text{уд}}$ составляет 37.2 м²/г, для m- WO_3 – 6.9 м²/г.

Невысокая фотокаталитическая активность нанокристаллических порошков оксидов металлов (CeO_2 , WO_3) в реакциях разложения органических красителей может быть обусловлена протеканием рекомбинации носителей заряда (электронов e^- и дырок h^+), образованных при УФ-облучении каталитического материала, и, как следствие, снижением скорости фотодеструкции. В связи с этим отдельное внимание уделяется изучению УФ-защитных свойств оксида вольфрама (VI) с возможностью дальнейшего применения данного соединения в качестве фотопротекторного материала. Преимуществами для использования в составе солнцезащитных средств являются светло-желтая окраска порошка WO_3 и в случае отсутствия фотохромных свойств материала – низкая токсичность для человека. По международному стандарту ГОСТ ISO 24443-2016 для количественной оценки солнцезащитных свойств используют SPF (Sun Protection Factor). Установлено, что для полученного m- WO_3 значение SPF составляет 4.6, для h- WO_3 – 2.6, что сопоставимо с известными характеристиками ZnO и TiO_2 , используемых в солнцезащитной косметике [2].

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 18-73-1050).

[1] Zhang S., Li H., Yang Z. Controllable synthesis of WO_3 with different crystalline phases and its applications on methylene blue removal from aqueous solution// Journal of Alloys and Compounds. 2017. T. 722. С. 555-563.

[2] Singh P., Nanda A. Enhanced sun protection of nano-sized metal oxide particles over conventional metal oxide particles: An *in vitro* comparative study// International journal of cosmetic science. 2014. T. 36. № 3. С. 273-283.

ПОЛУЧЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Форысенкова А.А.¹, Павлова М.В.², Фадеева И.В.¹, Трофимчук Е.С.³,
Мурзаханов Ф. Ф.⁴ Давыдова Г.А.⁵

¹ИМЕТ РАН, Москва, Россия

²РТУ МИРЭА ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴КФУ, Казань, Россия

⁵ИТЭБ РАН, Москва Россия

aforysenkova@gmail.com

Разработка пленок для направленной регенерации костной ткани является актуальной задачей. Применяемые в настоящее время материалы на основе коллагена, синтетического или животного происхождения, характеризуются приемлемой биосовместимостью и биodeградацией [1]. Однако не исключены реакции воспаления, а также ускоренная резорбция, несоответствующая скорости восстановления костной ткани. Поэтому необходимо искать материал, лишенный этих недостатков. Перспективным материалом может стать поливинилпирролидон (ПВП). В настоящее время его применяют как связующее вещества во многих фармацевтических препаратах. Растворы ПВП-йод (повидон-йод) широко используют как антисептик в хирургии, комбустиологии, отоларингологии [2].

Целью настоящей работы является получение, изучение структуры и биологических свойств композитов на основе ПВП с фосфатами кальция (ФК).

ФК синтезировали *ex situ*, добавляли в раствор ПВП и альгината (АЛГ) (ПВП:АЛГ = 1:1, 1:2), перемешивали до однородного состояния. Из полученного геля формовали плёнку на полипропиленовой подложке. Сушили плёнки на воздухе до полного высыхания. Сшивание пленок осуществляли погружением высушенной пленки в 5% раствор хлорида бария на 15 мин с последующим высушиванием сшитой пленки.

Фазовый состав определяли методом РФА. Микроструктуру пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Набухаемость пленок изучали по изменению массы пленки при погружении ее в 0,5% раствор хлорида натрия.

Полученные порошки по фазовому составу соответствуют ФК.

Микроструктура смесевых пленок из ПВП и АЛГ неоднородна, содержит поры различного размера, от 10 до 100 мкм. При введении в пленку кристаллов ФК крупные поры в пленке исчезают, ее структура становится более плотной.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено, что имеется химическое взаимодействие между ПВП и ФК, однако полимер никак не влияет на кристаллическую структуру ФК.

С введением ФК в полимерную ПВП-АЛГ матрицу кривая набухаемости приобретает плато при значениях массы, равной массе пленки после выдерживания ее в растворе в течение первой минуты. Кривая набухаемости матрицы без ФК достигает плато при больших значениях массы пленки.

Сравнение механических характеристик плёнок, полученных без сшивания и частично сшитых хлоридом бария демонстрирует, что плёнки после сшивания характеризуются большей прочностью при растяжении.

Пленка из АЛГ менее хрупкая, чем смесевая пленка АЛГ-ПВП. Введение частиц ФК в матрицу АЛГ ее охрупчивает, но повышает модуль упругости и прочность. Введение частиц ФК в смесевую матрицу АЛГ и ПВП не влияет на механические параметры полимерного материала, но сшивка хлоридом бария приводит к резкому охрупчиванию композита, снижению его разрывных характеристик и некоторому росту модуля упругости.

In vitro показано, что пленки, содержащие АЛГ в пропорции к ПВП 2:1, без ФК (карбонатгидроксиапатит – КГА) демонстрируют низкую биосовместимость, недостаточную адгезию клеток и их жизнеспособность. Пленки с соотношением полимеров 1:1, содержащие КГА, показали наилучшую биосовместимость: присутствие частиц КГА улучшает адгезию клеток, а меньшее содержание АЛГ обеспечивает меньшую цитотоксичность.

ЭПР-исследования выполнены в рамках госзадания для КФУ № 0671-2020-0051.

[1] Fadeeva, I. V., Barinov, S. M., & Fomin, A. S. Polymer Materials Containing Calcium Phosphates for Medicine: Part I. Methylcellulose and Starch Containing Calcium Phosphates (Review)// Inorganic Materials: Applied Research. 2020. Vol. 11, Iss.1. P. 109–116.

[2] Papadopoulou, E. L., Valentini et. al. Antibacterial bioelastomers with sustained povidone-iodine release// Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 347. P. 19–26.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ, УПРОЧНЕННОЙ ДИБОРИДОМ ТИТАНА, В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.

*Лаборатория пластического деформирования материалов ИСМАН
chij@ism.ac.ru*

В современной металлургии, машиностроении и химической промышленности широко используются огнеупорные, тугоплавкие и химически стойкие материалы. Такие материалы применяются для футеровок высокотемпературных печей, изготовления высокотемпературных тиглей для плавки металлов, чехлов для термодар, высокотемпературных электроизоляторов и т.д. Одним из перспективных и широко используемых видов высокотемпературной керамики является керамика на основе алюмомагниевого шпинели. Алюмомагневый шпинель представляет собой смешанный оксид магния и алюминия с основной формулой $MgAl_2O_4$, однако встречаются также шпинели с другим соотношением катионов металлов [1]. Такая керамика обладает высокой температурой плавления (2135°C), достаточно высокой твердостью (13-16 ГПа), высокой химической стойкостью и сопротивлением термическому удару, а также перспективными оптическими свойствами [2-4].

Целью настоящей работы являлся синтез керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевого шпинели, упрочненного частицами диборида титана методом самораспространяющейся высокотемпературного синтеза, изучение характеристик горения синтезированных материалов, их микроструктуры и фазового состава. Для синтеза материалов в настоящей работе использовались исходные порошки оксида бора, алюминия, магния и титана. Показано, что при изменении соотношения магния и алюминия в составе исходной шихты, происходит изменение фазового состава продуктов синтеза. В результате синтеза были получены композиционные материалы на основе алюмомагниевого шпинели с различным содержанием катионов алюминия: $MgAl_3O_4$, $MgAl_2O_4$, $MgAlO_4$, $Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$. На рисунке 1 приведены микрофотографии частиц полученных порошков.

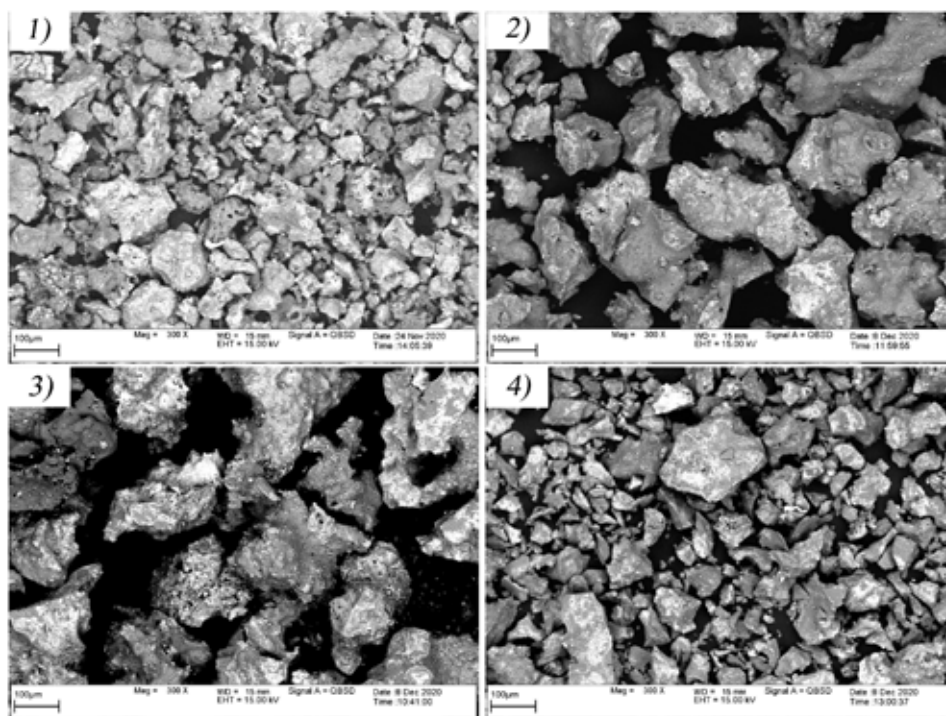


Рис. 1 - Общий вид морфологии полученных порошков.

Показано, что при увеличении температуры горения исследуемых составов происходит изменение морфологии частиц полученных порошков, которые имели композиционную структуру. Показано, что в результате СВС формируются кристаллиты алюмомагниевого шпинели размером около 50 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00235).

- [1] Shen J.C., Zeng H.Y., Gohi B.F.C.A., Chen C.R. Adsorption behaviour of Cr(VI) from ternary mesoporous Mg/Fe/Al oxide using glucose as a soft template // J. Nanosci. Nanotechnol. 2020. V. 20. P. 5555. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17875>.
- [2] Liu Q., Jing Y., Su S., Li X., Liu X., Feng Y., Chen X., Li J. Microstructure and properties of MgAl_2O_4 transparent ceramics fabricated by hot isostatic pressing // Opt. Mater. 2020. V. 104. 109938. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109938>.
- [3] Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. P. 63-112. <https://doi.org/10.1179/1743280412y.0000000001>.
- [4] Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence properties of spinels doped with manganese ions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1135. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРО/ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ДОПАНТОВ В ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Шелепин И.В.^{1,2}, Загайнов И.В.²

¹ *РХТУ им. Д.И. Менделеева,*

² *ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова*
ivan.shelepin@yandex.ru

В настоящее время большое внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. Данные катализаторы обладают повышенной каталитической активностью, стабильной структурой в широком диапазоне температур и высокой подвижностью кислорода. Для исследований в качестве катализатора был выбран диоксид церий из-за его легкой восстанавливаемости и высокой подвижности кислородных вакансий, связанной с его кубической кристаллической структурой типа флюорит. Для регулирования свойств CeO_2 , его допируют оксидами других металлов. Когда допанты со схожими или меньшими радиусами включаются в решетку диоксида церия, количество кислородных вакансий увеличивается, тем самым увеличивая каталитическую активность. Данные церийсодержащие твердые растворы являются перспективными катализаторами [1-3].

Получена серия катализаторов $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ ($\text{M} - \text{Bi, Ti, Sn}$) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C . Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими методами: РФА, Рамановская спектроскопия, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и т.д. По данным РФА синтезированные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритную структуру CeO_2 , а средний размер кристаллитов 7-8 нм (посчитанных по формуле Шеррера), что согласуется с ПЭМ: все образцы состояли из агрегатов частиц, размер индивидуальных почти сферических наночастиц составлял 4-10 нм. Была проведена каталитическая активность синтезированных образцов в модельной реакции окисления монооксида углерода. Катализатор $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ имеет самую низкую температуру окисления ($T_{100\%} = 140^\circ\text{C}$). Стоит отметить, что образцы с минимальным содержанием третьего допанта $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ ($\text{M} - \text{Bi, Ti, Sn}$) имеют температуру полного окисления ниже, чем у образцов с большим содержанием. Это, по-видимому, связано с большей гомогенностью твердого раствора и увлечением количества кислородных вакансий. Оксиды переходных металлов имеют многовалентные степени окисления, которые позволяют материалу легко отдавать решеточный кислород для реакции с адсорбированными молекулами, причем каталитическая поверхность впоследствии повторно окисляется кислородом газовой фазы.

[1] Trovarelli A., Fornasiero P. Catalysis by Ceria and Related Materials, 2nd ed., World Scientific Publishing Company, Singapore, 2013.

[2] I.V. Zagaynov, A.V. Naumkin, Yu.V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, Appl. Cat. B 236 (2018) 171-175.

[3] I.V. Zagaynov et al. Ceria-based solid solutions for environmental application, IOP conf. ser., Mater. Sci. Eng. 848 (2020) 012098.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{90}Sr , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Шичалин О.О.^{1,2}, Белов А.А.^{1,2}, Буравлев И.Ю.^{1,2}, Азон С.А.², Папынов Е.К.^{1,2}

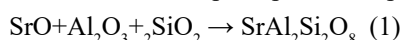
¹Институт химии, ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

oleg_shich@mail.ru

В работе впервые реализован способ реакционного-искрового плазменного спекания (spark plasma sintering-reactive synthesis) минералоподобной $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ керамики со структурой полевого шпата, путем инициирования “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов SrO , Al_2O_3 и SiO_2 при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. По данным РФА, РЭМ, ЭДС и динамики консолидации установлено, что требуемая температура Р-ИПС для достижения полного “*in situ*” взаимодействия с образованием монофазного состава $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ керамики составляет в пределах 1100-1200 °С. Определено, что образцы обладают высокими значениями относительной плотности (98.6-99.2 %), прочности при сжатии (24.4-145.3 МПа), микротвердости (90-210 HV). Наиболее высокие значения физико-механических характеристик имеют образцы керамики монофазного $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ состава, которые также характеризуются наименьшей скоростью выщелачивания стронция 10^{-4} г/см²·сутки. Выявлено возрастание дисперсии в значениях величин микротвердости образцов, что свидетельствует о росте структурной неоднородности монофазного $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ по мере увеличения температуры Р-ИПС ввиду анизотропии свойств образцов.

Получение образцов керамических матриц на основе Sr-анортита реализовано за счет реакционного “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов, инициированного искровым плазменным разогревом, по реакции:



По данным гранулометрического анализа состав реакционной смеси оксидов, полученной механическим перемешиванием, включал широкую фракцию частиц размером 0.5-100 мкм (рис. 1а). Основная фракция представлена крупными частицами размером в диапазоне 50-100 мкм, что также подтверждено РЭМ. Часть крупных частиц представляет собой агломераты из более мелких фракций частиц размером 5-50 мкм (рис. 1с) и менее 1 мкм. Структура формируемых керамических образцов по данным РЭМ видоизменяется с повышением температуры реакционного спекания

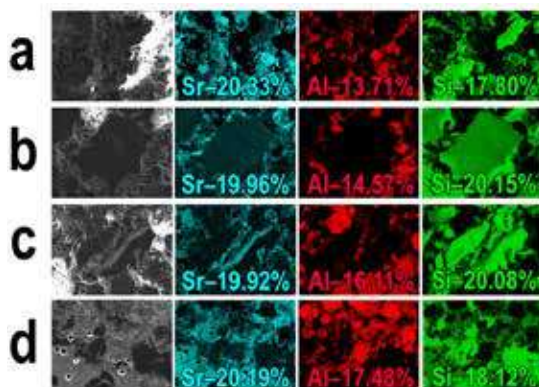


Рис. 1. Карты распределения элементов (ЭДС анализ) по исследуемой области поверхности сколов керамических образцов $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, полученных Р-ИПС при различных температурах: (а)- 900; (б)- 1000, (с)- 1100, (д)- 1200.

Результаты ЭДС анализа подтверждают полифазный состав низкотемпературных образцов, что указывает на неполное реакционное взаимодействие оксидов. На картах распределения элементов по поверхности образцов, полученных Р-ИПС при 900-1100 °С, отчетливо видно негетогенное распределение стронция (рис. 1 а-с). Напротив, в высокотемпературных образцах данные элементы равномерно распределены по поверхности, за исключением областей дефектов, что подтверждает на отсутствие примесных фаз исходных оксидов после формирования $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (рис. 1 д). Количественное содержание стронция в объеме матриц составляет в пределах 19.92-20.36 масс. % (разброс данных обусловлен ошибкой ЭДС-анализа, зависящей от характера пробоподготовки поверхности образца).

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90078 «Аспиранты»).

КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Юрова П.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН
polina31415@mail.ru

Наночастицы оксида церия зарекомендовали себя в качестве эффективного модифицирующего агента (допанта) ионообменных мембран [1]. Ранее в ходе нашей работы была показана эффективность модификации поверхности оксида церия с помощью сульфо и фосфо групп [2]. Кроме того, широкое внимание привлекает модификация мембран с помощью оксидов, поверхностно модифицированных с помощью протонодонорных или протоноакцепторных групп, поскольку подобная модификация приводит к улучшению транспортных свойств ионообменных мембран [3-5]. В связи с этим, нами была предположена эффективность изученного ранее оксида церия в качестве допанта катионообменных мембран. Целью работы было получение композитных материалов на основе мембраны МФ-4СК и оксида церия, поверхностно модифицированной сульфо и фосфокислотными группами.

В ходе работы методом *in situ* были получены образцы, содержащие оксид церия с функционализированной поверхностью. В качестве прекурсоров были использованы соединения четырёх- и трёхвалентного церия (церий-аммоний нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ – Ce IV и нитрата аммония $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ — Ce III соответственно). Осаждение оксида церия достигалось вымачиванием пропитанной прекурсором мембраны в растворе аммиака, после чего мембрану повторно кондиционировали. Модификацию поверхности оксида проводили обработкой мембран, содержащих оксид церия, растворами серной или фосфорной кислот различных концентраций.

Образцы были изучены рядом физикохимических методов исследования, были определены оптимальные условия кондиционирования мембран, их протонная проводимость, газопроницаемость, диффузионные параметры.

Модификация мембраны МФ-4СК приводит к снижению коэффициента проницаемости водорода и диффузионной проницаемости в кислой среде при незначительном изменении коэффициентов взаимной диффузии, но при этом также снижается и проводимость образцов при 100% влажности. Предположительно, данный эффект связан со сравнительно высоким содержанием допанта в мембране (около 5-6%), мы продолжаем искать способы снижения содержания допанта и наиболее оптимальные методы модификации мембран.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90027

[1] Кузнецова Е. В., Сафронова Е. Ю., Иванов В. К., Юрков Г. Ю., Ярославцев А. Б. // Мембр. и мембр. Тех., 2011, Т. 1, №4, с. 276

[2] Polina A. Yurova, Natalia Yu. Tabachkova, Irina A. Stenina, Andrey B. Yaroslavtsev // Journal of Nanoparticle Research, 2020, V. 22, Article number: 318

[3] Михеев А. Г., Сафронова Е. Ю., Ярославцев А. Б. // Мембр. и мембр. Тех., 2013, Т. 3, № 2, с. 93

[4] Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Титова Т. С., Бобрешова О.В., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. // Журнал общей химии, 2016, Т. 86, Вып. 6, с. 1035

[5] П. А. Юрова, У. С. Аладышева, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Электрохимия, 2019, Т. 55, № 12, с. 1569



СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
И СВОЙСТВА»

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



О ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Атмаджиди А.С., Гончаров К.В.

Лаборатория проблем переработки комплексных руд им. И.П. Бардина ИМЕТ РАН

aatmadzhidi@imet.ac.ru

Титаномагнетит - минерал сложного состава, представляющий собой раствор шпинели ($MgO \times Al_2O_3$) и ульвошпинели ($2FeO \times TiO_2$) в магнетитовой матрице. В результате распада твердого раствора образуются ильменит и шпинель, расположенные в магнетитовой матрице [1].

На сегодняшний день переработка титаномагнетитовых концентратов осуществляется по двух способам: доменному (Россия, Китай) и с применением электроплавки (ЮАР). Доменный способ применим только для низкотитанистых титаномагнетитов. В случае использования титаномагнетитовых концентратов с содержанием диоксида титана более 4% применим способ электроплавки с предварительным восстановлением. Обе технологии направлены на извлечение двух компонентов железа и ванадия, в то время как титан не извлекается [2]. В связи с этим разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа в гранулированном виде, пентаоксида ванадия и титана является актуальной. Россия занимает второе место после Китая по запасам титаномагнетитов. Одним из крупных титаномагнетитовых месторождений является месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском полуострове [3]. На рисунке 1 представлена структура титаномагнетитового концентрата с месторождения Гремяха-Вырмес. При обогащении руд Юго-Восточного участка данного месторождения получают два концентрата – титаномагнетитовый и ильменитовый. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. При этом получающийся титаномагнетитовый концентрат является черновым и требует дополнительной переработки.

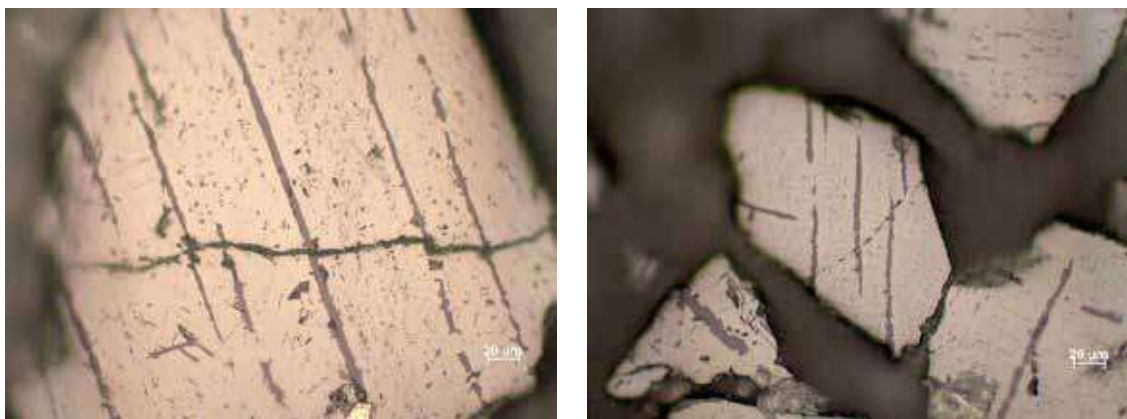


Рис. 1. Микрофотография титаномагнетитового концентрата с месторождения Гремяха-Вырмес

Черновой титаномагнетитовый концентрат восстанавливают при температуре 1450-1500 °С в печи Таммана в присутствии восстановителя (12-14 %) с добавкой $CaCO_3$ (3 %) для получения титансодержащего шлака и гранулированного ванадийсодержащего металла. Металлический продукт является низкокремистым (0,010-0,112% Si) и высокоуглеродистым (1,59-2,11 % C). Также в нем было обнаружено незначительное количество титана, марганца и никеля. Полученный титансодержащий шлак (30-35 % TiO_2) измельчают и перерабатывают гидрометаллургическим способом. Шлак разлагают в серной кислоте при температуре 180-200 °С, фильтруют и получают раствор, содержащий TiO_2 , который предлагается перерабатывать по известной технологии [4]. При введении хлорида калия в раствор сульфата титаната, насыщенный газообразным хлористым водородом при температуре 0 °С, из раствора выпадают желтые кристаллы комплексной соли K_2TiCl_6 . Выпавшие в осадок кристаллы гексахлортитаната калия стабильны и растворяются в воде без гидролиза. Промытые водой кристаллы при нагревании до 300-500 °С разлагаются на газообразный тетрахлорид титана и твердый хлорид калия. Полученный таким образом тетрахлорид титана пригоден для производства как металлического титана, так и пигментной двуокиси титана.

[1] Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство. — Москва.: Наука, 2010

[2] Резниченко В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология — М.: Наука, 1986.

[3] Быховский Л.З., Пахомов Ф.П., Турлова М.А. Комплексные руды титаномагнетитовых месторождений России – крупная минерально-сырьевая база черной металлургии// Разведка и охрана недр. № 6. 2007. с.20-23

[4] Хазин Л.Г. Двуокись титана. Изд. 2-е, пер. и доп. Изд-во «Химия», 1970, стр. 176.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЭРБИЕМ, ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Белова О.В.^{1,2}, Веселова В.О.¹

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Образовательная программа «Химия», факультет химии НИУ ВШЭ

Благодаря высокой химической и оптической стабильности, высокому показателю преломления и способности образовывать широкие твердые растворы с оксидами РЗЭ ZrO_2 является подходящей матрицей для создания люминесцентных материалов. Особый интерес представляют наноразмерные материалы на его основе, поскольку их оптические и люминесцентные свойства сильно зависят от размерного фактора [1]. $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ является одним из наименее изученных. В настоящий момент $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ с размером частиц менее 30 нм не был получен. Целью настоящей работы являлась разработка методики синтеза нанокристаллического твердого раствора $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=0.015-0.25$) в гидротермальных условиях

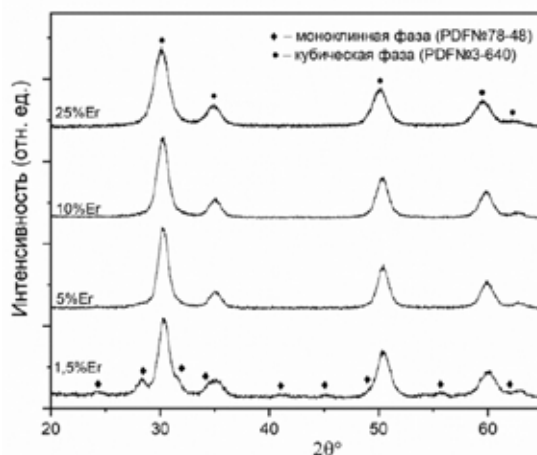


Рис.1. Дифрактограммы образцов с различным содержанием эрбия, полученные при гидротермальной обработке при температуре 200°C в течение 24 ч.

Выявлена зависимость фазового состава продукта от различных параметров синтеза и подобраны оптимальные условия для получения однофазных образцов $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$. Показано, что для концентрации Er_2O_3 1.5 мол.% за время синтеза 24 ч. при 110°C образуется смесь аморфной и моноклинной фаз. Повышение температуры синтеза до 200°C приводит к образованию полностью закристаллизованного образца, представляющего собой смесь кубической и моноклинной фаз. Увеличение концентрации эрбия приводит к увеличению доли кубической фазы. При концентрации эрбия ≥ 7.5 мол.% примесь моноклинной фазы отсутствует (Рис.1). Размер частиц, синтезированных в этих условиях, мало зависит от концентрации эрбия и составляет 6-9 нм.

Для исследования влияния размерного фактора на люминесцентные свойства был проведен ряд опытов для разращивания частиц $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$. Увеличение времени гидротермальной обработки до 7 суток ($T=200^\circ\text{C}$) привело к росту кристаллических зерен до 20 нм. При этом форма частиц не изменилась. Увеличение же концентраций ZrOCl_2 и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ в пять раз при проведении гидротермального синтеза не дало видимых отличий от образцов со стандартными концентрациями. Изотермический отжиг уже синтезированных наночастиц при 900°C в течение 6 ч. позволил увеличить их размер в два раза до 14-16 нм.

Таким образом, разработана методика синтеза неагрегированных нанокристаллических частиц твердых растворов $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Er}_2\text{O}_3$ и синтезированы образцы в широкой области x ($x=0.015-0.25$), пригодные для изучения спектрально-люминесцентных свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований.
Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОЦИКЛАМИ

Бешкарева Т.С.^{1,2}, Козлова Т.О.²

¹Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

*²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
tanabeshkareva@yandex.ru*

В современной медицине в качестве контрастных агентов применяются хелатные комплексы гадолиния, обладающие при этом потенциальной токсичностью. Поэтому актуальной задачей является разработка нетоксичных соединений, востребованных в этой области. Оксид гадолиния менее токсичен и обладает большим значением продольной релаксации, чем его хелатные комплексы. В последнее время перспективным направлением в биомедицине является создание твердых растворов на основе нанокристаллического CeO_2 , содержащих гадолиний. Встроенный в структуру диоксида церия гадолиний проявляет минимальные токсичные свойства. Такие соединения привлекательны тем, что они пригодны не только для диагностики, но и для терапии, ввиду особых свойств нанокристаллического диоксида церия, в первую очередь, антиоксидантной активности. Для биомедицинских применений удобнее работать с агрегативно-устойчивыми золями, а не порошками. Наиболее часто в методах синтеза золей CeO_2 и твердых растворов на его основе используют органические стабилизаторы, например, лимонную кислоту. Перспективными стабилизаторами для биомедицинских применений могут служить тетрапиррольные соединения, в частности, фталоцианины, используемые в качестве платформ для доставки лекарственных средств, в том числе магниточувствительных соединений.

Целью данной работы стала разработка способа получения агрегативно-устойчивых золей диоксида церия, допированного гадолинием, стабилизированного фталоцианинами. Были поставлены следующие задачи: 1) освоение методов получения золей диоксида церия, стабилизированных стандартными стабилизаторами (цитрат натрия и лимонная кислота); 2) получение золей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$; 3) разработка метода стабилизации полученных золей фталоцианинами; 4) анализ структуры и свойств продуктов методами рентгенофазового анализа, динамического рассеяния света, электронной спектроскопии поглощения и активированной хемилюминесценции. В качестве основных методов синтеза использовали метод термгидролиза (95°C , 24 ч), осаждения водным раствором аммиака и метод гидротермальной обработки (190°C , 6-24 ч). В качестве исходных солей использовали $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Молярное содержание гадолиния в исходных растворах составляло от 0 до 20%.

Методом активированной хемилюминесценции было показано, что золи CeO_2 с содержанием гадолиния 0 и 20%, полученные методом осаждения, обладают антиоксидантной активностью. У золей с большим содержанием гадолиния антиоксидантные свойства выражены слабее, что может объясняться снижением концентрации диоксида церия в растворе. Для оценки возможности и степени сорбции фталоцианина цинка (модельный стабилизатор) на поверхности наночастиц CeO_2 проводили синтез с использованием метода осаждения. Анализ маточного раствора методом электронной спектроскопии поглощения спустя сутки после смешения нитрата церия(III) со стабилизатором в среде аммиака позволил оценить степень сорбции фталоцианина цинка в ~97%. Было выявлено, что агрегативная устойчивость золей CeO_2 , полученных гидротермальным методом, определяется молярным соотношением диоксида церия и фталоцианина цинка: с увеличением концентрации стабилизатора золь более длительное время остается стабильным.

В результате работы были освоены методы получения золей нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов на его основе. На основе результатов комплекса методов физико-химического анализа для дальнейшего получения золей с использованием фталоцианинов был выбран метод гидротермальной обработки. Эксперименты по анализу антиоксидантной активности золей твердых растворов на основе CeO_2 показали перспективность данного направления и необходимость проведения дальнейших исследований в этой области.

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ НА СОВМЕЩЕННОМ ТОПЛИВЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Брюхов Р.Р.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
b2roman@yandex.ru*

Ферриты широко применяются в производстве электротехнических устройств. Учитывая большой объем выпускаемой продукции, весьма важным становится вопрос оптимизации производства в том числе и ферритных порошков. Существует несколько способов производства магнитных материалов, но все они подразумевают большие энерго- и трудозатраты. Технология, описанная в данной работе, позволяет получать не уступающие по качеству ферриты с меньшими тратами энергии и за более короткое время.

Таблица 1 – Весовой состав, % масс.

Fe_2O_3	ZnO	Li_2CO_3	Bi_2O_3	MnCO_3
87,39	6,13	7,29	0,15	1,8

Таблица 2 – Навески солей на 10 г продукта, г

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Li_2CO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	MnCO_3
44,6	2,3	0,73	0,025	0,18

Таблица 1 отражает весовой состав готового ферритного материала. Математически обработав эти данные, можно получить навески солей, которые представлены в таблице 2. К раствору солей добавляются глицин и карбамид, каждый в количестве 10 г на каждые 10 г приготавливаемого феррита. К полученной смеси добавляется 25% водный раствор аммиака в количестве 10 мл на 10 г феррита. Добавление аммиака необходимо для увеличения pH раствора, при котором лучше проходит реакция комплексообразования глицина и карбамида с ионами металлов. Полученная смесь подвергается нагреву до самовоспламенения. По завершении процесса горения в реакционной емкости останется готовый ферритный порошок, магнитные свойства которого можно дополнительно улучшить термообработкой.

Использование в качестве топлива смеси веществ позволяет извлечь энергетическую выгоду. Топливная смесь, состоящая полностью из глицина, воспламеняется при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ и горит при $\sim 300^\circ\text{C}$, смесь, состоящая полностью из карбамида воспламеняется при температуре $\sim 210^\circ\text{C}$ и горит при $\sim 500^\circ\text{C}$. Комплексы глицина самовоспламеняются и горят при меньших температурах чем комплексы карбамида. Таким образом их смесь будет иметь более высокую температуру горения при меньшей температуре воспламенения, что позволяет более полно провести синтез, затратив меньше энергии на нагрев.

Количества добавляемых глицина и карбамида подобраны эмпирически. Однако, эти величины подлежат расчету. Разработка методики этого расчета является основным направлением данного исследования.

Добавление водного раствора аммиака к солям азотной кислоты ведет к образованию побочного продукта нитрата аммония. В малых концентрациях это вещество приводит к более раннему воспламенению смеси при температуре $\sim 140^\circ\text{C}$, однако в больших концентрациях оно может привести к взрыву в ходе синтеза. Поэтому количество добавляемого аммиака должно быть уменьшено в зависимости от количества приготавливаемого феррита.

Полученные образцы были подвержены нагреву до 800°C в течение 2-х часов. Готовый порошок обладает ярко выраженными магнитными свойствами. Результат РФА приведен ниже.

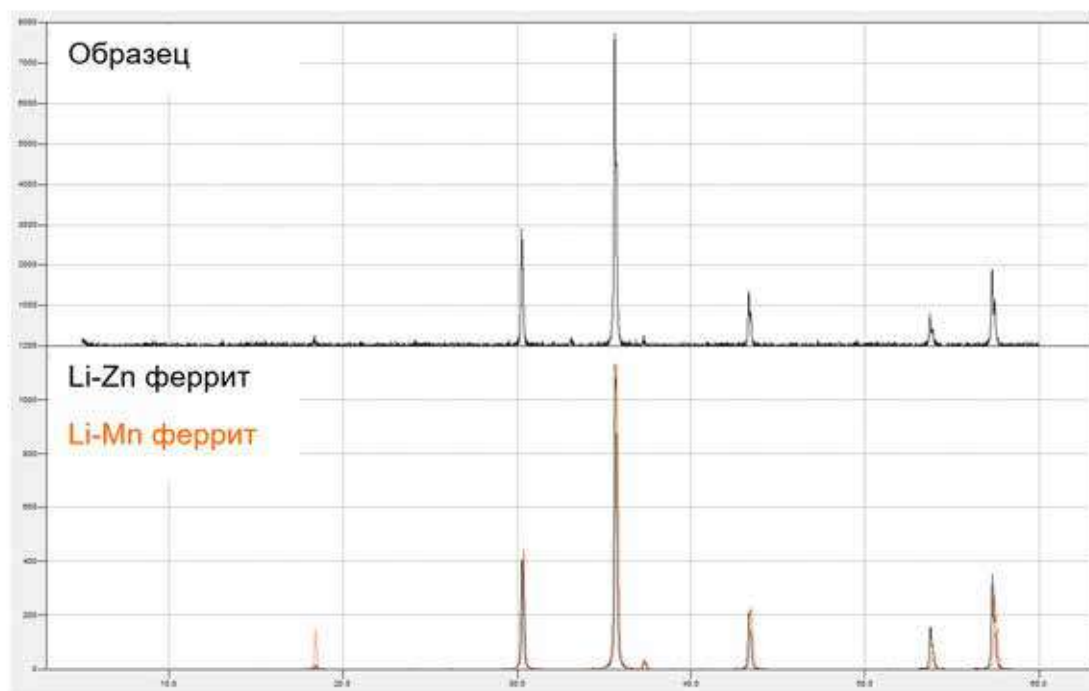


Рис. 1. Результат РФА полученного образца

В результате был получен материал, соответствующий заданному составу и обладающий необходимыми свойствами, при этом было затрачено меньше энергии, чем при использовании промышленной технологии. Таким образом данный метод является перспективным аналогом современному технологическому процессу производства ферритов.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ $ZrO_2 - Al_2O_3$ ДЛЯ СОРБЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Вахрушев Н.Е.^{1,2}, Кутузова В.Е.¹, Купреенко С.Ю.²

¹Институт металлургии и материаловедения РАН им. А.А.Байкова

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
vakhrushev@yandex.ru

С развитием промышленности и быстрым потреблением природных ресурсов выбросы тяжелых металлов в результате горнодобывающей, гальванической, металлургической и производственной деятельности значительно увеличились за последние десятилетия и серьезно повлияли на окружающую среду [1]. Выбросы тяжёлых металлов мешают нормальному функционированию экосистемы, т.к. связываются с жизненно важными клеточными компонентами живых существ. [2]. Данный вид поллютантов не поддаётся биологическому разложению, поэтому очистка загрязненной воды является сложной задачей. Одним из перспективных методов для очистки сточных вод является адсорбция. Наиболее популярными сорбентами являются углеродные материалы. [3] Проблема утилизации отработанных углеродных материалов приводит к поиску новых сорбентов, таких как высокодисперсные ксерогели амфотерных оксидов, которые позволяют достичь высокую скорость адсорбции и селективно удалять ионы за счёт донорно-акцепторных свойств поверхности и малого размера частиц. В последнее время наиболее изучаемыми сорбентами становятся материалы на основе оксида циркония и алюминия, поскольку они являются экологически чистыми материалами. [4]

Цель работы - получить высокодисперсные аморфизированные порошки на основе системы оксида циркония, модифицированного РЗЭ, и алюминия изменяя условия синтеза.

В работе были синтезированы сложные гидрогели обратным золь-гель методом при различном стехиометрическом соотношении компонентов, при варьировании температур осаждения от 10°C до 60°C, с просушиванием при 180°C. В качестве прекурсоров порошков использовались оксихлорид циркония, нитрат алюминия, нитрат иттербия. Осадитель содержал водный раствор аммиака с добавкой неионогенного полимера – поливинилпирролидона. Мольное соотношение оксидов составляло 65Zr(3Yb)-35Al.

Методом ТГ-ДСК выявили, что кристаллизация оксида циркония начинается при 921°C, а резкая потеря массы прекращается при 500 °C.

Методом ИК спектроскопии было выявлено, что сорбенты, содержащие 65%Zr преимущественно образуют связи Al-O-Zr, с понижением температуры синтеза пропадали деформационные колебания AlOOH, а также связи Yb-O, что может характеризовать образование единого твердого раствора. Такая же зависимость имеет место и для адсорбированных на поверхности ионов аммония. Гидроксильный покров в области 3600-4000 см⁻¹ для образца уменьшается по зависимости 10°C- 60°C - 25°C. Наиболее интенсивные пики – 3853 (М-ОН), 3743 (М-О-М) см⁻¹, что подтверждает наличие Zr-O-Al цепи.

Методом низкотемпературной адсорбции азота выявлено, что понижение температуры осаждения увеличивает удельную поверхность на 58%.

Таблица 1. Результаты анализа методом БЭТ

	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, нм$
65%Zr (10°C)	427	0,33	3,1
65%Zr (25°C)	272	0,22	3,3
65%Zr (60°C)	2,3	0,09	8,8

Высокая дисперсность и высокое содержание ОН-групп повышает адсорбционную способность ксерогелей, в связи с чем наиболее перспективным сорбентом предполагается порошковая система, полученная осаждением компонентов при температуре 10°C.

[1] Joseph, L., Jun, B.-M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials – Chemosphere, 2019

[2] Будников, Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем Соросовский образовательный журнал, 1998, №5, С.23-29.

[3] Barczak, M., Michalak-Zwierz, K., Gdula, K., Tysczuk-Rotko, K., Dobrowolski, R., & Dąbrowski, A. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions - Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 211, 162–173.

[4] Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Кутузова В.Е., Подзорова Л.И. Алюмо-циркониевые ксерогели с иттербием и полимерами как сорбенты ионов меди, никеля и кобальта - АНО ЦНТР, 2020 г., 1034 с.

ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИЛИМИДНЫХ ГРУПП АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Воропаева Д.¹, Голубенко Д.^{1,2}, Манин А.^{1,2}

¹Институт Общей и Неорганической Химии РАН им. Н.С. Курнакова

(Лаборатория ионики функциональных материалов)

²Национальный Исследовательский Университет «Высшая Школа Экономики»

Voropaeva@igic.ras.ru

Изучение новых материалов для ЛИА, а также альтернативным им НИА является одной из наиболее важных задач в настоящее время. Отказ от широко используемых жидких и переход к альтернативным видам электролитов может обеспечить большую безопасность, лучшую стабильность, а также более удобную геометрию аккумуляторов. Одним из наиболее перспективных видов электролитов являются полимерные электролиты, содержащие функциональные катионогенные группы с порами, заполненными низкомолекулярными апротонными пластификаторами. Для создания таких электролитов были исследованы мембраны на основе полимера *SEBS* (сополимер полиэтилена, полибутилена и полистирола), содержащие функциональные сульфо- SO_3^- (мембраны далее обозначены *SSEBS*), а также сульфоилимидные $[-\text{SO}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{X}]$ (где $\text{X}=\text{Ph}$ и $p\text{-CH}_3\text{Ph}$) группы (мембраны далее обозначены *SSEBS-X*).

Для получения пленки полимер *SEBS* был растворен в циклогексане при температуре $+50^\circ\text{C}$ из расчета 18 масс.%. Полученный раствор был помещен на тефлоновую подложку и выдерживался при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученная пленка подверглась термической обработке при 70°C в течение 1 ч. В результате была получена пленка полимера *SEBS* толщиной ~ 50 мкм.

Первая общая стадия - сульфирование *SEBS* хлорсульфоновой кислотой с образованием $\text{R}-\text{SO}_2\text{Cl}$ групп. Для получения мембраны с обычной сульфо-группой (*SSEBS*) $\text{R}-\text{SO}_2\text{Cl}$ группы подвергали гидролизу. Для получения мембран с сульфоилимидной группой (*SSEBS-X*) $\text{R}-\text{SO}_2\text{Cl}$ группы сначала были переведены в сульфонамидные $\text{R}-\text{SO}_2\text{NH}_2$ обработкой водным раствором аммиака, а затем $\text{R}-\text{SO}_2\text{NH}_2$ трансформировали в сульфоилимидные по реакции Гинзберга обработкой соответствующими сульфонилахлоридами в присутствии триэтиламина. Для контроля протекания реакции и аттестации конечных продуктов были сняты ИК спектры полученных образцов. Ионнообменная емкость была определена методом прямого кислотно-основного титрования раствора NaCl , в котором выдерживались мембраны в протонной форме.

Для заполнения пор мембран *SSEBS* и *SSEBS-X* в Li^+ и Na^+ формах безводными органическими растворителями полученные образцы переносили в сухой аргонный бокс и помещали в индивидуальные растворители: пропиленкарбонат (ПК), диметилацетамид (ДМА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА); а также двойные смеси, содержащие равный объем компонентов: этиленкарбонат (ЭК)-ПК, ЭК-ДМА, ЭК-ДМСО, ЭК-ДМФА, ПК-ДМА, ПК-ДМСО, ПК-ДМФА, ДМА-ДМСО, ДМА-ДМФА, ДМСО-ДМФА. Мембраны выдерживались в данных растворителях над активированными молекулярными ситами в течение 1 суток.

Согласно данным ИК спектроскопии полимерных электролитов в случае двойной смеси карбонатов ЭК-ПК содержание индивидуальных компонентов в мембране не отличается от исходного состава растворителя для всех исследуемых мембран. В случае сольватации смесями, содержащими карбонат (ЭК или ПК) и растворители ДМА или ДМФА, органические карбонаты сольватируют мембрану менее эффективно, и среднее объемное отношение карбонат/ДМА или ДМФА составляет 4:6 для всех исследуемых мембран, независимо от типа функциональных групп и противоиона. При сольватации смесью ДМА-ДМФА объемное отношение первого компонента ко второму в мембране составляет также 4:6. Отсутствие данных по содержанию ДМСО в мембране связано с тем, что характеристические колебания молекулы ДМСО перекрываются с колебаниями сульфо-и сульфоилимидных групп мембраны, что делает невозможным его определение данным методом. Данные по степени сольватации мембран индивидуальными растворителями соотносятся с их сольватирующей способностью, определенной методом ИК спектроскопии. Таким образом, на основании полученных данных сольватирующая способность исследуемых растворителей в мембранах на основе полистирола уменьшается в следующем ряду: $\text{ДМСО} > \text{ДМФА} > \text{ДМА} > \text{ЭК} \sim \text{ПК}$. Определенной тенденции зависимости ионной проводимости от типа функциональных групп не наблюдается. В большинстве случаев литиевая проводимость превосходит натриевую или их значения различаются в пределах погрешности. Согласно температурной зависимости ионной проводимости, построенной в координатах Аррениуса, для всех исследуемых образцов наблюдается перегиб в диапазоне температур $15\text{--}25^\circ\text{C}$, что свидетельствует об изменениях, происходящих непосредственно в мембранном материале. Однако, согласно данным ДСК исследуемых полимеров, фазовые переходы в данной температурной области отсутствуют. В связи с чем, данный эффект можно связать с истончением мембраны в процессе нагрева. Показано, что, в общем, ионная проводимость полученных электролитов повышается с увеличением степени сольватации. Максимальные значения ионной проводимости при комнатной температуре получены для смеси этилен карбоната – диметилацетамида для мембраны *SSEBS* на основе сульфо группы (0.6 и 0.4 мСм/см для мембраны в Li^+ и Na^+ формах соответственно, при степенях сольватации 9.8 и 6.2 молекул растворителя на одну сульфо группу мембраны).

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОКСИЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) КАК ПРЕКУРСОРОВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Глаголева Е.В.¹, Семенов С.А.¹, Сапрыкин Р.В.¹, Джардималиева Г.И.²

¹ МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

² Институт проблем химической физики РАН
klein_helen@mail.ru

Карбоксилаты металлов находят в настоящее время широкое применение, как в повседневной жизни человека, так и в различных отраслях промышленности [1]. Интерес к исследованию термического разложения карбоксилатов металлов связан с широкой областью применения продуктов термолиза в качестве катализаторов реакций основного органического синтеза, керамических материалов, неорганических пигментов [2-5]. Показана биологическая активность наноматериалов [6]. Значительный интерес к наночастицам d-элементов обусловлен особенностями их магнитных свойств [7], а также возможностью создания магнитных носителей с высокой плотностью записи информации на их основе [8].

Целью настоящей работы был синтез карбоксилатов железа (III) масляной, капроновой и каприловой кислот, исследование их термических свойств, получение в результате термолиза железосодержащих наноконкомпозитов и исследование их характеристик.

Синтез карбоксилатов железа проводили посредством реакции раствора натриевой соли карбоновой кислоты с раствором сульфата железа [9]. Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопии показывают, что полученные соединения имеют следующий состав: бутират железа (III) – $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (выход 79.8 %); капроат железа (III) – $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{OH}$ (выход 68.3 %); каприлат железа (III) – $\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (выход 81.1 %).

Известно, что для малеинатов Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) зарегистрировано поглощение в областях $1540\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ и $1425\text{--}1435\text{ см}^{-1}$, относящиеся к $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ валентным колебаниям карбоксильной группы, имеющей бидентатный тип координации [10]. В ИК-спектрах карбоксилатов железа имеются широкие полосы поглощения в области $1538\text{--}1561\text{ см}^{-1}$ и $1415\text{--}1432\text{ см}^{-1}$, обусловленные асимметричными ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) и симметричными ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) валентными колебаниями бидентатного карбоксилат-иона [10].

Синтез наноконкомпозитов железа проводили в изотермических условиях при температуре $320 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 9 часов в атмосфере азота. Скорость пропускания газа составляла $114 \div 117\text{ мл/мин}$.

Полученные продукты охарактеризованы методами РФА, ИК, энергодисперсионного и элементного анализов, мессбауэровской спектроскопией. Микроструктура продуктов термолиза исследована методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для автоматической обработки электронных фотографий использовали программу LabVIEW 8.5.1. Определены распределение по размерам и средний диаметр наночастиц. Проведены магнитные исследования полученных наноконкомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00237).

- [1] Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е. и др. Карбоксилаты непереходных и переходных металлов – получение, свойства и применение. Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2006. – 57 с.
- [2] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконкомпозиты. М: Наука, 2015. – 494 с.
- [3] Sasikala R., Kulshreshtha S.K. // J. Therm. Anal. Cal. 2004. V. 78. P. 723.
- [4] Malik A.-S., Duncan M.J., Bruce P.G. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2123.
- [5] Frost R.L., Martens W., Adebajo M.O. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 81. P. 351.
- [6] Мамонова И.А., Бабушкина И.В., Норкин И.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 106.
- [7] Губин С.П., Кокищаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
- [8] Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. 2161.
- [9] Пронин А.С., Семенов С.А., Терешко И.Г. и др. // Труды Кольского научного центра. 1/2018(9), Химия и материаловедение, выпуск 2. III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Апатиты: ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, 2018. С.712.
- [10] Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. Москва: Физматлит, 2009. 400 с.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Донская Н.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Баринов С.М., Комлев В.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
nadyadonskaya89@gmail.com

Основной сферой применения гидроксиапатита (ГА) является биомедицина в качестве материала для костной ткани. Однако ГА также характеризуется способностью образовывать твердые растворы и замещенные формы как по катионам, так и по анионам, что помогает контролировать такие его свойства, как каталитическая активность, селективность и стабильность в различных реакциях [1]. Однако исследования последних лет показывают, что данный материал пригоден для использования в качестве адсорбента, катализатора и подложки для катализатора [2].

Для исследований были синтезированы порошки методом осаждения из водных растворов. Раствор гидрофосфата аммония по каплям добавляли к растворам нитрата кальция и хлорида железа (III) во время постоянного перемешивания. pH реакционной смеси поддерживался на уровне 11-12 путем добавления водного раствора аммиака. Для полной кристаллизации осадка порошки подверглись старению в маточном растворе в течение 21 дня при температуре 25 °С. По истечении этого срока порошки были отфильтрованы и высушены при 60 °С, а также прокалены при 600 °С для кристаллизации основной фазы и анализа химического состава.

Анализ РФА (рис.1) дал следующие результаты: порошок ГА является однофазным, введение ионов Fe^{3+} привело к снижению степени кристалличности. Вместе с этим замечено увеличение параметра a и уменьшение размеров кристаллитов (D), так как ионный радиус ионов Fe^{3+} (0,064 нм) меньше, чем у ионов Ca^{2+} (0,099 нм). Аналогичное поведение наблюдалось ранее при введении меньшего количества Fe^{3+} [3].

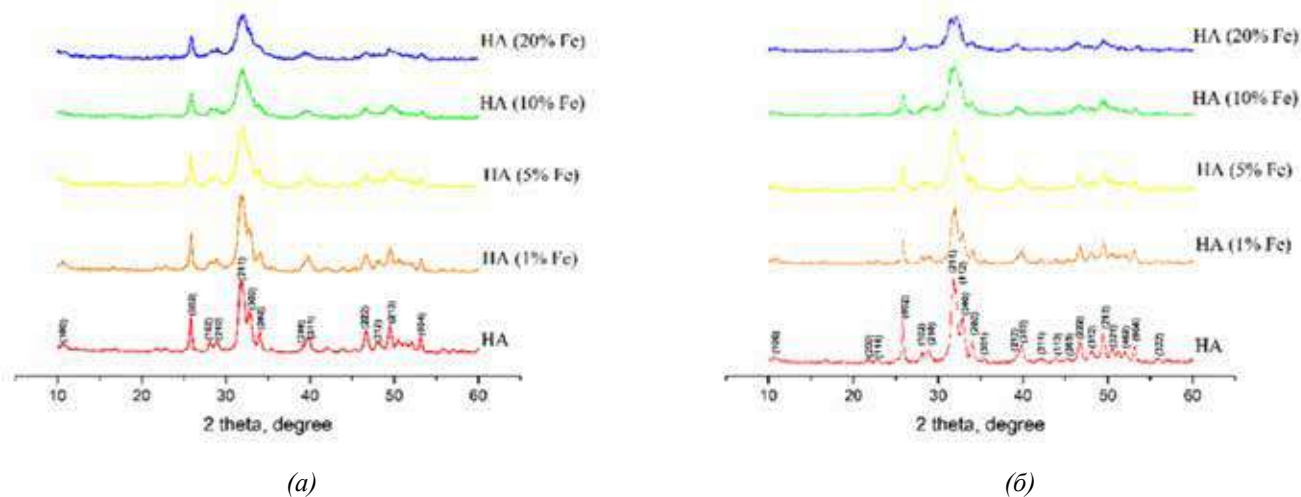


Рис.1. РФА порошков ГА и Fe-ГА после синтеза (а) и после прокаливании при 600 °С (б)

Метод БЭТ подтвердил предположения, что порошок является мезопористым, размер пор по классификации Дубинина составляет от 2 до 50 нм, размер удельной поверхности закономерно увеличивается с ростом количества железа в структуре ГА. Так, $S_{\text{уд}}$ чистого ГА составляет 23,6 м²/г, а Fe-ГА с 20% Fe почти в 6 раз больше – 141,2 м²/г.

Анализ каталитической активности проводился методом газоадсорбционной хроматографии в модельной смеси додекана. Наиболее высокие значения показал образец с 10% содержания железа.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что железо-замещенный ГА является перспективным мультифункциональным материалом с возможностью использования в различных областях.

[1] Северин А. В., Панкратов Д. А. Синтез наногидроксиапатита в присутствии ионов железа(III) // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61 – № 3. – С. 279-287.

[2] Hager A., Fouad Z., El-Maghrabi H., Moustafa Mohamed Moustafa Y.M. A Novel Surface Imprinted Polymer/Magnetic Hydroxyapatite Nanocomposite for Selective Dibenzothiophene Scavenging//Applied Surface Science. – 2017. – №426. – С. 56–66

[3] Kanchana, P., Lavanya, N., & Sekar, C. Development of amperometric L-tyrosine sensor based on Fe-doped hydroxyapatite nanoparticles. Materials Science and Engineering – 2014. – С. 85-91.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Егорова А.А., Бушкова Т.М., Баранчиков А.Е

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Ana.egorova13@ya.ru

Диоксид марганца (MnO_2) имеет множество достоинств, таких как низкая стоимость, простота синтеза, кислотостойкость, сильная адсорбционная и окислительная способность, которые сделали его многообещающим фотокатализатором для окислительного разложения органических и неорганических загрязнителей в сточных водах, катализаторов топливных элементов, водоочистки, биосенсоров, систем хранения энергии и так далее.

Целью данной работы является изучение фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида марганца со структурой α -, β - и δ - MnO_2 , основанного на гидротермальной обработке нейтральных и подкисленных водных растворов перманганата калия при температурах до 220°C.

Для синтеза диоксида марганца навеску KMnO_4 растворяли в 70 мл дистиллированной воды (рН растворов составлял ~8). Полученный раствор подвергали гидротермальной обработке при температурах 120°, 170°, 220°C в течение 24 часов. Аналогичным способом проводили гидротермальную обработку водных растворов KMnO_4 , подкисленных добавлением концентрированной азотной кислоты (рН ~ 1.3).

Фотокаталитическую активность анализировали путем наблюдения обесцвечивания красителя в разные моменты времени с использованием спектрофотометра УФ-видимой области. Пробы отбирали через 0, 15, 30 и 60 минут, центрифугировали для измерения поглощения в УФ-видимой области.

По результатам работы было проведено сравнение эффективности разложения кристаллического фиолетового с использованием различных образцов в качестве фотокатализаторов. Наночастицы диоксида марганца со структурой α -, β - и δ - MnO_2 , показали способность к разрушению кристаллического фиолетового. α - MnO_2 обладают самой высокой фотокаталитической эффективностью среди других синтезированных образцов. Это может быть связано с наличием больших туннелей [2x2], чем например в β - MnO_2 [1x1].

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ БЕМИТА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРАРГИЛЛИТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Карпов В.В.¹, Козерожец И.В.^{1,2}, Семенов Е.А.², Панасюк Г.П.²

¹НИТУ «МИСиС», кафедра общей и неорганической химии, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Москва, Россия

²Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия
Irina135714@yandex.ru

Целью данной работы является разработка научных основ метода получения частиц бемита с контролируемой формой, размером и фазовым составом частиц.

Гидротермальная обработка коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) проводилась в лабораторных автоклавах объемом 18 см³ в нейтральной, щелочной и кислой среде. Исходный материал помещали в тefлоновый контейнер, который располагался в автоклаве. Во вкладыш заливали 1,5 масс. % раствор HCl или 1,5 масс. % раствор NaOH или дистиллированную воду. Для создания давления в автоклав заливали расчетное количество воды. Герметизированные автоклавы помещали в разогретую электрическую печь СНОЛ – М2У42 и выдерживали при постоянной температуре 200°C в течение разного промежутка времени. Время обработки отсчитывали от достижения автоклавом заданной температуры. После выдержки в течение необходимого промежутка времени (0,5ч; 1ч; 1,5ч; 2ч; 2,5ч; 3ч; 4ч; 5ч; 6ч; 24ч.) автоклавы извлекали и охлаждали холодной водой. Затем автоклавы разгерметизировали, образцы извлекали из контейнеров, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C.

Согласно результатам РФА на дифрактограммах, не зависимо от среды, в которой осуществлялась гидротермальная обработка гидраргиллита в течение 24 ч., присутствуют только рефлексы бемита (рис. 1). Полное превращение гидраргиллит → бемит при гидротермальной обработке при 200°C в нейтральной среде (вода) осуществляется за 2 ч. обработки, в щелочной среде (1,5 масс. % раствор NaOH) за 2,5 ч. обработки, в кислой среде (1,5 масс. % раствор HCl) за 7 ч. обработки. Однако, при исследовании полученных порошков бемита (AlOOH) методами СЭМ фиксируется изменение формы и размера частиц бемита в зависимости от pH среды гидротермальной обработки (рис. 2, 3).

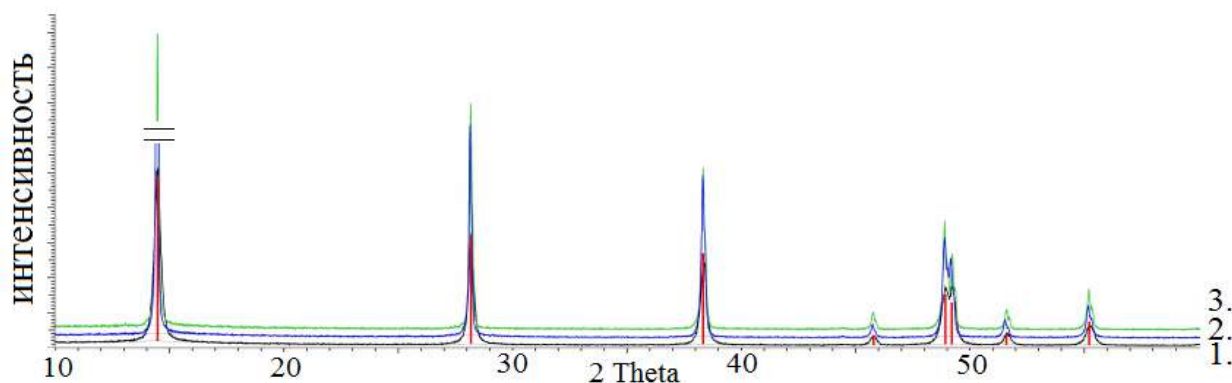


Рис. 1. Дифрактограммы бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА при 200°C в воде (1), в 1,5 масс. % растворе HCl (2), в 1,5 масс. % растворе NaOH (3).

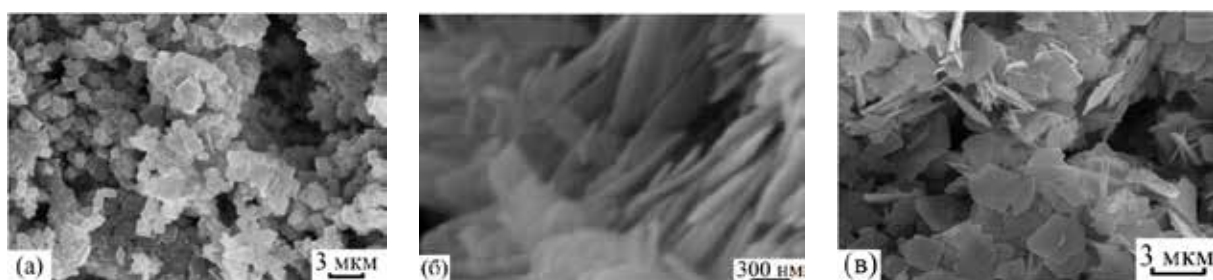


Рис. 2. СЭМ – изображения частиц бемита, полученного при гидротермальной обработке гидраргиллита марки МДГА при 200°C в воде (а), в 1,5 масс. % растворе HCl (б), в 1,5 масс. % растворе NaOH (в).

Согласно СЭМ синтезированных частиц бемита, полученный при гидротермальной обработке гидрагиллита при 200°C в воде представлен изометрическими частицами со средним размером 2 мкм, в 1,5 масс. % растворе HCl – игольчатыми частицами с размерами в ширину порядка 50 нм, в длину – 300 нм, в 1,5 масс. % растворе NaOH частицы представляют из себя пластинки со средним размером частиц 3 мкм.

Таким образом, изменение pH среды при гидротермальной обработке гидрагиллита при постоянной температуре 200°C позволяет получать порошки бемита с контролируемой формой, размером и фазовым составом частиц.

СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ In-Ga-Zn-O

Кондратьева О.Н., Смирнова М.Н., Никифорова Г.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31
olga.kondratieva@igic.ras.ru*

В настоящей работе сообщается о получении керамических материалов из высокочистых тонкодисперсных порошков $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m – натуральное число) и обсуждаются результаты экспериментального исследования их теплофизических свойств в области высоких температур. Рассматриваемые соединения принадлежат к обширному семейству сложных оксидов с общей формулой $R\text{AO}_3(\text{MO})_m$ ($R = \text{Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$; $A = \text{Al, Fe, Ga}$; $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd}$), представители которого впервые были получены Kimizuka и др. [1]. Интересная особенность кристаллического строения этих соединений заключается в том, что в случае нечетных значений m они кристаллизуются в ромбоэдрической структуре (пр. гр. $R\bar{3}m$, No. 166), а в случае четных – в гексагональной структуре (пр. гр. $P6_3/mmc$, No. 194). Результаты исследования оптических, электро- и теплофизических свойств как исследуемого ряда, так и для родственного ему $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1-13$) [2, 3], позволили сделать вывод о перспективности применения этих соединений в качестве компонентов термоэлектрических устройств и термобарьерных покрытий.

Керамические порошки $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 5, 15$) были получены методом сжигания геля при использовании поливинилового спирта в качестве органического топлива. Керамические таблетки получали спеканием спрессованных порошков $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ при температурах 1100–1500°C. Фазовый и химический состав синтезированных керамических материалов был подтвержден с помощью метода рентгеновской дифракции (дифрактометр Bruker D8 Advance) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр Bruker TORNADO M4). ИК-спектроскопия (спектрометр Perkin Elmer Spectrum-65 FT-IR) и элементный CHNS анализ (анализатор EuroVector EA 300) были использованы для определения количества углеродсодержащих примесей в порошках. Морфология и микроструктура полученных керамических материалов были изучены с помощью сканирующего микроскопа Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam. На рис. 1. приведены характерные микрофотографии для порошков $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 5, 15$).

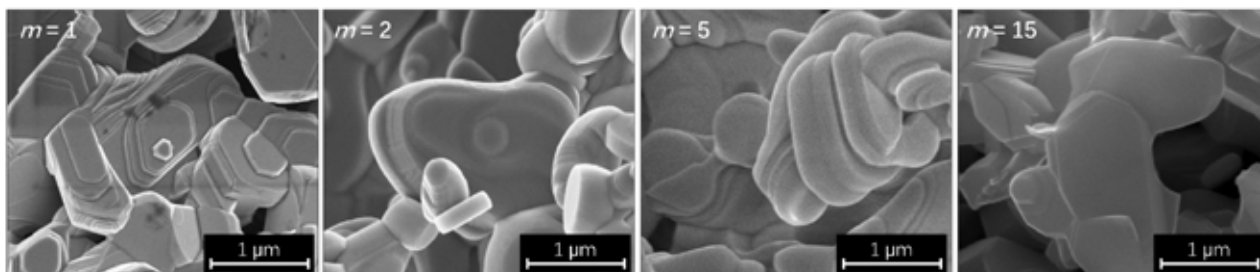


Рис. 1. Микрофотографии порошков $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 5, 15$).

Высокотемпературная теплоемкость $C_{p,m}$ и температуропроводность α полученных керамических материалов были исследованы с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (термический анализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter) и лазерной вспышки (анализатор температуропроводности Netzsch LFA 457 MicroFlash). Результаты исследования высокотемпературной теплоемкости, впервые полученные для слоистых оксидов $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 5, 15$), позволили рассчитать температурные зависимости термодинамических функций. Сопоставление экспериментально полученных значений $C_{p,m}$ с рассчитанными по правилу Неймана-Коппа, показало, что последние завышены. С использованием экспериментальных данных по $C_{p,m}$ и α были рассчитаны значения теплопроводности λ $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 5, 15$). Установлено, что теплопроводность керамики $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1, 2, 5$), полученной в данной работе, оказалась ниже по сравнению с таковой для керамики, полученной на основе бинарных оксидов методом плазменно-искрового спекания [3]. Расхождение в величинах теплопроводности, по-видимому, можно объяснить различной пористостью и особенностями микроструктуры, сформировавшимися вследствие разной дисперсности исходных порошков, используемых для получения керамики.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 20-73-00241).

- [1] Kimizuka N., Yamazaki S. Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Fundamentals, first ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2017.
[2] Préaud S., Byl C., Brisset F., Berardan D. SPS-assisted synthesis of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ceramics, and influence of m on the band gap and the thermal conductivity // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103 P. 3030.
[3] Zhang C., Pei Y., Zhao L., Berardan D., Dragoe N., Gong S., Guo H. The phase stability and thermophysical properties of $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 2, 3, 4, 5$) // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 63.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДУГОВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ Lu_2O_3

Короткова Н.А., Архипенко А.А.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
natalya.korotkova.95@mail.ru*

Ортосиликат лютеция является одним из наиболее перспективных сцинтилляционных материалов, который в настоящее время успешно применяется в производстве лазеров, а также в технологиях позитронно-эмиссионного сканирования [1]. Ключевым фактором при производстве материалов на основе ортосиликата лютеция является чистота исходных веществ и материалов, одним из которых является оксид лютеция (Lu_2O_3), содержание основного вещества в котором должно составлять не менее 99,999 % масс., сумма редкоземельных примесей – не более $1 \cdot 10^{-4}$ % масс., сумма остальных примесей – не более $1 \cdot 10^{-5}$ % масс. Перспективными методами для определения примесей в материалах на основе РЗМ являются дуговой атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа.

Дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия (ДАЭС) обладает высокой чувствительностью (до 10^{-6} % масс.) и не требует перевода проб в раствор. Однако, при разработке методик необходимо учитывать влияние основного компонента на испарение примесей и спектральные наложения [2]. Кроме того, на метрологические характеристики метода значимо влияют условия выполнения эксперимента.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет одновременно определять до 70 элементов, обладает высокой чувствительностью (до 10^{-7} % масс.), широким линейным диапазоном определяемых концентраций (до 8-9 порядка) и высокой селективностью [3]. Основными ограничениями метода являются полиатомные интерференции и матричный эффект.

Совместное взаимодополняющее применение данных методов обосновано не только высокими аналитическими и метрологическими характеристиками каждого из них, но и позволяет контролировать правильность и обеспечивать достоверность анализа одного из самых сложных аналитических объектов – материалов на основе редкоземельных элементов.

В рамках данной работы представлены результаты эксперимента по выбору условий анализа, в ходе которых варьировались такие параметры, как межэлектродное расстояние, форма и размер электродов, соотношение исследуемого оксида и графитового порошка, носители, ток, аналитические линии для ДАЭС, скорость распылительного потока, глубина плазмоотбора, массы изотопов для МС-ИСП. Исследовано влияние на интенсивность сигналов аналитов матричного элемента, спектральных и полиатомных интерференций. Рассчитаны пределы определения для аналитов по 3S-критерию.

Комплексное применение дугового атомно-эмиссионного и масс-спектрального методов для анализа оксида лютеция особой чистоты позволило получить обзорную информацию о составе образцов методом ДАЭС и разработать комбинированную методику анализа чистого оксида лютеция. Точность определения примесей методом ДАЭС составляет 6-7 %, методом МС-ИСП 2-3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-13-00180)

1. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Федулова Т.В. Экстракционная технология получения высокочистого оксида лютеция для кристаллов-сцинтилляторов ортосиликатов лютеция // МНИЖ. 2019. №11-1 (89).
2. Барановская В. Б. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов/ В. Б. Барановская, Е. С. Кошель. – Москва: Техносфера, 2020. – 132 с.
3. Adrian A. Ammann Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. // JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY. – 2007. – Vol. 42. – P. 419–427.

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Ge}_x\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ЦИНКА

Курзина Е.А.

Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН
katya.kurzina@yandex.ru

Фосфаты $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, др.}$) со структурой NASICON представляют интерес в качестве твердых электролитов с литиевой проводимостью для полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов. Их неоспоримыми преимуществами являются высокая стабильность при контакте с водой и на воздухе, сравнительно невысокая стоимость. Однако высокое межзеренное сопротивление фосфатов $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$ значительно ограничивает их широкое применение. Улучшить общую ионную проводимость этих материалов можно путем введения в качестве спекающей добавки оксида цинка [1]. В связи с вышесказанным, целью данной работы являются синтез и исследование ионной подвижности керамики $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2xy}\text{Ge}_x\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-2, y = 0-0,3$) с добавкой оксида цинка.

В данной работе твердофазным методом синтезированы твердые электролиты на основе фосфата титана-лития с добавлением оксида цинка (0-4% (масс.)). Полученные материалы охарактеризованы с помощью методов РФА и СЭМ. Уточнены параметры элементарной ячейки полученных образцов. Методом импедансной спектроскопии для всех материалов получены зависимости ионной проводимости от температуры. Показано, что при 25°C наибольшей величиной проводимости ($1,36 \cdot 10^3 \text{ См/см}$) характеризуется образец состава $\text{Li}_{1,2}\text{Ti}_{1,6}\text{Ge}_{0,2}\text{Al}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$. Для всех образцов рассчитаны энергии активации переноса ионов Li^+ . Показано, что при добавлении оксида цинка плотность получаемой керамики значительно увеличивается, однако, вопреки литературным данным [1], общая ионная проводимость материала падает. Так, введение уже 1% (масс.) ZnO приводит к образованию примесной фазы LiZnPO_4 , что негативно сказывается на проводимости полученных материалов.

[1] М.В. Суханов, В.И. Петьков, Д.В. Фирсов, 2011, *Неорганические материалы* 2011, Т. 47, №. 6, С. 753–757.

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ НА ОСНОВЕ ГОМОГЕНИЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ

Лалъбекова Р.С.¹, Назарова Х.Д.¹, Сафронова Т.В.², Тошев О.У.²,
Шаталова Т.Б.², Кнотько А.В.²

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,

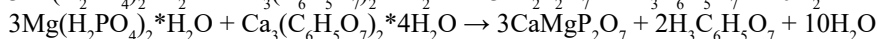
²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
lahlbekova_97@mail.ru

Керамические материалы в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в основном имеют свойства биосовместимости и используются для лечения дефектов костной ткани. Для получения материалов в этой системе использовали порошковых смесей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (0,5М; 1М; 2М).

Целью данной работы являлось получение биосовместимых материалов в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ из порошковых смесей, включающих $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Порошки цитрата кальция $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ синтезировали из карбоната кальция CaCO_3 и водных растворов лимонной кислоты различных концентраций (0,5М; 1М; 2М). Порошки дигидрофосфатов кальция и магния синтезировали из раствора фосфорной кислоты и карбонатов кальция и магния соответственно.

Количества исходных компонентов порошковой смеси для получения цементного камня рассчитывали по следующим реакциям:



Порошковые смеси, содержавшие $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (0,5М; 1М; 2М), гомогенизировали в ацетоне с использованием планетарной мельницы. Порошковые компактные заготовки в форме дисков размером 12x4 мм прессовали при удельном давлении 100 МПа. Термическую эволюцию порошковой смеси исследовали с помощью термического и рентгенофазового анализов. Керамические материалы, фазовый состав которых включал пирофосфаты кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и двойного пирофосфата кальция магния CaMgP_2O_7 были получены после обжига при 900°C, 1000°C и 1100°C.

Полученные материалы, содержащие биосовместимые и биорезорбируемые фазы, могут быть использованы для создания костных имплантатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11079.

СИНТЕЗ И ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА

Мастрюков М.В., Бреховских М.Н.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова
volkodav007@yandex.ru

Соединения четырехвалентного олова широко используются в органическом синтезе. Значительное внимание уделяется оловоорганическим карбоксилатным комплексам, поскольку эти комплексы находят широкое применение в качестве катализаторов, противообрастающих агентов, консервантов для древесины, средств защиты растений и т.д. Тетрахлорид олова является как прекурсором для синтеза оловоорганических соединений, так и катализатором в органическом синтезе. Присутствие примесей в четырехвалентных соединениях галогенидов олова приводят к изменениям их характеристик и физических свойств, которые могут существенно отличаться от свойств тех же соединений высокой чистоты.

Целью работы является разработка физико-химических основ синтеза и глубокой очистки SnCl_4 от примесей методом высокотемпературной ректификации с получением образцов чистотой 99.9999 мас. % (марки 6N).

Для синтеза четыреххлористого олова была собрана кварцевая установка (рис. 1). Глубокую очистку тетрахлорида олова проводили в кварцевой ситчатой ректификационной колонне из «ос.ч» кварца (рис. 2). Синтезированные образцы SnCl_4 охарактеризованы с привлечением методов КР и ИК спектроскопии. Тетраэдрические (T_d) пятиатомные молекулы SnCl_4 характеризуются четырьмя типами нормальных колебаний: два валентных (A_1 и F_2) и два деформационных (E и F_2). Все четыре колебания активны в спектре комбинационного рассеяния (КР), в то время как в инфракрасном спектре (ИК) активны только два F_2 : одно валентное и одно деформационное.

Примесный состав определялся с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Мы полагаем, что все примеси металлов присутствуют в виде хлоридов, и селективность в хлорировании примесей маловероятна. С целью оценки эффективности ректификационной очистки были рассчитаны идеальные коэффициенты разделения α в системе жидкость-пар для трудноразделимых примесей: Bi, Ge, Al, Pb, Cu, Fe. Для этих примесей был экспериментально определен коэффициент разделения α , представленный в табл. 1.

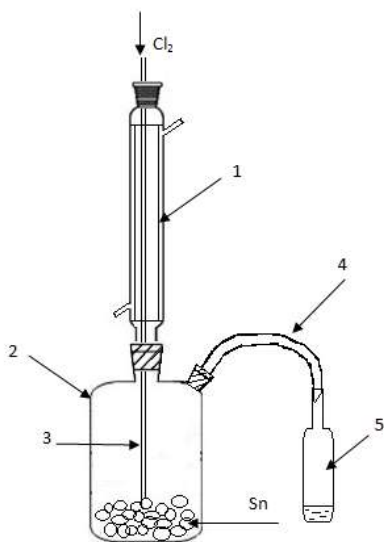


Рис. 1. Установка синтеза тетрахлорида олова.

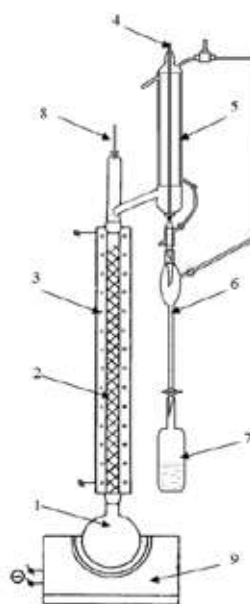


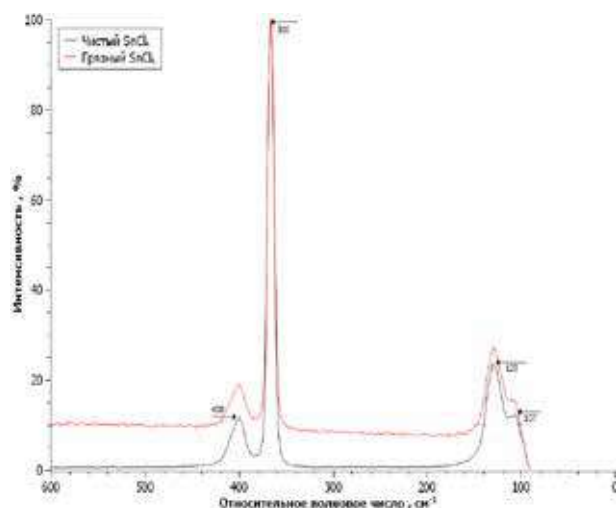
Рис. 2. Схема установки глубокой очистки тетрахлорида олова

1-дефлегматор, 2- куб, 3- кварцевая трубка, 4-кварцевый «рукав», 5- приемник

1-куб, 2-ситчатая колонна, 3,9 - печь сопротивления, 4-игольчатый вентиль, 5- холодильник, 6- кварцевая воронка, 7- приемник, 8- термометр

Таблица 1. Коэффициенты распределения для некоторых примесей SnCl_4

Примесь	BiCl_3	GeCl_4	CuCl	FeCl_3	AlCl_3	PbCl_2
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	234	-49.5	426	306	192,4	498
Концентрация, мас. %.	0,20	0,20	0,30	0,60	0,45	1,20
$\alpha_{\text{эксп.}}$	$0,51 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,01$
$\alpha_{\text{расчит.}}$	0,49	2,15	0,18	0,35	1,15	0,35

Рис.3 КР спектры SnCl_4

Полосы 366 и 400 cm^{-1} характеризуют симметричное $\nu_s(\text{SnCl})$, и асимметричное $\nu_{\text{as}}(\text{SnCl})$ валентные колебания Sn-Cl , соответственно. Полосы 107 и 129 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{Cl-Sn-Cl})$. Полученные результаты хорошо совпадают с литературными данными. Отсутствие каких-либо дополнительных полос в спектрах обоих образцов свидетельствует о том, что примеси в мутном образце неактивны в этой области спектра, а значит скорее всего имеют неорганический характер.

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы образцы SnCl_4 , содержание микропримесей в которых не превышает 10^{-4} % мас. после ректификационной очистки.

МАКРОПОРИСТАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

Мурашко А.М.¹, Филиппов Я.Ю.^{1,2}

¹Лаборатория Неорганического материаловедения МГУ

²НИИ Механики МГУ

amur2908@gmail.com

Пирофосфат кальция является одним из наиболее перспективных материалов для создания биорезорбируемых костных имплантатов, так как обладает подходящей скоростью растворения в среде организма и не проявляет токсического воздействия. Фундаментальной проблемой изготовления керамики на его основе является низкая подвижность пирофосфатных анионов, вследствие чего возникает необходимость использования высоких температур и длительного времени обжига, что приводит к неконтролируемому росту зерен, ухудшению механических и биологических характеристик. Данная проблема может быть решена посредством жидкофазного спекания с использованием смешанного пирофосфата кальция-натрия в качестве спекающей добавки. Для эффективной регенерации костной ткани имплант должен обладать системой макро- и микропор, обеспечивающих диффузию ионов и способствующих прорастанию в него образующейся кости. В настоящее время универсальной методикой формирования имплантатов с заданной сложной структурой и формой является быстрое прототипирование (в частности, 3D-печать), поскольку традиционные методы не позволяют прогнозировать и контролировать конечную структуру материала.

Плотную керамику на основе пирофосфата кальция получали путём формования порошковой смеси гидроксиапатита, монокальциевого фосфата и дигидрофосфата натрия после совместного помола в шаровой мельнице под слоем ацетона с последующим жидкофазным спеканием при температурах 600 – 800°C. Для изготовления макропористой керамики порошковую смесь аналогичного состава смешивали со светоотверждаемым коммерчески доступным полимером (смесь акриловых мономеров и олигомеров) и ПАВ. Полученную фоточувствительную суспензию использовали для формирования гироидных структур путём стереолитографической печати с последующим пиролизом полимера и спеканием неорганического остатка при 700°C.

Были получены образцы макропористого материала с размером пор 900 мкм и пористостью 65%. Прочность на сжатие составила до 5±1 МПа (плотная керамика имеет плотность до 98% и прочность на сжатие до 150 МПа). Модуль Юнга полученной керамики составляет 0,48 ±0,06 ГПа, что значительно меньше значений для природной кости (в диапазоне 2-13 ГПа), поэтому использование таких структурированных материалов позволяет решить проблему, связанную с экранированием механической нагрузки, которая может привести к деградации окружающей костной ткани. РН водного раствора, контактирующего с изготовленной пирофосфатной керамикой, лежит в диапазоне (6-7,2), что является приемлемым для биомедицинского применения материала.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЖИГОМ ЦЕМЕНТНО-СОЛЕВОГО КАМНЯ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Назарова Х.Д.¹, Сафронова Т.В.^{1,2}, Лукина Ю.С.³, Шаталова Т.Б.^{1,2},
Кнотько А.В.^{1,2}, Тошев О.У.¹

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

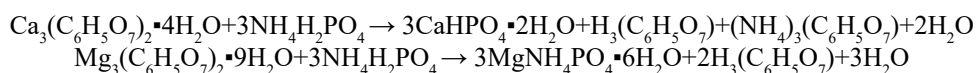
³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125480, Москва, Россия

hilolanazarova97@mail.ru

Сегодня во всем мире идет активный поиск материалов, пригодных для введения в организм человека с целью диагностики, лечения или замены каких-либо органов и тканей. В частности, очень высока потребность в резорбируемых материалах для лечения дефектов костной ткани. Такие материалы могут быть получены на основе пирофосфатов кальция и/или магния.

Целью данной работы являлось получение керамики на основе пирофосфатов кальция и магния термообработкой цементно-солевого камня, полученного при затворении водой гомогенизированной порошковой смеси моноаммонийфосфата и цитратов кальция и/или магния.

В качестве исходных компонентов брали цитрат кальция ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), цитрат магния ($\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и моноаммонийфосфат ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Количество компонентов рассчитывали по следующим химическим реакциям:



Порошковые смеси, гомогенизировали в ацетоне с использованием планетарной мельницы при соотношении $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}=1$. Цементное тесто получали, добавляя к порошковой смеси воду при массовом соотношении жидкость/твердое = 0,3-0,4. Образцы в форме балочек размером 1x1x3 см формовали с использованием латексной формы.

После обжига при 1000°C фазовый состав образцов был представлен β -пирофосфатом кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), β -пирофосфатом магния ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и двойным пирофосфатом кальция магния (CaMgP_2O_7).

Полученная обжигом цементно-солевого камня биосовместимая керамика в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ может быть рекомендована для изготовления костных имплантатов.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ 20-03-00550.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ V И Zr, ЛЕГИРОВАННЫХ Cu И Mn

Никонов К.С., Бреховских М.Н.

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

NikonovK.S@yandex.ru

В силу особенностей кристаллической структуры слоистые дихалькогениды переходных элементов (TMDC) являются перспективной матрицей для получения интеркаляционных соединений на их основе. Как правило, атомы легирующих элементов встраиваются в Ван-дер-Ваальсов промежуток между слоями кристаллической решетки. Описание кристаллической структуры таких соединений представлено в ряде работ, например, [1] (Cu_xZrSe_2), [2] (Li_xVSe_2) и [3] (обзорная работа). Легирование слоистых дихалькогенидов различными металлами позволяет в широких пределах управлять электронной структурой [4] и другими физикохимическими свойствами. Этим обусловлен интерес, который легированные TMDC представляют с точки зрения создания новых функциональных материалов, электрохимических источников тока и других прикладных областей.

Мы синтезировали образцы Cu_xVSe_2 , Cu_xZrSe_2 и Mn_xVSe_2 и Mn_xZrSe_2 методом химических транспортных реакций с использованием I_2 в качестве транспортного агента. Легирующие добавки были добавлены в шихту на этапе синтеза в соотношении 10 мольных % Cu и 3% Mn. Состав поверхности полученных образцов был исследован методом EDX.

Установлено, что Mn неравномерно распределяется по поверхности образца Mn_xZrSe_2 , образуя более и менее богатые Mn области. Усредненное содержание Mn в области измерения соответствует ~1%. В образце кристалла Mn_xVSe_2 меди обнаружено не было.

Содержание Cu в разных точках поверхности свежего скола кристалла Cu_xZrSe_2 варьируется в пределах 8-10%, при этом на поверхности несклоного образца Cu_xZrSe_2 было обнаружено большое количество медесодержащих примесных фаз различного состава.

Аналогичная картина наблюдается при исследовании свежего скола и поверхности извлеченного из ростовой ампулы V_xZrSe . Содержание меди в материале кристалла варьируется в пределах 6-8%, в то время, как на поверхности наблюдается осаждение разнообразных богатых медью примесных фаз.

Сравнивая данные, полученные при исследовании образцов ZrSe_2 и VSe_2 , легированных Cu и Mn, можно заключить, что медь сравнительно легко встраивается в структуру слоистого дихалькогенида, а ее избыток осаждается на поверхности кристаллов в виде йодидных фаз, в то время как марганец распределяется по образцу крайне неравномерно, и, по-видимому, вместо интеркаляции в межслоевое пространство или замещения атомов металла, образует богатые марганцем примесные включения, локализованные в небольших областях на поверхности кристалла.

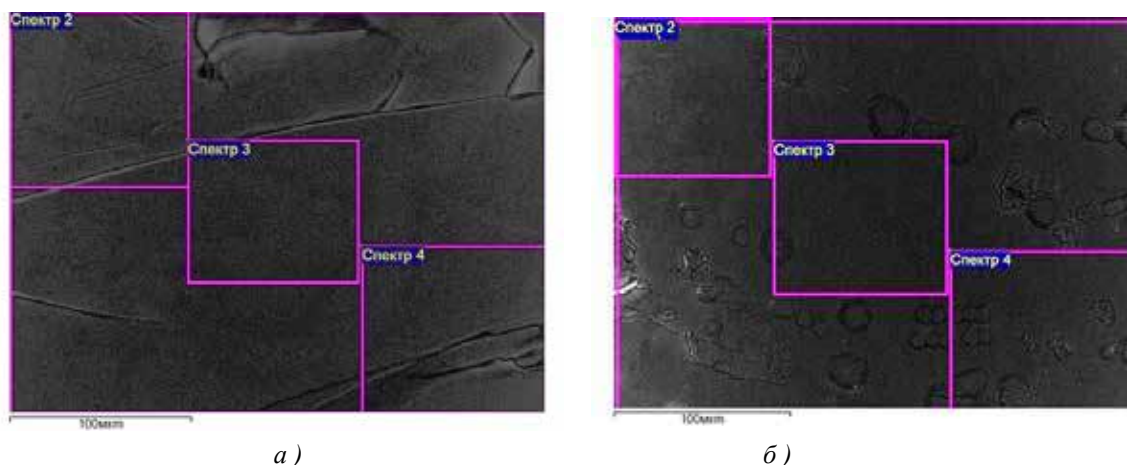


Рис. 1. СЭМ-изображения свежего скола (А) и поверхности кристалла Cu_xZrSe_2 (Б)

- [1] A.S.Shkvarin, A.I.Merentsov, Yu.M.Yarmoshenko, M.S. Postnikov, E.G.Shkvarina, A.A.Titov, I.Pis, S.Nappini, F.Bondino, A.N.Titov Band Gap Width Control by Cu Intercalation Into ZrSe_2 // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 1. P. 410–416
- [2] Y. Watanabe ESR and Magnetic Investigation of Lithium Intercalated VSe_2 // Phys. Stat. Sol.(b) 1984. V. 122. № 1. P. 309-316
- [3] J Rouxel, L.Trichet, P.Chevalier, P.Colombet, O.Abou Ghaloun Preparation and structure of alkali metal intercalation compounds // Journal of Solid State Chemistry. 1979. V. 29. № 3. P. 311-321
- [4] Z. Muhammad, K. Mu, H. Lv, C. Wu, Z. ur Rehman, M. Habib, Z. Sun, X. Wu, L. Song Electron doping induced semiconductor to metal transitions in ZrSe_2 layers via copper atomic intercalation // Nano Research 2018. V. 11. P. 4914–4922

ЛАБОРАТОРНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ДИБОРИДА ВАНАДИЯ

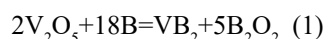
Новоселов Е.С., Данилович Д.П., Несмелов Д.Д., Зурабян М.Р., Хашковский Г.Ю.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
lehmann330@gmail.com

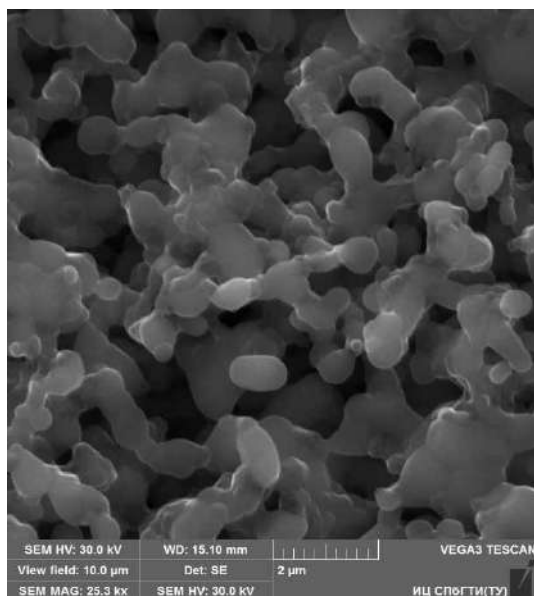
Диборид ванадия может быть использован в качестве перспективного компонента композиционного керамического материала $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$. Данный материал обладает значительно более высокими термоэмиссионными свойствами в сравнении с чистым гексаборидом лантана, наиболее распространенный на данное время термоэмиссионный материал. Плотность тока эмиссии спеченного композиционного материала составляет $33,6 \text{ A/cm}^2$ [1], а направленно-закристаллизованного эвтектического материала $51,92 \text{ A/cm}^2$ при 1600°C [2].

Диборид ванадия является перспективным материалом для использования в качестве анода в современных типах батарей. В [3] указано, что значение собственной гравиметрической емкости VB_2 составляет $4060 \text{ A}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, для сравнения у Zn – анода данная величина равна $820 \text{ A}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Также, в [3] отмечается, что анодная емкость диборида ванадия превосходит емкость литиевого анода в 20 раз ($20,7 \text{ кА}\cdot\text{ч}\cdot\text{л}^{-1}$ у VB_2 и $2,06$ у Li -анода).

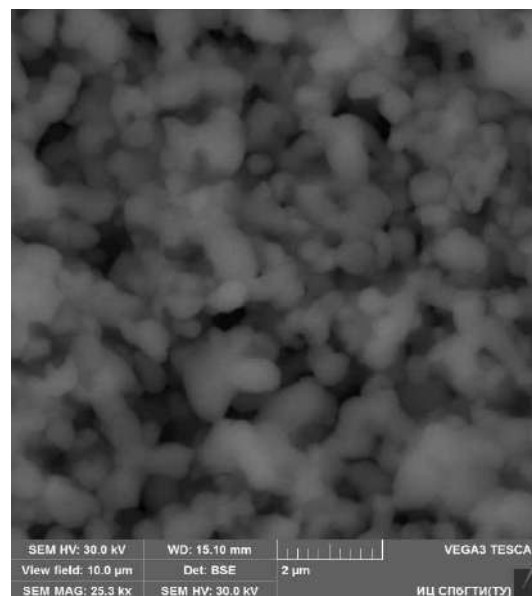
В работе был проведен синтез диборида ванадия согласно реакции 1.



Синтез проводился в вакуумной печи электросопротивления с графитовым нагревателем при температуре 1650°C с выдержкой 1 час и давлении остаточных газов не более $10^{-4} \text{ мм.рт.ст.}$ Исходные порошки были скомпактированы в брикеты при давлении прессования 30 МПа. Низкая температура плавления V_2O_5 (670°C) является серьезным препятствием, т.к. происходит разрушение брикета до начала реакции восстановления оксида бором. Данную проблему решали с помощью восстановления V_2O_5 до V_2O_3 ($T_{\text{пл.}} = 1967^\circ\text{C}$) при температурах ниже 670° . Исходя из этого в исходную шихту вводили эпоксидную смолу в количестве 8 масс.%. в качестве источника углерода для реакции 2, расчетная температура начала которой составляет 100°C .



а – микрофотография VB_2 в SE



б – микрофотография VB_2 в BSE

Рисунок 1 – Микрофотографии синтезированного диборида ванадия

В	В	Всего
70,25	29,75	100

Таблица 1 – Результат элементного анализа синтезированного порошка VB_2 , % ат.

По результатам рентгенофазового анализа, проведенном на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 наблюдается фаза чистого VB_2 . На рисунке 1 приведены микрофотографии полученного порошка диборида ванадия, в таблице 1 можно увидеть результат элементного анализа полученного порошка. с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3 с анализатором Oxford instruments INCAx-act.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10180) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

1. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С. Катодные материалы для термоэлектронной эмиссии на основе эвтектических систем, содержащих гексаборид лантана // Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: сборник трудов научного семинара. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. - 2015. - С. 194-206.
2. Yang X. et al. Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified LaB6-VB2 eutectic composite/ X. Yang, P. Wang, Z. Wang, K. Hu, H. Cheng, Z. Li, J. Zhang // Materials & Design. – 2017. – Т. 133. – С. 299-306.
3. Stuart J. [etc.] The net discharge mechanism of the VB2/Air battery // Journal of The Electrochemical Society. 2015, 162 (1), P. 192-197

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ МОНООКСИДА НИОБИЯ

Попов И.С.¹, Валеева А.А.², Еняшин А.Н.¹

¹Лаборатория квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН

²Лаборатория нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН
popov@ihim.uran.ru

Наиболее устойчивой кристаллической фазой NbO является структура Nb₃O₃ (пр.гр. *Pm-3m*) [1]. Её кубическая решётка является производной от решётки типа NaCl с концентрацией вакансий 25 ат.%, упорядоченных в обеих подрешётках. В данной работе проводится оценка возможности снижения концентрации вакансий или их разупорядочения с ростом давления. Все квантовохимические расчеты выполнены в рамках DFT-GGA-PBE схемы в программе SIESTA [2].

В качестве конкурентов Nb₃O₃ (*Z* = 3, *a* = 4.12 Å) рассмотрены следующие фазы NbO: кубический Nb₄O₄ со структурой NaCl (*Z* = 4, *a* = 4.32 Å) и гипотетический триклинный NbO (*Z* = 4) с равновесными параметрами элементарной ячейки *a* = *b* = *c* = 4.38 Å, $\alpha = \beta = 101.3^\circ$, $\gamma = 78.7^\circ$. Энергии образования Nb₄O₄ и триклинного NbO относительно Nb₃O₃ составляют 0.516 и 0.240 эВ/атом, соответственно.

Расширенная ячейка Nb₄O₄ из 64 атомов была использована для создания моделей фаз NbO с различной концентрацией вакансий и сохранением стехиометрии. Вакансии распределялись двумя способами. Первый способ заключался в случайном расположении вакансий в любых узлах. Второй способ допускал расположение вакансий лишь в тех узлах Nb₄O₄, в которых расположены вакансии в кристалле Nb₃O₃. В случае 25% вакансий получалась структура, идентичная Nb₃O₃. Если концентрация вакансий превышала таковую в Nb₃O₃, оставшиеся вакансии распределялись случайным образом между оставшимися узлами. Второй способ при концентрации вакансий меньшей или равной 25% позволяет избежать случаев, когда вакансии оказываются в соседних узлах. Были выбраны концентрации 6,25; 12,5; 18,75; 25 и 31,25 %. Для каждого значения концентрации и способа распределения вакансий сгенерировано и оптимизировано по 10 вариантов ячеек. В дальнейшем из каждой десятки была оставлена только одна ячейка с наименьшей энергией. В качестве безвакансионного кристалла взят триклинный NbO.

Энергии образования фаз NbO в зависимости от концентрации вакансий показаны на рисунке 1 (красные линии, 0 ГПа). Пунктирная и сплошная линии соответствуют моделям, полученным первым и вторым способами, соответственно. Запрет на расположение однотипных вакансий в ближайших узлах решетки дает энергетический выигрыш по сравнению с моделью со случайным распределением вакансий без ограничений. Для второй модели распределения вакансий наблюдается единственный минимум, соответствующий кристаллу Nb₃O₃. Для первой модели минимальной из обнаруженных энергий образования 0,205 эВ/атом обладает один из вариантов с концентрацией вакансий 12,5%. Минимум энергии для этой модели распределения вакансий соответствует 9,1%.

Далее были рассчитаны энергии образования отобранных ранее ячеек при давлениях 50, 100 и 200 ГПа. При всех рассмотренных давлениях способ случайного расположения вакансий оказывается энергетически менее выгодным. Для второго способа распределения вакансий локальными минимумами оказываются Nb₃O₃ и триклинный NbO. Обнаруживается, что энергия образования триклинного NbO с ростом давления растёт медленнее, чем энергия Nb₃O₃, и эта гипотетическая фаза должна быть устойчивее фазы Nb₃O₃ при давлении порядка 192 ГПа.

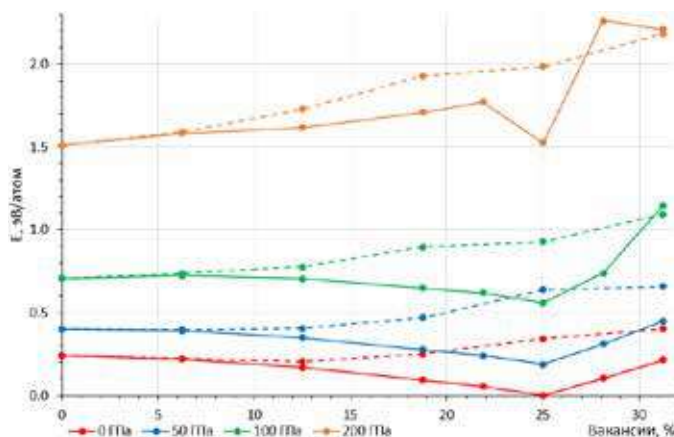


Рис. 1. Влияние давления на термодинамическую устойчивость кристалла NbO с различной концентрацией вакансий и способом их упорядочения

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20012).

- [1] Electronic signature of the vacancy ordering in NbO (Nb₃O₃) / A.K. Efimenko, N. Hollmann, K. Hofer et al. // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 96. – P. 195112.
- [2] The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale et al. // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14, №11. – P. 2745–2779.

СТРОНЦИЙ- И БАРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТЫ

Русаков М.К.¹, Фадеева И.В.², Фомин А.С.², Носикова Л.А.¹

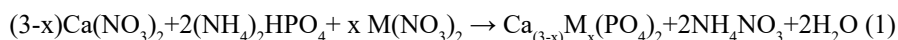
¹РТУ- МИРЭА (ИТХТ им. М.В.Ломоносова)

²ИМЕТ РАН, Москва, Россия.

Letoline14@yandex.ru

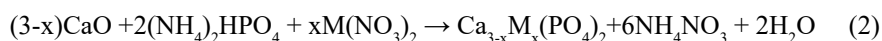
Материалы на основе фосфатов кальция, такие как гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и трикальцийфосфат (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) широко используются в медицине в связи с близостью их химического и фазового состава к костной и зубной тканям человека. Новым подходом к лечению повреждений костной ткани, вызванных травмами и обширными операциями, является регенеративный подход, направленный на восстановление поврежденных тканей самим организмом. С этой целью используются клеточные технологии, для которых необходимо наличие матрикса – носителя клеточных культур. В процессе лечения сам матрикс должен раствориться в жидкостях организма, а на его месте должна сформироваться новая костная ткань. Требования, предъявляемые к материалу матрикса – биосовместимость с тканями организма, отсутствие отрицательных реакций со стороны организма, таких как воспаления, отторжение, отсутствие иммунного ответа организма на материал матрикса. Наиболее важным требованием к матриксу является контролируемая скорость растворения в жидкостях организма, сопоставимая со скоростью формирования новой костной ткани. В связи с этим требованием, матрикс должен быть изготовлен из биорезорбируемого материала. Скорость растворения в организме ГА, который используется в медицине с середины прошлого века, слишком мала для целей регенеративной медицины и составляет десятки лет. ТКФ по сравнению с ГА растворяется несколько быстрее, однако и его скорость растворения оказывается недостаточной: при использовании матрикса из ТКФ часть не растворившегося матрикса остается внутри новообразованной костной ткани, что резко ухудшает ее механические характеристики. В связи с этим предпринимаются попытки увеличения скорости растворения ТКФ за счет проведения изоморфных замещений в его структуре. За счет внедрения допирующих ионов в ТКФ происходит не только увеличение скорости растворения замещенных форм ТКФ, но также и появление у материала дополнительных полезных свойств. Так, внедрение стронция в структуру ТКФ улучшает клеточную пролиферацию последнего [1]. Внедрение ионов бария повышает рентгеноконтрастность материала, что позволяет наблюдать с помощью рентгеновских методов за процессом лечения.

ТКФ и его стронций -замещенные формы (0,01SrТКФ и 0,1SrТКФ) синтезировали двумя методами. Для синтеза осаждением из водных растворов солей использовали водные растворы: нитрата кальция, нитрата стронция, двухзамещенного фосфата аммония – все растворы концентрации 0,5 моль/л. В качестве щелочного агента применяли 10%-ный водный раствор аммиака. Осаждение проводили при комнатной температуре, добавляя раствор фосфата аммония к смеси нитратов кальция и стронция или кальция и бария при скорости оборотов лопастной мешалки 450 мин⁻¹. Скорость добавления фосфата аммония в реактор составляла 20 мл/мин. В продолжении синтеза поддерживали кислотность реакционной смеси на уровне 6,5-6,8, добавляя по каплям 10%-ный водный раствор аммиака. Расчет реагентов проводили в соответствии с уравнением (1):



где $x = 0; 0,1; 0,01$; $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$.

Порошки ТКФ, 0,01SrТКФ, 0,1SrТКФ, 0,01BaТКФ, 0,1BaТКФ были получены с использованием механоактивации [2]. Взаимодействие реагентов происходило по уравнению (2):



где $x = 0; 0,1; 0,01$, $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$.

Активацию исходных компонентов, количества которых были рассчитаны в соответствии с уравнением 2, проводили в планетарной мельнице ПМ-1 (Россия). Рентгенофазовый анализ всех ТКФ, полученных осаждением из растворов, выявил, что они являются однофазными и характеризуются структурой витлокита. В то время как соединения, полученные механоактивацией, являются композитами из ГА и ТКФ. Синтезированные порошки пригодны для получения керамики.

Работа выполнена в рамках Госзадания № №075-00328-21-00

1. Schumacher, M., Lode, A., Helth, A., & Gelinsky, M. Acta biomaterialia, 2013, V.9(12), 9547-9557.
2. Сурменова, М. А., Сурменев, Р. А., Чайкина, М. В., и др. Физика и химия обработки материалов, (3), 51-60.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ γ – Al_2O_3 С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ФОРМОЙ, РАЗМЕРОМ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ЧАСТИЦ

Скворцов К.В.¹, Козерожец И.В.^{1,2}, Семенов Е.А.², Панасюк Г.П.²

¹НИТУ «МИСиС», кафедра общей и неорганической химии, кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Москва, Россия

²Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН, Москва, Россия
Irinal35714@yandex.ru

Согласно литературным данным синтезу наноразмерных порошков уделяется большое внимание. Наноразмерные частицы – это частицы, которые имеют размеры менее 100 нм хотя бы в одном направлении. Актуальной областью применения наноразмерных порошков оксида алюминия является изготовление на их основе высокоплотной керамики. Главным требованием, предъявляемым к таким наноразмерным порошкам, является слабая агломерация наночастиц.

Целью данной работы является апробация метода получения наноразмерных частиц γ – Al_2O_3 с контролируемой формой, размером и фазовым составом частиц.

В работе использовали: оксохлорид алюминия производства ООО «Метахим» (химическая формула $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{C}_{16-n}$); сахараоза о.с.ч.

При постоянном перемешивании кипящего пересыщенного раствора сахараозы добавляли порционно оксохлорид алюминия до его полного растворения и образования пересыщенного раствора оксохлорида алюминия и сахараозы. В ходе реакции при постоянном перемешивании реакционная смесь меняла цвет от бледно-желтого до буро-коричневого с вспениванием и увеличением в объеме реакционной смеси. Полученное буро-коричневое вязкое вещество помещается в сушильный шкаф СНОЛ и прогревается при температуре 300°C в течении 8 часов. При этом получается буро-коричневый пылеобразный порошок с высоким содержанием углерода. Для удаления углерода и получения неагломерированного порошка γ – Al_2O_3 его прогревают на воздухе при 800°C в течении 8 часов.

На дифрактограмме вязкой коричневой массы (рис. 1-1) фиксируется гало, что указывает на рентгеноаморфность образца. На дифрактограмме наноразмерного порошка γ – Al_2O_3 (рис. 1-2), фиксируются рефлексы, характерные для кристаллической структуры γ – Al_2O_3 . На рис. 2. представлены ПЭМ – и СЭМ – изображения полученного γ – Al_2O_3 .

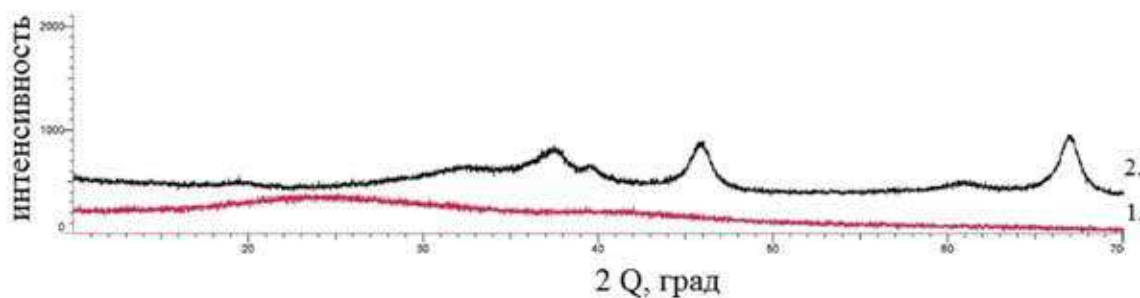


Рис. 1. Дифрактограммы вязкой коричневой массы, полученной из оксохлорида алюминия, растворенного в кипящем водном растворе сахараозы, прогретого при 350°C (1) и наноразмерного порошка γ – Al_2O_3 , полученного путем прогрева при 800°C вязкой коричневой массы (2).

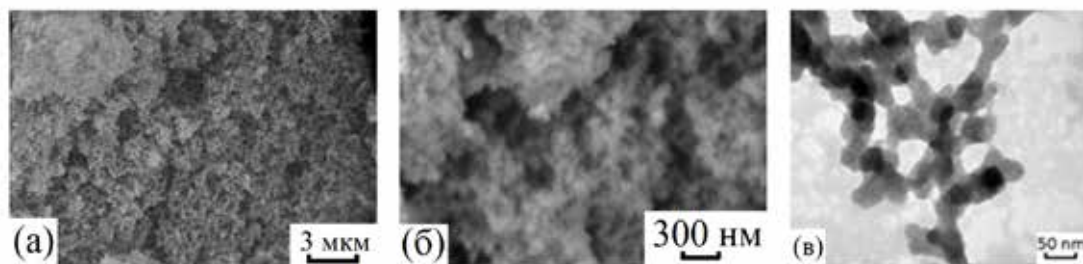


Рис. 2. ПЭМ – (а, б) и СЭМ – изображения (в) γ – Al_2O_3 , полученного при последовательном прогреве на воздухе при 100°C и 800°C из оксохлорида алюминия растворенного в горячем водном растворе, содержащем сахараозу.

Полученный материал может иметь широкое техническое применение, в частности при создании теплоизолирующих строительных панелей и красок, как компонент порошкового огнетушителя, в криогенной технике и в других областях современной техники.

ПЛЕНКИ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ НА ПОДЛОЖКАХ LiNbO_3 : СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Смирнова М.Н.², Серокурова А.И.¹

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
smirnova_macha1989@mail.ru

Методом ионно-лучевого распыления – осаждения получены пленки железиттриевого граната (YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) на подложках сегнетоэлектрика LiNbO_3 . Синтезированные пленочные гетероструктуры, на поверхности которых могут распространяться спиновые волны, предполагается использовать в устройствах стрейнтроники – нового направления микроэлектроники, в котором эффекты обусловлены упругими механическими деформациями, приводящими к изменениям электрических, магнитных, оптических и других свойств материалов. Предполагается, что на основе структур ферромагнетик-сегнетоэлектрик могут быть созданы новые функциональные элементы в устройствах взаимного преобразования магнитных и электрических величин.

Мишени для синтеза пленок YIG были получены из порошкообразного $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, который, в свою очередь, был синтезирован методом сжигания геля. В качестве подложек использовался монокристаллический LiNbO_3 с ориентацией (100) и толщиной 830 мкм.

Получение гетероструктур YIG/ LiNbO_3 осуществлялось в два этапа. На первом этапе методом ионно-лучевого напыления – распыления проводилась планаризация поверхности подложки LiNbO_3 до ее наноразмерной шероховатости. Затем на подложку LiNbO_3 был напылен слой YIG толщиной 0,1 мкм, который затем кристаллизовался на воздухе при температуре 820°C в течение 5 минут. После этого, с целью удаления дефектов, образующихся в пленке в процессе ее кристаллизации, слой $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ утонялся до толщины не более 20 нм. После этого проводилось повторное напыление слоя YIG толщиной 500 нм.

На **рис.** показано поперечное сечение структуры $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{LiNbO}_3$. На поперечном разрезе хорошо заметен интерфейс, параллельный геометрической границе раздела слоев, как контрастный переход между светлой и темной областями, принадлежащими соответственно ферромагнитной и сегнетоэлектрической фазам.

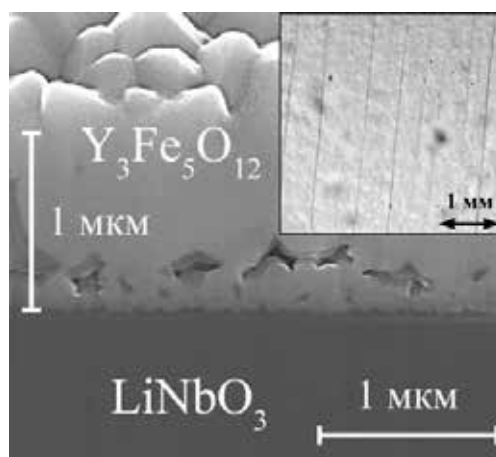


Рис. РЭМ-изображение поперечного сечения структуры YIG/ LiNbO_3 (на вставке – внешний вид поверхности слоя YIG).

Из данных РФА следует, что после первого отжига слоя YIG рефлексы как от слоя YIG, так и от подложки LiNbO_3 несколько смещены относительно своих первоначальных (равновесных) положений, что свидетельствует об упруго-напряженном состоянии YIG на подложке ниобата лития. После повторного нанесения слоя феррит-граната и аналогичного отжига рефлексы смещаются ближе к своему равновесному значению. Это свидетельствует о полной релаксации упругих напряжений и формировании более качественной структуры YIG на ниобате лития.

Данные магнитных измерений показали, что намагниченности насыщения слоя YIG толщиной 0,5 мкм на подложке ниобата лития достигается в поле 0,2 Тл и составляет 0,7 значения соответствующей намагниченности насыщения монокристаллического объемного $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Анализ спектров поверхностных спиновых волн, распространяющихся в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (0,5 мкм) / LiNbO_3 (830 мкм), при развертке магнитного поля H на частоте $F = 9$ ГГц позволил установить, что указанные структуры можно использовать для разработки СВЧ фильтров с узкой полосой пропускания, линий задержки в магнитооптических устройствах хранения и обработки информации.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Соболев А.Н., Стенина И.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

sashas1997@yandex.ru

В настоящее время наиболее часто в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах используется графит, характеризующийся целым рядом недостатков, таких как относительно быстрая деградация, большая объемная деформация во время интеркаляции/деинтеркаляции лития, низкий Li-интеркаляционный потенциал, при котором возможно прорастание дендритов лития. Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) является одним из наиболее перспективных материалов для замены графита ввиду своей безопасности и сравнительно высокой теоретической разрядной емкости (175 мАч/г). Однако из-за низких значений электронной и ионной проводимости LTO при циклировании на высоких скорости разряда/заряда его разрядная емкость значительно снижается, что ограничивает применение в устройствах, где требуется повышенная мощность. Среди способов улучшения электрохимических характеристик одним из наиболее перспективных представляется создание на поверхности вещества слоя углеродного наноматериала различных форм, в частности нанотрубок и наночешуек. Также возможно совмещение этого метода с дополнительным измельчением итогового материала. В связи с вышесказанным, целью данной работы стало создание композитов на основе титаната лития и углеродных нанотрубок и наночешуек с последующей их обработкой в шаровой мельнице и исследование электрохимических характеристик полученных материалов.

Синтез титаната лития проводили золь-гель методом с использованием лимонной кислоты. Углеродные наноматериалы добавляли к LTO после отжига при 800°C на воздухе. Затем материалы подвергали механической обработке в шаровой мельнице со скоростью помола 200 об./мин. Полученные композиты были характеризовали с помощью методов РФА, БЭТ, СЭМ, измерения электропроводности и электрохимического тестирования. Результаты электрохимического циклирования продемонстрировали, что электрохимические характеристики образцов, обработанных ультразвуком при добавлении углеродных компонентов, значительно ниже таковых образцов, не подвергнутых такой обработке. Показано, что при добавлении 5% (масс.) углеродного наноматериала не происходит заметного роста величин разрядной ёмкости, однако повышается способность композита к циклированию на высоких скорости разряда/заряда, а для достижения значительного положительного эффекта требуется добавление 10% (масс.) углеродного компонента. Электрохимические емкости образцов, содержащих в своём составе углеродные нанотрубки, оказались выше таковых для материалов с наночешуйками. Так несмотря на то, что начальная разрядная ёмкость при плотности тока 20 мА/г для образца, содержащего в своём составе 10% углеродных наночешуек достигала 175 мАч/г, при повышении плотности тока до 3200 мА/г она снижалась до 28 мАч/г. В то же время для композита на основе LTO и 10% углеродных нанотрубок эти показатели составили соответственно 175 и 98 мАч/г.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00769).

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОГО РЕНАНИТА CaNaPO_4 , ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРУЗИОННОЙ 3D - ПЕЧАТИ

Тошев О.У.¹, Сафронова Т.В.^{1,2}, Шаталова Т.Б.^{1,2}, Лукина Ю.С.³, Малютин К.В.⁴

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

⁴Московский политехнический университет, Москва, Россия

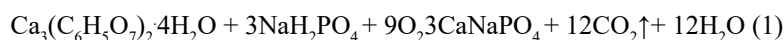
otabektoshev0995@mail.ru

Керамика на основе фосфатов кальция очень широко применяется в медицине для лечения дефектов костной ткани. В случае регенеративного подхода при лечении дефектов костной ткани, в состав материалов для костных имплантатов вводят биорезорбируемые фазы, которые по сравнению с гидроксипатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обладают большей резорбируемостью. Среди резорбируемых фаз стоит упомянуть трикальциевый фосфат β – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Ca/P = 1,5); пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Ca/P = 1); полифосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (Ca/P = 0,5); кальций – натриевый ренанит CaNaPO_4 .

Одним из методов получения керамических имплантатов сложной формы с заданной архитектурой является экструзионная печать по созданной компьютерной трехмерной модели. В качестве экструдированного материала могут быть использованы высококонцентрированные суспензии фосфатов кальция.

Целью данной работы являлось получение биорезорбируемого керамического материала, на основе ренанита CaNaPO_4 , обжигом цементного камня, изготовленного из порошковой смеси, включающей цитрат кальция $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 с использованием формования при помощи экструзионной 3D – печати.

Для расчёта состава порошковой смеси использовали реакцию:

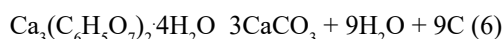
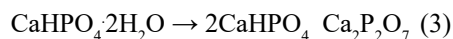


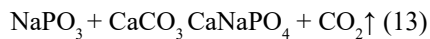
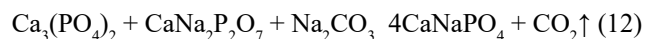
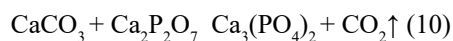
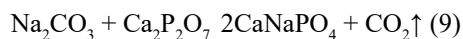
В качестве исходной смеси использовали порошки $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 в мольном соотношении, соответствующему уравнениям реакций (1), которые предварительно были гомогенизированы в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 15 минут. Полученной пастой наполняли латексную форму и оставляли твердеть на воздухе в течение суток. В случае послойного 3D - формования при экструзионной печати, порошки смешивали с 0,5% и 1% растворами натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) при соотношении раствор/порошок=0,8.

Фазовый состав образцов цементного камня на основе $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ и NaH_2PO_4 , полученного с использованием пластического формования и формования с использованием 3D-печати, был представлен монетитом (CaHPO_4) и непрореагировавшими NaH_2PO_4 и $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Присутствие непрореагировавших солей связано с неполнотой протекания реакции при продолжительности твердения в течении 1 суток до высыхания образца. Образование монетита происходило в результате кислотно-основного взаимодействия (реакция 2):



Для получения керамики образцы цементного камня, включавшего монетит, цитрат натрия, лимонную кислоту и не вступившие в реакцию компоненты, обжигали в печи в интервале температур 500 – 900 °С с выдержкой 2 ч. В процессе термообработки компоненты в составе цементного камня подвергались термической деструкции, а образующиеся минералы взаимодействовали между собой. Формирование фазового состава керамики может быть отражено следующими реакциям (3) – (13):





Термообработка цементного камня при температуре 500°C приводила к формированию фазового состава, который включал фазы β -CaNaPO₄ и Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. При 700°C кроме β -CaNaPO₄ и Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ образуются фазы двойного пирофосфата кальция – натрия Na₂CaP₂O₇ и β -Ca₃(PO₄)₂. После обжига при 900°C по данным РФА в керамике обнаружена только фаза β -CaNaPO₄. Полученный материал на основе β -CaNaPO₄, обладающий способностью к медленному растворению, может быть использован в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00550.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТОВ НИКЕЛЯ

Фадеева И.В.¹, Прокопова О.В.², Волчкова Е.В.²

¹*ИИМЕТ РАН, Москва, Россия*

²*МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия*

olgaprokopova1998@mail.ru

Нанодисперсные титанаты переходных металлов широко известны как магнитные и полупроводниковые материалы, востребованные в полупроводниковой промышленности, оптических системах, катализаторах и др. сферах. Титанат никеля находит применение в качестве трибологического покрытия для снижения трения и износа при высоких температурах. Синтез титаната никеля (NiTiO_3) можно осуществлять различными способами, например, с использованием органических производных титана: оксалатных комплексов или тетрабутоксититана или твердофазным взаимодействием оксидов титана и никеля. Наиболее серьезные недостатки этих синтезов заключаются в сложности получения однородных однофазных частиц продукта [1]

Альтернативным способом получения титаната никеля является разложение гетерометаллических титаносодержащих диметилглиоксиматов никеля. Поэтому целью работы явился синтез титаносодержащих диметилглиоксиматов никеля, определение состава образующихся продуктов и выявления оптимальных условий синтеза. Выбор в качестве лиганда диметилглиоксима обусловлен несколькими факторами, в частности, тем что диметилглиоксим обладает ярковыраженной комплексообразующей способностью по отношению к ионам никеля; также известно [2], что диметилглиоксимат никеля взаимодействует с Льюисовскими кислотами, в частности, с четыреххлористым титаном, с образованием гетерометаллических соединений. При этом образующиеся координационные соединения способны растворяться в органических растворителях, таких как диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил. Поэтому гетерометаллические титаносодержащие диметилглиоксиматы никеля перспективны с точки зрения получения покрытий из титаната никеля.

Синтез титаносодержащего диметилглиоксимата никеля проводили в растворе хлороформа из четыреххлористого титана и диметилглиоксимата никеля. В результате взаимодействия выделено вещество сиреневатого цвета, которое исследовали методами РФА, термогравиметрии, ЭПР спектроскопии.

Изучение термической устойчивости выделенного соединения методом термогравиметрии показало, что вещество устойчиво до 44°C. Потеря массы образца сопровождается широким эндозффектом в области 50-192 °C, который может быть обусловлен сублимацией вещества. Дальнейшее нагревание сопровождается рядом экзоэффектов в диапазоне температур 242-533 °C, связанных с процессами разрушения комплекса и окисления лигандов. Согласно РФА продукта термоллиза, основной кристаллической фазой является NiTiO_3 , присутствует также до 5% масс. оксидов никеля и титана, а также углерода.

Исследования титаносодержащих диметилглиоксиматов никеля выполнены в рамках инициативной темы № 145-ИТХТ (МИРЭА-Российский технологический университет) Синтезы соединений проведены в рамках Госзадания № 075-00328-21-00.

[1] Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties / Materials Research Bulletin - 2009 - 44 - p.1797-1801 / Yonghong Ni, Xinghong Wang, Jianming Hong.

[2] Chandra, R., & Singh, R. R. (1992). Reaction of Titanium Tetrachloride with Nickel (II) Bischelates of Some Oximes. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 22(2-3), 311-320.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

**Хапаева П.Ю., Шмелев М.А., Воронина Ю.К, Гоголева Н.В.,
Сидоров А.А., Еременко И.Л.**

*Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН
polina.sinichkina@inbox.ru*

В настоящее время интенсивно исследуются вопросы синтеза координационных соединений, содержащих атомы двух металлов разной природы, связанных мостиковыми лигандами. Их необычные физико-химические свойства, фотолюминесценция, магнетизм, каталитическая активность, могут регулироваться природой металлов и лигандов. Карбоновые кислоты выделяются возможностью сочетать мостиковую и хелатную координацию при связывании атомов металлов, а также возможностью изменения как основности и протяженности, так и стерических особенностей кислоты. В частности, анионы малоновой кислоты способны связываться всеми четырьмя атомами кислорода, играя как роль хелатирующего, так и мостикового лиганда. Кроме того, малоновые кислоты также позволяют изменить заместитель при атоме углерода, влияя на структуру и свойства выделяющихся комплексов [1].

В случае d^{10} -элементов большинство структур получены для Zn, а о химии соединений Cd известно достаточно мало. Однако, биологическая активность кадмия вызывает большой интерес. Кроме того, энергетические уровни кадмия отличны от цинка [2], что может влиять на эффективность энергетического переноса на ион лантанида в комплексах при люминесценции, что перспективно для поиска новых фотолюминесцентных материалов.

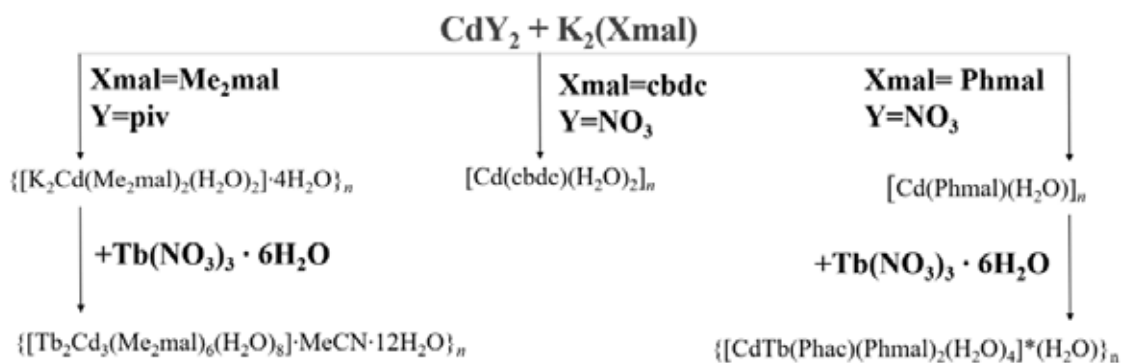


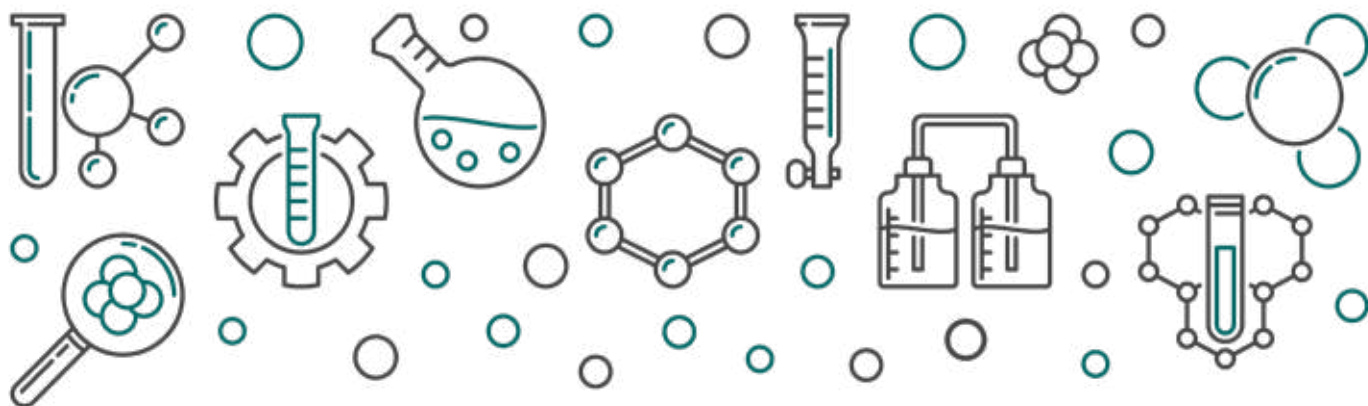
Рис. 1. Синтез соединений

Было выполнено варьирование природы заместителя аниона малоновой кислоты при синтезе комплексов кадмия-калия. Обнаружено, что кадмий-калийский комплекс выделяется только в реакции с диметилмалоновой кислотой $\{[\text{K}_2\text{Cd}(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$. В то время, как в случае с cbdc-анионом или Phmal-анионом кристаллизуются только слоистые полимеры $[\text{Cd}(\text{Xmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$. Оказалось возможным получение Cd-Tb комплексов диметилмалоновой и фенилмалоновой кислот путем обменной реакции при введении $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в Cd-K системы. Выделены 2D-полимеры $\{[\text{Tb}_2\text{Cd}_3(\text{Me}_2\text{mal})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot \text{MeCN} \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{CdTb}(\text{Phac})(\text{Phmal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^*(\text{H}_2\text{O})\}_n$ на основе моноядерных фрагментов с моно- и бисхелатной координацией малонат-анионов атомом лантанида, связанных в полимер за счет мостиковой координации карбоксилата атомами кадмия. Причем в случае фенилмалонатного соединения происходит частичное декарбоксилирование Phmal в процессе реакции и в кристаллическую структуру входит дополнительный фенилацетат-анион, достраивающий координационное окружение Cd (Рис.1). Все синтезированные комплексы охарактеризованы по данным монокристалльного РСА, CHN-анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181).

[1] Dobrokhotova Z.V., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Chernyshev V.V., Emelina A.L., Bukov M.A., Goloveshkin A.S., Bushmarinov I.S., Sidorov A.A., Bogomyakov A.S., Kovba M.L., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 3116–3127.

[2] Chi Y.-X., Liu Y.-Q., Hu X.-S., Tang X.-Y., Liu Y.-J., Jin J., Niu S.-Y., Zhang G.-N. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V.1. P. 73-80.



СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ:
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
И СВОЙСТВА»

ФЛЭШ - ДОКЛАДЫ



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ДЛИННОМЕРНЫХ СТЕРЖНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Антипов М.С., Константинов А.С., Чижиков А.П., Бажин П.М.

Лаборатория пластического деформирования материалов ИСМАН

mora1997@mail.ru

На сегодняшний день изучение структурных свойств новых материалов и изделий, полученных методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), представляют научный и практический интерес. С каждым годом возрастает область применения полученных материалов и изделий в сферах машиностроения, инструментальной и авиационной промышленности страны. Перспективным и бурно развивающимся методом является СВС-экструзия [1], которая сочетает процессы горения в режиме СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование.

В институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мерджанова методом СВС-экструзии были получены длинномерные стержни диаметром 3 мм и 5 мм и длиной от 100 мм до 300 мм. Целью настоящего исследования являлось сопоставление структуры, фазового состава и физико-механических свойств полученных стержней.

Были изготовлены два типа образцов для проведения ряда экспериментов. Полученные результаты исследования РФА представлены на рисунке 1. Как показали результаты РФА в зависимости от диаметра полученного стержня фазовый состав не меняется. Материал состоит из 5 фаз: TiC , $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$, $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$, Ti , Ni .

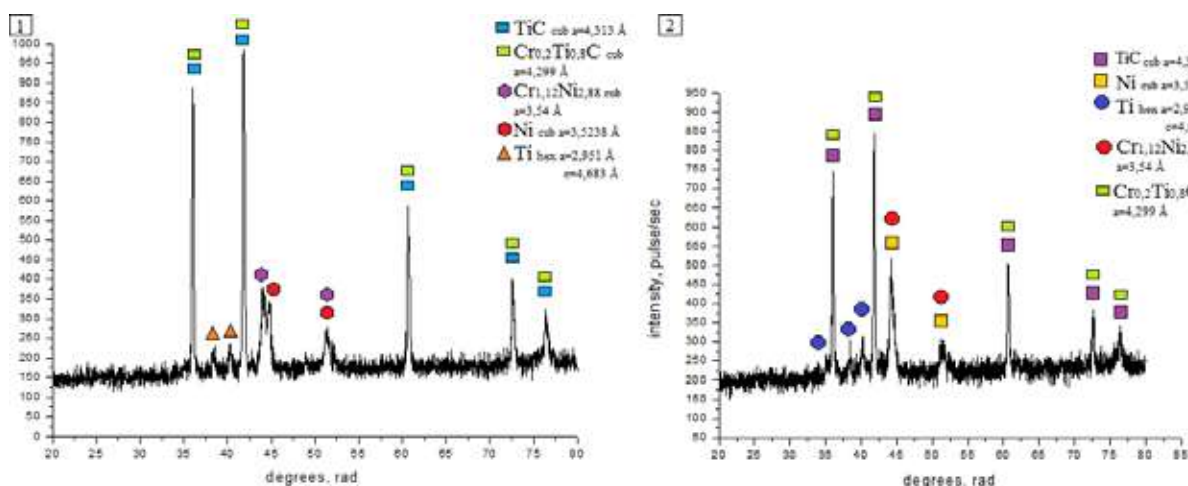


Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ состава стержней: № 1 – диаметр 3 мм, № 2 – диаметр 5 мм.

После получения результатов СЭМ было рассчитано среднее значение образовавшихся зерен. На рисунке 2 показаны зоны, которые были увеличены в 4000 раз.

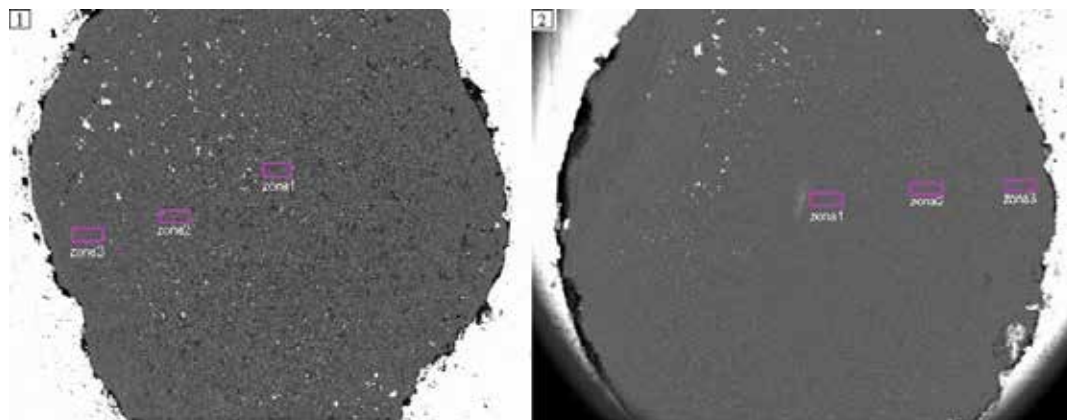


Рисунок 2 – Общий вид плоскости полученных стержней: №1 – 3 мм, №2 – 5 мм.

Для стержня диаметром 3 мм размер зерен составил: зона 1 – 3,9 мкм, зона 2 – 3,8 мкм, зона 3 – 3,8 мкм. Для стержня диаметром 5 мм размер зерен составил: зона 1 – 3,8 мкм, зона 2 – 3,8 мкм, зона 3 – 3,8 мкм.

Таким образом, можно утверждать тот факт, что длинномерные стержни диаметрами 3 и 5 мм, полученные методом СВС-экструзии, не отличаются друг от друга размером зерен и фазовым составом. Данный факт говорит о том, что тепловые и деформационные условия при СВС-экструзии стержней различного диаметра идентичные.

Работа выполнена по гранту Президента РФ № МД-2909.2021.4.

[1] Константинов А.С., Болоцкая А.В., Бажин П.М., Столин А.М. Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2017. № 4 (56). С. 160-165.

ПРОТОНИРОВАННАЯ 11-АМИНОУНДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА В РОЛИ КАТИОНА И ПАССИВИРУЮЩЕГО АГЕНТА В 2D И 3D ПЕРОВСКИТАХ

Беликова Д.Е., Фатеев С.А.

*Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах,
МГУ имени М.В. Ломоносова
belikova.daria123@gmail.com*

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидных перовскитов – самая быстроразвивающаяся область фотовольтаики. Так, рекордный КПД перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) вырос с 3,8% в 2009 году до 25,8% в 2020. Одним из преимуществ перовскитных солнечных элементов в сравнении с наиболее широко используемыми сегодня кремниевыми является производство растворными методами, а также малая необходимая толщина слоя перовскита, что дает возможность создания тонкопленочных и гибких солнечных элементов. Помимо этого, в последние годы ведутся исследования тандемных солнечных элементов кремний-перовскит с рекордным КПД более 29%.

Слоистые перовскиты – одна из разновидностей гибридных галогенидных перовскитов, их структурной особенностью является чередование слоёв со структурой перовскита со слоями объёмных органических катионов. Функциональные характеристики данных материалов делают их перспективными для применения в различных областях фотовольтаики и оптоэлектроники. В частности, в последние годы в большом количестве работ была продемонстрирована возможность значительного увеличения КПД и стабильности устройств за счёт использования различных объёмных алкиламмонийных галогенидов, образующих на поверхности плёнки 3D перовскита так называемый «пассивирующий слой» слоистого перовскита (2D/3D пассивация). Однако для большинства алкиламмонийных катионов сравнительно небольшого размера возможна постепенная диффузия в объём слоя 3D перовскита, сопровождающаяся разрушением пассивирующей зернограничной фазы. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых органических ионов, структура и размер которых не позволяет им мигрировать с интерфейса, а также изучение свойств образуемых ими фаз слоистых перовскитов.

В данной работе в качестве межслоевого катиона была опробована протонированная 11-аминоундекановая кислота (AUDAH^+). Наличие карбоксильной группы необходимо для правильной ориентации молекул и образования пассивирующего слоя между светопоглощающим слоем перовскита и подстилающим слоем оксида, что известно для случая протонированной 5-аминовалериановой кислоты (AVA^+), которая широко применяется в качестве добавки, модифицирующей интерфейсы и улучшающей КПД и стабильность ПСЭ [1]. Преимуществом AUDAH^+ в сравнении с AVA^+ является большая длина углеродной цепи, обеспечивающая стабилизацию структуры зернограничных фаз слоистых перовскитов.

На данном этапе работы были впервые синтезированы 3 новых фазы слоистых галогенидных перовскитов с числом слоёв $n = 1$ ($\text{AUDAH}_2\text{PbI}_4$) и $n = 2$ ($\text{AUDAH}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ и $\text{AUDAH}_2\text{FAPb}_2\text{I}_7$, где MA^+ - катион метиламмония, FA^+ - катион формидиния). В частности, продемонстрировано получение монокристаллов и однофазных тонких плёнок данных соединений. Была проведена комплексная характеристика оптических свойств новых фаз слоистых перовскитов с использованием спектроскопии поглощения, диффузного отражения, а также время-разрешенной и стационарной фотолюминесцентной спектроскопии при различных температурах. В результате для всех соединений была определена оптическая ширина запрещённой зоны, энергия связи экситонов, природа эмиссионных переходов и время жизни носителей заряда.

Следующим этапом работы являлось исследование влияния нанесения иодида 11-аминоундекановой кислоты на тонкие плёнки 3D перовскита MAPbI_3 . Подбор оптимальных условий нанесения, таких как растворитель, концентрация иодида, температура и длительность отжига, позволяет добиться значительного увеличения оптических свойств, а также фото- и термостабильности перовскита, при этом не происходит образования поверхностных низкоразмерных фаз. Полученные результаты позволяют говорить о возможности применения AUDAH^+ в качестве пассивирующего слоя в перовскитных солнечных элементах.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 19-73-30022).

[1] G. Grancini *et al.*, “One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering,” *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/ncomms15684.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV) С СИЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Биричевская К.В.^{1,2}, Васильева Д.Н.^{1,3}, Козлова Т.О.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

birichevskayakv@gmail.com

Кристаллические ортофосфаты редкоземельных элементов имеют широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности. Среди данного класса соединений наименее изученными являются ортофосфаты церия(IV). Такие соединения обычно характеризуются трехмерным каркасом, содержащим пустые или заполненные туннели. Эта особенность объясняет ионообменную способность и сорбционные свойства таких соединений. В литературных данных содержатся сведения о двойных и смешанных ортофосфатах церия(IV), которые являются хорошими ионообменными материалами. Например, в структуре ортофосфата $K_2Ce(PO_4)_2$ присутствуют каналы с катионами калия, которые могут обмениваться на другие катионы с близким ионным радиусом или ионы гидроксония [1]. Назарали и др. синтезировали ортофосфат $Ce(PO_4)_{1.5}(H_2O)(H_3O)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, который, благодаря туннельной структуре, показал высокую сорбционную емкость по отношению к ионам щелочных металлов. Авторы отметили селективность ионного обмена в следующем ряду $Li^+ > Na^+ = K^+ > Rb^+ > Cs^+$ [2].

Целью данной работы стало исследование ионообменных свойств кристаллических ортофосфатов церия(IV). Для анализа материалов использовали растровую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ и инфракрасную спектроскопию.

Для анализа взаимодействия сильных оснований (KOH, NaOH, NH_4OH , гидроксид тетраметиламмония) с ортофосфатами церия(IV) использовали церийфосфатный гель и кристаллические соединения состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, $NH_4Ce_2(PO_4)_3$, $CeOHPO_4$, полученные по методикам [3-5], соответственно. В ходе экспериментов навеску каждого ортофосфата церия(IV) суспензировали в 10 мл растворов сильных оснований в закрытых емкостях в течение 2-х недель при комнатной температуре, затем промывали дистиллированной водой в течение двух недель, после этого сушили при 60°C.

По результатам рентгенофазового анализа после вымачивания ортофосфатов церия(IV) в растворе аммиака, а также $CeOHPO_4$ в растворах всех оснований значимых изменений в структуре соединений не происходило. В случае взаимодействия $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ с растворами 1 М KOH и 1 М NaOH формировалась смесь аморфного продукта, CeO_2 и $CePO_4$. Во всех остальных случаях образовался аморфный продукт и CeO_2 .

[1] S. Bevara, S.N. Achary, S.J. Patwe, et al. Crystal Structure and Cation Exchanging Properties of A Novel Open Framework Phosphate of Ce (IV) // AIP Conf. Proc. 2016, 1731, 140040.

[2] M. Nazaraly, M. Quarton, G. Wallez, et al. $Ce(H_2O)(PO_4)_{3/2}(H_3O)_{1/2}(H_2O)_{1/2}$, a second entry in the structural chemistry of cerium (IV) phosphate // Solid State Sci. 2007, 9, 672–677.

[3] T.O. Shekunova, A.E. Baranchikov, O.S. Ivanova, et al. Cerous phosphate gels: Synthesis, thermal decomposition and hydrothermal crystallization paths // J. Non-Cryst. Solids, 2016, 447, 183–189.

[4] T.O. Shekunova, S.Ya. Istomin, A.V. Mironov, et al. Cerium(IV) phosphates' crystallization pathways under hydrothermal conditions: a search for new phases with a tunnel structure // Eur. J. Inorg. Chem., 2019, 27, 3242–3248.

[5] T.O. Kozlova, A.V. Mironov, S.Y. Istomin, et al. Meet the Cerium(IV) Phosphate Sisters: $Ce^{IV}(OH)PO_4$ and $Ce^{IV}_2O(PO_4)_2$ // Chem. Eur. J., 2020, 26(53), 12188–12193.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА СОСТАВА NiCo_2O_4 С АНИЗОТРОПНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

**Бочарова В.А.^{1,2}, Симоненко Т.Л.^{1,3}, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹, Мурадова А.Г.²,
Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Valentina_2000@bk.ru

Разработка современных, эффективных, экологически чистых устройств накопления и хранения электроэнергии на сегодняшний день является одним из важнейших векторов развития современной альтернативной энергетики. Такие технологии позволят обеспечить устойчивое автономное энергоснабжение потребителей как в сфере коммунально-бытового сектора и промышленности, а также электротранспорта и портативных носимых устройств. В данном контексте особое внимание исследователей привлекают электрохимические конденсаторы (суперконденсаторы), к несомненным достоинствам которых можно отнести высокую мощность, скорость заряда/разряда, а также удельную емкость, которая в расчете на единицу объема в 20-200 раз выше, чем у традиционных конденсаторов и батарей [1]. Известно, что рабочие характеристики энергонакопителей в значительной степени определяются как их химическим составом, так и дисперсностью и микроструктурными свойствами. Среди широкого разнообразия электродных материалов наиболее перспективными при создании высокоэффективных суперконденсаторов можно выделить соединения со структурой шпинели (NiCo_2O_4 , CoMoO_4 , NiMoO_4 и т.п.), характеризующиеся более высокой окислительно-восстановительной активностью, электропроводностью, а также величиной удельной ёмкости по сравнению с индивидуальными оксидами переходных металлов. Дополнительного улучшения рабочих характеристик суперконденсаторов возможно достичь при получении электродных материалов с развитой микроструктурой, в частности, иерархической организацией составляющих их частиц [2]. Среди различных методов формирования подобных организованных наноструктур наиболее эффективным и вариативным является гидротермальный синтез, позволяющий формировать широкий спектр различных вариантов микроструктуры [3-5].

В данной работе был изучен процесс гидротермального синтеза одномерных анизотропных наноструктур состава NiCo_2O_4 , а также исследовано влияние условий синтеза на дисперсность и микроструктурные особенности полученных наноматериалов. На первом этапе был приготовлен разбавленный водный раствор (0,2М) хлорида никеля и нитрата кобальта, смешанных в заданном стехиометрическом соотношении. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли водный раствор триэаноламина ($\phi = 10\%$) для достижения значения $\text{pH} = 9,6-9,8$. Далее реакционную смесь переносили в тefлоновый автоклав и проводили гидротермальную обработку при трёх различных температурах: 120°C , 140°C и 160°C (2ч.). Образовавшуюся в ходе синтеза дисперсную фазу отделяли и промывали дистиллированной водой путём циклического центрифугирования, а затем проводили её сушку (100°C , 3 ч) и дополнительную термообработку на воздухе при 400°C в течение 5 часов. Данные рентгенофазового анализа подтвердили, что выбранные условия синтеза и последующей термообработки позволили получить целевой оксид с кубической кристаллической структурой типа шпинели (JCPDS № 20-0781). Результаты РЭМ свидетельствуют о том, что полученные порошки характеризуются иерархической организацией структуры и состоят из наноллистов, латеральный размер которых составляет порядка нескольких сотен нанометров, а толщина – порядка 10-20 нм (по данным ПЭМ). Изучение микроструктуры образцов в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отражённых электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа также подтверждают формирование однородных продуктов целевого состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым учёным и аспирантам (проект СП-2407.2019.1).

1. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // J. Alloys Compd. 2020. V. 832. 154957.
2. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Features of Hydrothermal Growth of Hierarchical Co_3O_4 Coatings on Al_2O_3 Substrates // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. No. 9. P. 1174-1182.
3. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO_3 Nanostructures under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. No. 4. P. 459-465.
4. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al_2O_3 Substrates under Hydrothermal Conditions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. No. 9. P. 1292-1297.
5. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. Obtaining of NiO Nanosheets by a Combination of Sol-Gel Technology and Hydrothermal Treatment Using Nickel Acetylacetonate as a Precursor // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V.64. No. 14. P. 1753-1757.

ФТОРЦИРКОНАТНЫЕ СТЁКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ЭРБИЯ

Ваймугин Л.А.^{1,2}, Бреховских М.Н.¹

¹Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН

²Химический факультет МГУ, Москва, Россия

leonvay@rambler.ru

Фторидные стекла - перспективные материалы для оптики [1], ионики, лазерной техники [2], фотокатализа и радиоэкологического контроля. Среди многих стеклообразующих галогенидных систем особый интерес вызывают системы на основе тетрафорида циркония (ZBLAN).

Получена высокотемпературным двустадийным синтезом в атмосфере аргона группа образцов с общей формулой: $58\text{ZrF}_4 \cdot (20-x)\text{BaF}_2 \cdot x\text{BaHal}_2 \cdot 2\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF} + y\text{ErF}_3$, где $x = 0, 5, 10, 20$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $y = 0, 0,3, 1, 4$.

Свойства (термические, оптические и спектроскопические) синтезированных образцов изучены при помощи методов ДТА, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

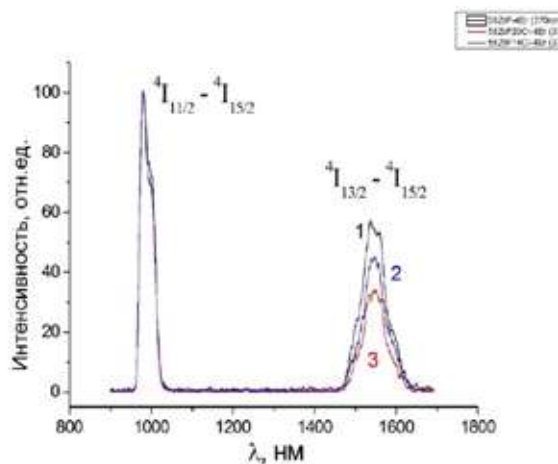


Рис. 1. Спектры люминесценции хлор-фторцирконатных стекол с 4% ErF_3 : 1 – фторидное стекло, 2 – 14,4 % BaCl_2 , 3 – 20% BaCl_2

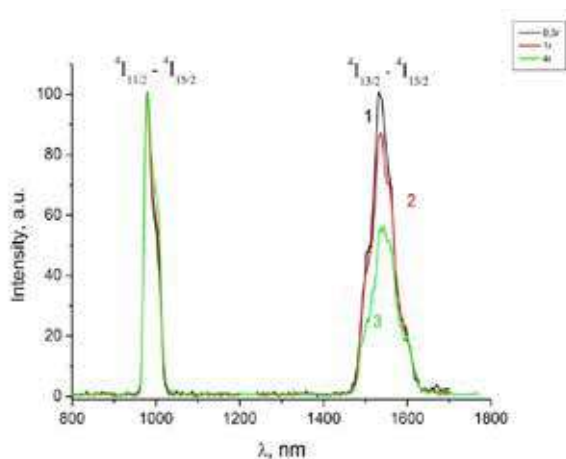


Рис.2. Спектры люминесценции Er^{3+} во фторцирконатном стекле: 1 – 0,3% ErF_3 , 2 – 1% ErF_3 , 3 – 4% ErF_3

Обнаружено, что на соотношение между интенсивностями переходов с разных уровней влияет состав стекла. На рисунках 1 и 2 приведены соответственно спектры люминесценции ионов эрбия в стеклах ZBLAN с разными концентрациями ErF_3 (0,3-4 молярных %) и BaCl_2 (20 молярных %, 14,4 молярных % и 0 молярных %), обусловленные переходами с нижних возбужденных уровней $^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{13/2}$, соответственно, на основной уровень $^4\text{I}_{15/2}$.

Из рисунков 1 и 2 следует, что увеличение концентрации эрбия и хлора вызывает ослабление полосы 1,5 мкм относительно полосы 980 нм. Это указывает на уменьшение скорости безызлучательной релаксации с уровня $^4I_{11/2}$ на уровень $^4I_{13/2}$, поскольку эта безызлучательная релаксация - основной механизм заселения уровня $^4I_{13/2}$. Уменьшение скорости безызлучательной релаксации с $^4I_{11/2}$ при увеличении концентраций эрбия и хлора должно приводить к усилению полосы 2,7 мкм, которая также обусловлена переходом с уровня $^4I_{11/2}$.

[1] Михтеева Е. Ю., Михтеев С. Ш. Средний порядок в многокомпонентных стеклах // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2018. № 6. С. 9-14.

[2] Асеев В. А., Варакса Ю. А., Клементьева А. В., Колобкова Е. В., Никоноров Н. В., Синицын Г. В., Ходасевич М. А. Спектрально-люминесцентные и информационные характеристики прозрачных свинцово-фторидных наностеклокерамик, активированных ионами эрбия // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 108. № 5. С. 763-770.

МОСVD СИНТЕЗ ГИБРИДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МУНТ И НАНОПОКРЫТИЙ ОКСИКАРБИДА МОЛИБДЕНА

Вилков И.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

mr.vilkof@yandex.ru

Создание на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) гибридных наноматериалов является перспективным направлением исследований. МУНТ благодаря высокой механической прочности, по меньшей мере на порядок превосходящей прочность стали, могут использоваться в качестве упрочняющих добавок в разнообразные конструкционные композитные материалы. Однако, для обеспечения прочной адгезии между матрицей композита и МУНТ необходимо модифицирование поверхности нанотрубок. Формирование интерфейса МУНТ в виде металлического, карбидного или оксидного нанопокртия является перспективным методом обеспечения прочной связи между компонентами композита. Гибридные наноматериалы на основе углеродных нанотрубок, декорированных молибденсодержащими нанопокртиями, будут исследованы в качестве армирующей компоненты в алюмоматричных композитных материалах. Ещё одной существенной областью применения подобного рода материалов может стать гетерогенный катализ. МУНТ являются перспективным носителем каталитических нанопокртий, обеспечивая пространственную разделённость, доступность нанопокртия для продуктов реакции и высокую удельную поверхность, сравнимую с нанотрубками $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Многостенные углеродные нанотрубки были получены каталитическим методом с использованием ферроцена (FeCp_2) и толуола (PhMe) в качестве прекурсоров [1]. Синтез гибридного материала осуществлялся методом МОСVD из паров гексакарбонила молибдена (Mo(CO)_6) в качестве прекурсора нанопокртия оксикарида молибдена (MoOC). Навеска МУНТ составляла 0,4 г, Mo(CO)_6 варьировалась от 1 до 6 г. При этом температура реактора была экспериментально подобрана и составила 300°C .

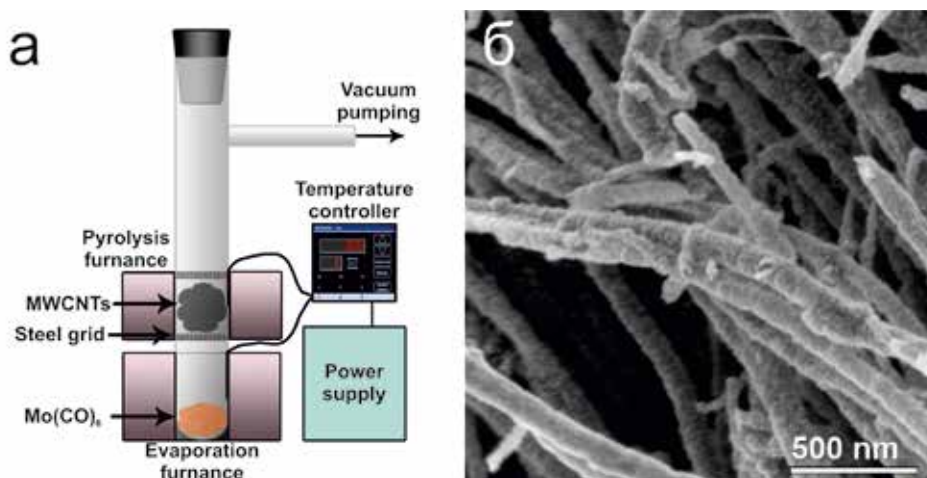


Рис. 1. Принципиальная схема установки МОСVD синтеза гибридного материала $\text{MoOC}/\text{МУНТ}$ (а), снимок СЭМ гибридного материала $\text{MoOC}/\text{МУНТ}$ (б)

Для полученных образцов гибридных наноматериалов $\text{MoOC}/\text{МУНТ}$ были изучены различные физико-химические свойства. Согласно электронной микроскопии гибридный наноматериал представляет собой МУНТ, декорированные сплошным покрытием, толщина которого зависит от исходной навески Mo(CO)_6 и составляла от 10 до 60 нм. Нанопокртие имеет малую степень кристалличности, размер кристаллитов составляет 2-5 нм. Основными кристаллическими фазами, входящими в состав образца, согласно РФА и электронной микродифракции являются МУНТ и кубический MoOC (PDF 00-017-0104). В соответствии с энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) основной химический состав нанопокртия представлен композицией атомов Mo , C и O .

Полученные гибридные наноматериалы $\text{MoOC}/\text{МУНТ}$ продемонстрировали значительную каталитическую активность в процессах дегидрирования углеводородов в совокупности с увеличенным сроком службы.

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 18-79-10227, а также в рамках выполнения госзадания ИМХ РАН с использованием оборудования ЦКП «Физика и технология микро- и наноструктур» (ИФМ РАН) и «Аналитический центр ИМХ РАН».

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ДОПИРОВАННОГО КАРБОКСИЛАТАМИ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ, ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ.

Вяльцев М.Б.*

* *Факультет Наук о Материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: mikhail.vialtsev@icloud.com*

Порой требуется измерять температуру быстро движущихся, маленьких и труднодоступных объектов, когда обычные контактные термометры неприменимы. В таких случаях лучшим решением является высокоточная люминесцентная термометрия. Координационные соединения лантанидов, в частности тербия и европия, являются наиболее амбициозными материалами для люминесцентной термометрии. Они известны узкими стационарными эмиссионными полосами и высокой интенсивностью люминесценции, которая, несмотря на низкую поглощающую способность самих лантанидов, обеспечивается благодаря эффекту “антенны”. Комбинируя соединения различных лантанидов, можно использовать самый точный температурный отклик LIR – соотношение интегральных интенсивностей полос люминесценции двух металлов, что, благодаря “внутреннему стандарту”, избавляет от необходимости дополнительных калибровок термометра.

Существуют работы, посвящённые высокотемпературной термометрии на основе неорганических материалов, имеющих высокую термическую стабильность, но низкую яркость люминесценции. С другой стороны, органические соединения лантанидов, обладая высокой интенсивностью люминесценции, за редким исключением, термически нестабильны. Однако некоторые ароматические карбоксилаты лантанидов обладают как необходимой температурной стабильностью (вплоть до 400°C), так и высокой интенсивностью люминесценции. Таким образом, целью данной работы является проверка возможности использования композитного материала на основе полимера, допированного мелкодисперсной механической смесью карбоксилатов тербия и европия, для высокотемпературной люминесцентной термометрии.

В качестве объектов исследования были выбраны $\text{Eu(mfb)}_3\text{Vphen}$ и Tb(czb)_3 , где Hmfb – монофторбензойная кислота, Vphen – батофенантролин, Hczb – 4-(9Н-карбазол-9-ил)бензойная кислота, так как в нашей лаборатории было доказано, что они обладают высокой термической стабильностью и яркой люминесценцией. Для удобства нанесения на поверхности полученные комплексы были допированы в полистирол, выбор которого был обусловлен доступностью, термической стабильностью и хорошими механическими свойствами. В качестве температурного отклика был выбран

$$LIR = \frac{I(\text{Tb}^{545\text{ нм}})}{I(\text{Eu}^{612\text{ нм}})}.$$

В результате работы были получены и подробно охарактеризованы композиты $\text{PS}|\text{Tb(czb)}_3$, $\text{PS}|\text{Eu(mfb)}_3\text{Phen}$ и $\text{PS}|\text{Tb(czb)}_3|\text{Eu(mfb)}_3\text{Phen}$. Показано, что все люминесцентные характеристики, включая спектры люминесценции и квантовые выходы, практически не чувствительны к допированию люминофоров в полистирол. Изучая термическое поведение, было выявлено, что интенсивность люминесценции ожидаемо уменьшается с ростом температуры. При этом эффективность температурного гашения люминесценции КС тербия и европия различна, что подтверждает правильность выбора LIR в качестве температурного отклика. Таким образом, был получен первый в истории органический материал для высокотемпературной термометрии на основе КС лантанидов $\text{PS}|\text{Tb(Czb)}_3|\text{Eu(mfb)}_3\text{Phen}$, чувствительность которого достигает 1,4 %/K.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА И ФОРМЫ

Главинская В.О., Сюккалова Е.А., Бобрышева Н.П.,
Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
vladaglavinskaia@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей биомедицины является восстановление костных дефектов. Для целей инженерии костной ткани активно применяют керамику на основе гидроксиапатита – основного неорганического компонента кости, который обладает высокой биосовместимостью. Тем не менее, до сих пор актуальна проблема регулирования механических характеристик керамики, которое, по нашему мнению, может быть реализовано путем использования для получения скаффолдов наночастиц гидроксиапатита различного размера и формы. В [1] показано, что эти параметры значительно влияют на термические свойства материала, которые определяют условия получения керамики. В связи с этим, целью данной работы является определение взаимосвязи морфологических параметров наночастиц гидроксиапатита и их термических свойств.

Для получения морфологических рядов наночастиц гидроксиапатита (частицы одного размера, но с различным соотношением осей, и частицы одной формы, но разного размера) использовали метод осаждения и гидротермальные условия, а также источники гидроксил-ионов различной природы. Морфологические параметры и состав поверхности полученных порошков были изучены методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, определена удельная поверхность. Показано, что в зависимости от природы исходного реагента и использованного метода синтеза формируются наночастицы гидроксиапатита стержнеобразной формы с размерами от 13 до 34 нм в толщину и от 30 до 120 нм в длину.

Термические свойства наночастиц гидроксиапатита изучали на воздухе в интервале от 25 до 1200°C методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; после проведения измерений был изучен фазовый состав образцов. Полученные данные указывают на существование трех температурных интервалов изменений состояния наночастиц. Первый интервал связан с потерей адсорбированной, связанной и интеркалированной воды при разных температурах. Второй интервал связан с удалением CO_2 , перекристаллизацией, и спеканием наночастиц гидроксиапатита. На третьем участке происходит разложение гидроксиапатита с образованием пирофосфата кальция или трикальцийфосфата. Конкретный продукт и температура разложения зависят от морфологических параметров исходных наночастиц.

Исследования были проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Нанотехнологии».

[1] Syukkalova E.A., Sadetskaya A.V., Demidova N.D., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Voznesenskiy M.A., Osmolovskaya O.M. The effect of reaction medium and hydrothermal synthesis conditions on morphological parameters and thermal behavior of calcium phosphate nanoparticles // *Ceramics International*. 2021. Vol. 2 №2. P. 2809-2821

ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА AACVD НА МИКРОСТРУКТУРУ ПЛЁНОК ZnO

**Горбань Ю.М.¹, Мокрушин А.С.², Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.²,
Севастьянов В.Г.², Кузнецов Н.Т.²**

¹Факультет Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ

²Лаборатория Химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН

snowcatcher@bk.ru

Аэрозольное напыление из газовой фазы (AACVD) – газофазный метод получения плёнок путём атомизации жидкого раствора прекурсора в капли аэрозоля субмикронного размера, распределенных в газообразной среде. Впоследствии аэрозоль транспортируется в нагретую реакционную зону, где растворитель подвергается быстрому испарению и/или разложению, образуя на поверхности подложки плёнку заданного химического состава. [1].

Целью данной работы было получение тонких наноструктурированных ZnO из $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ методом AACVD в различных режимах и исследование их микроструктуры, морфологии и фазового состава.

Синтез плёнок ZnO осуществляли на специальной установке, состоящей из ультразвукового генератора, кварцевого реактора, трубчатой печи и обратного холодильника. Осаждение аэрозоля происходило в нагретой зоне реактора на датчик из Al_2O_3 при температурах 350, 375, 400°C, 425 и 450°C. В качестве прекурсоров использовали 0.05 моль/л раствор ацетилацетоната цинка в ацетоне, в качестве газа-носителя – азот. Время осаждения составляло 1 час.

Термическое поведение прекурсоров изучали методом ДТА/ДСК/ТГА в токе воздуха в диапазоне температур 25–600°C. Микроструктуру, морфологию и дисперсность полученных покрытий исследовали с применением СЭМ, фазовый состав – РФА.

Микроструктура плёнок ZnO, полученных при разных температурах, (по данным СЭМ) заметно отличается друг от друга. Плёнка, полученная при 400°C состоит из частиц с формой правильной шестиугольной призмы. С повышением температуры размеры частиц уменьшаются. Плёнки ZnO, полученные во всем режимах синтеза являются высокодисперсными, полностью покрывающие поверхность подложки. Микроструктура плёнок ZnO, полученных при температурах 400-450°C представлена на рис. 1

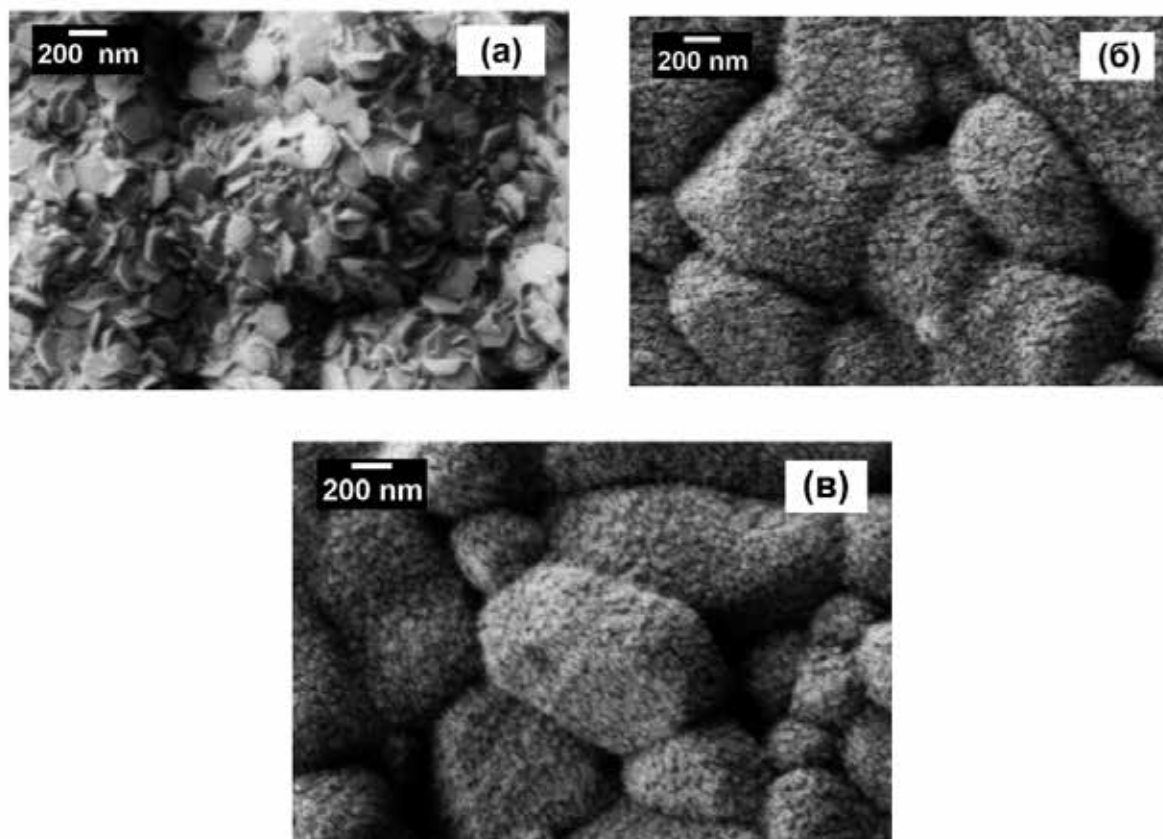


Рис. 1 Микроструктура плёнок ZnO, полученных методом AACVD при температуре 400 (а), 425 (б) и 450°C (в)

Данные РФА показали, что оксид цинка, полученный при температурах синтеза 400–450°C имеет гексагональную кристаллическую решетку типа вюрцита, с увеличением температуры синтеза средний размер частиц уменьшается, шестигонная форма становится менее выраженной.

Таким образом, были получены тонкие наноструктурированные плёнки ZnO методом AACVD при различных температурах синтеза. Показано, что при увеличении температуры синтеза происходит существенно изменения в микроструктуре и дисперсности плёнок.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00309)

[1] X. Hou and K. L. Choy, "Processing and applications of aerosol-assisted chemical vapor deposition," Chem. Vap. Depos., vol. 12, no. 10, pp. 583–596, 2006.

КРАСНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Глушкова В.В.¹, Моисеева Л.В.^{1,2}, Бреховских М.Н.¹

Лаборатория высокочистых веществ ИОНХ РАН, Москва, Россия

²ИОФ РАН, Москва, Россия

glushkova44@bk.ru

В последнее время проводятся исследования по разработке светодиодных источников «теплого» белого света. Одним из решений этой задачи является добавление красного люминофора, эффективно возбуждаемого УФ или синим светодиодом, к исходному желтому люминофору на основе граната. В связи с этим значительные перспективы имеют люминофоры, легированные ионами марганца различной валентности, которые в зависимости от матрицы могут излучать красный свет. В настоящей работе исследовали влияние замещения фтора хлором на оптические свойства легированных марганцем фторцирконатных стекол состава $56\text{ZrF}_4 \cdot 14\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 4\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$ (ZBLAN). Фторхлорцирконатные ZBLAN(Cl) стекла получали частичной или полной заменой BaF_2 на BaCl_2 в исходной шихте. Марганец вводили в шихту в виде Mn^{4+} с MnO_2 или в виде Mn^{2+} с MnF_2 в концентрации от 0,2 до 1 мол.%. УФ возбуждение (365 нм) стекол вызывает люминесценцию, спектр которой зависит от состава стекла. В ZBLAN:Mn спектр люминесценции состоит из широкой полосы с максимумом в области 550 нм, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в ионе Mn^{2+} . Люминесценция Mn^{2+} наблюдается во всех стеклах, вне зависимости от того в какой валентности марганец вводился в шихту, и определяется условиями синтеза. Замена BaF_2 на BaCl_2 в шихте вызывает длинноволновое смещение полос поглощения и люминесценции. УФ-край пропускания ZBLAN:Mn расположен при 270 нм, а в ZBLAN(Cl):Mn край смещен до 330 нм. В спектрах пропускания Mn^{2+} дает слабые полосы поглощения, обусловленные запрещенными по спине переходами. Максимум полосы люминесценции для стекла с полной заменой BaF_2 на BaCl_2 расположен в районе 610 нм, что очень близко к оптимальной длине волны для красного люминофора, используемого в белых светодиодах. Смещение полос поглощения и люминесценции в сторону больших длин волн в ZBLAN(Cl):Mn вызвано нефелоуксетическим эффектом, вызванным большей ковалентностью связей ионов марганца с ионами хлора по сравнению с их связями с ионами фтора.

Таким образом, синтезирован новый красный люминофор на основе фторхлорцирконатного стекла, легированного ионами марганца, который имеет перспективы применения в светодиодных источниках белого света.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-13-00407

СИНТЕЗ ГИДРОЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ВАНАДИЛА В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДА ВАНАДИЯ(V)

**Григорьева М.К.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

masha_grigoreva_01@list.ru

Электрохромные материалы широко изучаются с момента их появления, благодаря своим уникальным характеристикам. Такие материалы способны изменять свои оптические свойства в ответ на приложенный электрический ток или напряжение при низком энергопотреблении, поэтому могут быть легко интегрированы во многие научные и технологические приложения [1]. В настоящее время их коммерческое применение сосредоточено на «умных» окнах, которые позволяют управлять светом и теплом, поступающим в комнату, что способствует энергосбережению. Среди оксидов переходных металлов, обладающих электрохромными свойствами, оксид ванадия(V) является уникальным из-за его способности окрашиваться как на аноде, так и на катоде [2]. Существуют различные методы получения данного оксида, такие как золь-гель технология, гидротермальный метод, электроосаждение и т.д. [3]. Перспективными прекурсорами для синтеза различных оксидных материалов золь-гель и гидротермальным методами являются комплексы класса алкокси-β-дикетонатов металлов, поведение которых в ходе синтеза оксида можно регулировать с помощью состава координационной сферы [4,5]. Данное исследование посвящено изучению синтеза и свойств алкоксиацетилацетонатных комплексов ванадила в качестве прекурсоров.

Для проведения частичного деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные раствор ацетилацетоната ванадила в бутиловом спирте подвергался длительной термообработке. Протекающий процесс изучался при помощи ИК- и УФ-спектрофотометрии, а также рефрактометрии. Для полученных растворов комплексов с различной степенью замещения ацетилацетонатных лигандов была изучена гидролитическая активность с использованием ротационной вискозиметрии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-33-90136).

Список литературы:

- [1] Granqvist C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices // Thin Solid Films. 2014. V.564. P.1.
- [2] Mortimer R. J. Electrochromic materials // Annual Review of Materials Research. 2011. V.41. P.241.
- [3] Ban. C., Whittingham, M.S. Nanoscale single-crystal vanadium oxides with layered structure by electrospinning and hydrothermal methods // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P.1721.
- [4] Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu., Mokrushin A.S., Solovey V.R., Pozharnitskaya V.M., Simonenko E.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Lizunova A.A., Kozodaev M.G., Markeev A.M., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Pen plotter printing of Co3O4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 832. № 154957
- [5] Mokrushin A.S., Fisenko N.A., Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Bukunov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor // Talanta. 2021. V. 221. № 121455

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ $\text{Bi}_{1,4}\text{Er}_{0,6}\text{Ru}_2\text{O}_7 - 50$ МАСС. % Bi_2O_3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА

Дергачева П.Е., Кульбакин И.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

polinadergacheva@mail.ru

На сегодняшний день перспективными материалами ионно-транспортных мембран для выделения чистого кислорода из воздуха считаются композиты на основе оксида висмута, который обладает высокой кислород-ионной проводимостью в средней области температур (600–800 °C) [1]. Однако оксид висмута склонен к растрескиванию при термоциклировании из-за полиморфных превращений и достаточно проблематично подобрать совместимый с ним электронный проводник с высокой проводимостью. Решением может быть использование композита на основе $\text{Bi}_{1,4}\text{Er}_{0,6}\text{Ru}_2\text{O}_7 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ с высокой селективностью и проницаемостью по кислороду, не подверженный растрескиванию при смене температур.

В настоящей работе получен и охарактеризован керамический композит из $\text{Bi}_{1,4}\text{Er}_{0,6}\text{Ru}_2\text{O}_7 - 50$ масс. % Bi_2O_3 , для которого в диапазоне температур 730–800 °C коэффициент проницаемости кислорода составил $1,2-1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/см/с при селективности (соотношении потоков кислорода к азоту) > 100 . Сравнимые с другими материалами среднетемпературных мембран транспортные характеристики [2], а также устойчивость данных композитов при термоциклировании указывают на перспективу их использования в ионно-транспортных мембранах для селективного концентрирования чистого кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта «УМНИК», договор № 13972ГУ/2019 от 14.05.2019.

[1] Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.

[2] Zhang C., Sunarso J., Liu S. Designing CO_2 -resistant oxygen-selective mixed ionic–electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 2941–3005.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Деянков Д.А.¹, Анохин Е.О.², Горбачев Е.А.², Трусков Л.А.¹

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

²*Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
gingerzealot@gmail.com*

В настоящее время, в связи с дефицитом редкоземельных металлов и повышением стоимости производства магнитов на их основе, возросла необходимость в поиске новых и в улучшении характеристик уже хорошо известных магнитных материалов. Особое внимание привлекает направление разработки многофазных систем, магнитные фазы в которых связаны обменным взаимодействием. Магнитные композиты с обменным взаимодействием превосходят изначальные компоненты по общей магнитной энергии.

В качестве магнитотвердого ядра для композита были использованы наночастицы гексаферрита стронция. Они были получены с помощью стеклокерамического метода: смесь прекурсоров подвергалась высокотемпературному плавлению и быстрой закалке через металлические валки для получения стекла, затем стекло подвергалось изотермической термообработке для кристаллизации фазы гексаферрита. Частицы гексаферрита выделяли растворением боратной матрицы в растворе соляной кислоты.

Исходя из магнитных характеристик, вторым материалом для композита были предложены магнитомягкие феррит кобальта и магнетит. Оболочка из феррита кобальта была получена путём разложения в инертной атмосфере аргона ацетилацетоната кобальта (II) в высококипящем неполярном растворителе (гексадекане) с использованием наночастиц гексаферрита в качестве центров кристаллизации в присутствии ПАВ (олеиновой кислоты). Получение оболочки из магнетита проводилось в аналогично, прекурсором выступал ацетилацетонат железа (III), но в реакционную смесь был дополнительно добавлен олеиламин в качестве восстановителя. По окончании синтеза магнитные частицы отделяли от растворителя с помощью магнитной сепарации, а затем отмывали от ПАВ с помощью серии гидрофилизирующих веществ (гексан, ацетон, этанол, вода, раствор щёлочи). Была получена серия композитов $\text{SrFe}_{11,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ с различным номинальным объёмным соотношением фаз (1:4, 1:2, 1:1, 2:1), а также композит $\text{SrFe}_{11,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с номинальным отношением фаз 1:1.

Исследованы фазовый и химический составы, микроморфология и магнитные свойства композитов. Полученный материал представляет собой ансамбль композитных наночастиц, в которых две магнитные фазы структурированы по типу «сэндвича»: в качестве ядра (середины) выступает пластинчатая частица гексаферрита стронция, с двух главных сторон которой находятся слои феррита кобальта. Согласно магнитным измерениям, петли магнитных гистерезисов полученных композитов имеют только одну точку перегиба, причем в широком интервале температур (5 – 300 К). Это свидетельствует о том, что две магнитные фазы в полученных наносэндвичах обменно-связаны друг с другом. Показано, что максимальная магнитная энергия композитных частиц при комнатной температуре имеет немонотонную зависимость от соотношения фаз, наивысшая величина достигается для образца с содержанием феррита 25%. Охлаждение этого композита ниже температуры блокировки феррита кобальта приводит к значительному повышению максимальной магнитной энергии композита до 1.2 МГсЭ, на +240% относительной комнатной температуры.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДИОКСИДА ТИТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Духова Ю.С.,^{1,2} Евдокимова А.В.²

¹Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

juliaduhova200@mail.ru

Целлюлоза - это самый доступный, устойчивый и возобновляемый ресурс, который привлекал большое внимание в последние десятилетия и стимулировал исследователей к разработке материалов на основе целлюлозы с новыми функциями. Целлюлозные материалы с нанометровым размером по меньшей мере в одном измерении называются наноцеллюлозой [1]. Кроме того, наноцеллюлоза может служить полимерной матрицей для органических или неорганических агентов в форме наночастиц, нановолокон или нанопластинок [2, 3]. Материалы на основе наноцеллюлозы охватывают широкий спектр применений: от биосенсоров, устройств хранения энергии и гибкой электроники до иммобилизации ферментов, заживления ран, биоразлагаемой упаковки, материалов, абсорбирующих CO₂, очистки воды и извлечения масла [3, 4].

Хотя наноцеллюлоза является ценным материалом, она не проявляет особых электрических, магнитных или антибактериальных свойств, необходимых для некоторых биомедицинских применений. Наночастицы оксидов металлов вызвали большой интерес благодаря своим особым оптическим, электронным, магнитным и антибактериальным свойствам [5]. Оксид цинка (ZnO), оксид меди (CuO), оксид магния (MgO) и диоксид титана (TiO₂) интенсивно изучается для медицинских препаратов, биоцидов, катализаторов, электроники, оптических устройств, биосенсоров и других современных применений.

В нашей работе, используемый наноразмерный диоксид титана анатаз – брукитной модификации, был синтезирован с помощью низкотемпературного золь-гель синтеза в водной среде, где в качестве прекурсора выступал тетраизопропоксид титана и азотная кислота, как пептизирующий агент. Для получения нанокристаллической целлюлозы нами был предложен подход, основанный на использовании медноаммиачного комплекса для перевода целлюлозы в раствор молекулярной формы с последующей регенерацией посредством кислотного гидролиза в 20% растворе серной кислоты.

Оригинальность проведенного исследования заключается в том, что впервые были соединены преимущественные характеристики нанокристаллической целлюлозы со специфическими свойствами наноразмерного диоксида титана путем химической модификации, а также расширена область применения данных гибридных материалов. Проведен комплексный анализ физико-химических, а также фотокаталитических и адсорбционных свойств полученных наноматериалов.

[1] Kargarzadeh H. Advances in cellulose nanomaterials // Cellulose. – 2018. – V. 25. – № 4. – 2151–2189p.

[2] Farooq A. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials // Int. J. Biol. Macromol. – 2020. – V. 154. – 1050–1073p.

[3] Zhang Q. Methods and applications of nanocellulose loaded with inorganic nanomaterials: A review // Carbohydr. Polym. – 2020. – V. 229. – 115454p.

[4] Siqueira G. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications / Siqueira G., Bras J., Dufresne A. // Polymers – 2010. – V. 2 – № 4 – P.728–765.

[5] Tian J. Application of nanomaterials in sample preparation // J. Chromatogr. A. – 2013. – V. 1300. – 2–16c.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Евдокимова А.В.^{1,2}, Евдокимова О.Л.²

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет*

² *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

anastasia.eudokimova@mail.ru

Бактериальное заразительное прикосновение является одной из важнейших проблем общественного здоровья человека и безопасности пищевых продуктов [1]. На самом деле, быстрое развитие резистентных к лекарственным препаратам бактерий снижает эффективность обычных антибиотиков, и часто требуются высокодозные методы лечения, что вызывает повышенную токсичность. Это побудило к разработке новых эффективных антибактериальных систем, возможно действующих с помощью новых механизмов, которые могли бы препятствовать возникновению бактериальной резистентности [2].

Чтобы решить эту проблему, применение самих неорганических наночастиц (НЧ) в качестве их сочетание с органическими полимерами для производства антибактериальных гибридов. Материалы были предложены в качестве мощной альтернативы обычным антибиотикам [3]. Преимущества НЧ включают их исключительную антимикробную активность против ряда патогенов, отсутствие эффекта резистентности, терапевтическая эффективность в более низких дозах, низкие побочные эффекты, специфичность, не токсичность, высокая стабильность, биосовместимость [4]. Гибридные материалы с органическим / неорганическим или био–неорганическим характером представляют собой не только новую область фундаментальных исследований, но также, благодаря своим замечательным новым свойствам и многофункциональной природе, гибриды открывают перспективы для многих новых применений в чрезвычайно разнообразных областях. Органические / неорганические гибридные материалы, полученные с помощью золь-гель подхода, быстро стали увлекательной новой областью исследований в области материаловедения. Бурное развитие деятельности в этой области в последнее десятилетие привело к значительному прогрессу как в фундаментальном понимании золь-гель процесса, так и в разработке и применении новых органических/неорганических гибридных материалов. Полимер-неорганический нанокомпозит представляет собой интересный подход к улучшению разделительных свойств полимерных материалов, поскольку они обладают свойствами как органических, так и неорганических, такими как хорошая проницаемость, селективность, механическая прочность, а также термическая и химическая стабильность. Настоящая работа направлена на повышение эффективности антибактериальной терапии с помощью разработки новых типов гибридных органо-неорганических наноматериалов, полученных на основе водных суспензий наноцеллюлозы и наночастиц TiO_2 , Fe_3O_4 и Cu_2O и их комбинаций ($\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) [5] в различных соотношениях. Проведен комплексный анализ физико-химических, а также фотокаталитических и адсорбционных свойств полученных наноматериалов. Исследование антибактериальных свойств полученных пленок проведено против грамотрицательных (*E.coli*) и грамположительных (*Bacillus cereus*, *B. thuringiensis* subsp. *Israelensis*) бактерий с помощью диффузионных методов. В результате, применение наноцеллюлозы в качестве биоматрицы в сочетании с наночастицами оксидов металлов позволило получить материалы в виде пленочных структур, обладающих новыми, не присущими целлюлозе свойствами, такими как бактерицидными, магнитными, фотокаталитическими.

[1] Liu C. Antimicrobial nanomaterials against biofilms: An alternative strategy // *Environ. Rev.* – 2017. – V. 25. – № 2. – 225–244p.

[2] Xu C. Antibacterial activity and a membrane damage mechanism of Lachnum YM30 melanin against *Vibrio parahaemolyticus* and *Staphylococcus aureus* / Xu C., Li J., Yang L., Shi F., Yang L., Ye M. // *Food Control* – 2017. – V. 73 – P.1445–1451.

[3] Wang L. The antimicrobial activity of nanoparticles: Present situation and prospects for the future // *Int. J. Nanomedicine.* – 2017. – V. 12. – 1227–1249p.

[4] Negut I. Treatment strategies for infected wounds // *Molecules.* – 2020. – V. 23. – № 9.

[5] Evdokimova O.L. Preparation of hybrid nanocomposites based on nanoscale cellulose and magnetic nanoparticles with photocatalytic properties / Evdokimova O.L., Fedulova A.D., Evdokimova A. V., Kusova T. V., Agafonov A. V. // *Perspektivnye Materialy* – 2019. – № 7 – P.34–41.

РАДИОЯРКОСТНЫЕ КОНТРАСТЫ И ИЗЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Ефимов А.Ю., Лященко А.К., Дуняшев В.С.

Лаборатория структуры водных растворов ИОНХ РАН, Москва, Россия

aleksey301291@mail.ru

Различие интенсивности сигналов радиотеплового излучения объектов обусловлено различием их собственной излучательной способности. Эти различия, при одинаковой термодинамической температуре объектов, можно охарактеризовать как радиояркостные контрасты. В настоящей работе, такие контрасты получены для образцов воды и водных растворов нитратов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), в широкой области концентраций в лабораторных условиях. Параметры радиояркости систем, полученные с использованием высокочувствительного радиометра ($\nu = 61.2$ ГГц), сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой (мм) области спектра (см. рис. 1). Расчетные данные получены с использованием формулы Френеля, которая отражает связь комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\nu)$ (диэлектрические свойства) с коэффициентом отражения $R(\nu)$ (оптические свойства). Наблюдается как согласие, так и небольшое количественное расхождение экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров для рассмотренных систем.

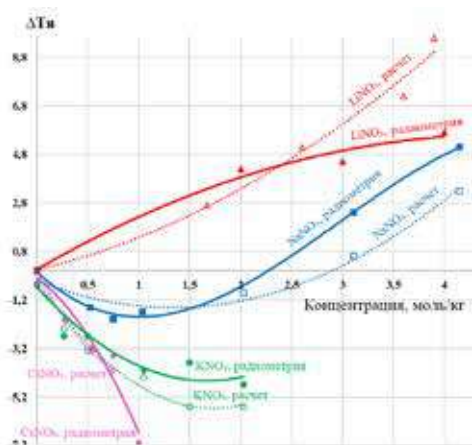


Рис.1. Концентрационные зависимости разностей радиояркостных температур растворов и воды: $\Delta T_{\text{я}} = T_{\text{я}}(\text{раствора}) - T_{\text{я}}(\text{воды})$.

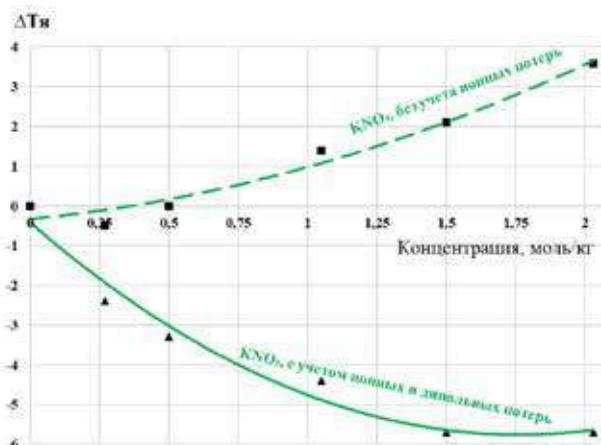


Рис.2. Концентрационные зависимости $\Delta T_{\text{я}}$ с учетом и без учета ионных потерь для растворов нитрата калия

Расхождение сравниваемых параметров может определяться не только погрешностями измерений, но и выбором исходной релаксационной модели. Также значения времени релаксации τ в случае растворов разных солей могут несколько отличаться в релаксационных моделях разных авторов. В целом, ряд изменений параметров радиояркости соответствует изменению гидратации катиона (в ряду их кристаллохимических радиусов). В то же время изменения гидратации влияют как на структурно-кинетическую подвижность воды, так и на подвижность самих ионов и, связанные с ней процессы электропроводности. Суммарное излучение определяется суммой двух вкладов, связанных с гидратационными дипольными и ионными потерями. Оба вклада на миллиметровых волнах дают сопоставимые вклады в суммарную величину эффекта (при разных для различных ионов доминирующих вкладах). Динамика молекул воды под действием разных катионов в рассматриваемом случае меняется не сильно из-за сильного нарушающего действия нитрат-иона, однако этот вклад несомненно присутствует. Роль второй составляющей связанной с влиянием динамики самих ионов и, связанных с ней, электропроводности и ионных потерь на высоких частотах также необходимо учитывать. В качестве примера, на рис. 2 приведены расчетные данные $\Delta T_{\text{я}}$ для растворов нитрата калия, где в одном случае учитывались как ионные, так и дипольные потери, в другом – ионные потери были упущены. Из рисунка следует, что ионный вклад может определять знак концентрационного изменения параметров радиояркости рассматриваемых систем. Все это определяет наличие радиояркостных контрастов в многокомпонентных растворах и более сложных водных системах и может влиять на другие свойства растворов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИАПАТИТ-ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТ

Ихлова А.М., Фомин А.С., Антонова О.С., Титов Д.Д., Коновалов А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр. 49, 119334
aihlova@imet.ac.ru

На данный момент, в качестве костных имплантатов используются биологические и синтетические материалы [1]. Несмотря на то, что материалы биологического происхождения схожи с натуральной костью, они обладают рядом существенных недостатков, таких как высокий риск иммуноотторжения и микробиологического заражения, что приводит к ревизионным операциям по удалению имплантов [2]. В связи с этим актуален поиск синтетических материалов для замещения и восстановления костных тканей. Идеальный материал для регенерации костной ткани должен обладать биосовместимостью, а также иметь скорость биодеградации, согласованную с ростом костной ткани *de novo*. Синтетически производимая кальцийфосфорная керамика считается практически полностью биосовместимой с биологическими костными тканями. В настоящее время выявлено, что фосфаты кальция, и, в частности, гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) и трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ТКФ) близки по структуре и свойствам к неорганическому компоненту костной ткани. Данные материалы способны образовывать химические связи с костной тканью организма и способствуют образованию прочной ткани имплантата. Однако, ГА практически не биодеградирует в условиях организма, а скорость биодеградации β -ТКФ, по данным ряда исследователей, слишком высока. В связи с этим, проводятся исследования составов бифазных материалов, и их влияние на биодеградируемость. Интерес к бифазным кальцийфосфатным материалам обусловлен оптимизацией растворимости и иных физико-химических характеристик изделий (керамики, цемента, покрытий) [3]. В настоящей работе получены порошки, содержащие фазы гидроксиапатита и бета-трикальцийфосфата в различных соотношениях, изучены их свойства. Синтез материалов осуществляли осаждением из водных растворов солей, исходя из обобщенной схемы реакций:



где x, y – коэффициенты, определяющие соотношение фаз ГА и β -ТКФ. Синтезировали порошки с заложенным мольным соотношением ГА/ТКФ: 100/0, 90/10, 60/40, 40/60 и 10/90. Полученный после осаждения из растворов осадок сушили при 80°C до высыхания. Для формирования кристаллических фаз прокаливали полученный порошок при 900°C в муфельной печи в течение 1 часа. Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (Rigaku D/max-2500), Фурье-ИК спектроскопии (Thermo Electron Corporation Nicolet Avatar 330 FT-IR) и растровой электронной микроскопии (Tescan Vega, режим SE), определяли площадь удельной поверхности полученных порошков методом БЭТ низкотемпературной адсорбции азота (Tristar 3000 Micromeritics), а также изучали их активность к спеканию методом дилатометрии (DIL 402-C Netzsch) в диапазоне температур 0-1000°C.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ РАН, №075-00328-21-00.

[1] Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – 2005. М.: Наука. – 214с.

[2] Basu S., Basu B. Doped biphasic calcium phosphate: synthesis and structure //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2019. – Т. 7. – №. 3. – С. 265-283.

[3] Kivrak N., Taş A. C. Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior //Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Т. 81. – №. 9. – С. 2245-2252.

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА КОМПОЗИТОВ ФОТОПОЛИМЕР / ЛИОГЕЛЬ SiO_2

Котцов С.Ю.^{1,2}, Баранчиков А.Е.²

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73, Факультет наук о материалах

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

119991, Москва, Ленинский просп., 31

sergey12-17@yandex.ru

Аэрогели представляют собой особый тип материалов с открытой пористой трехмерной структурой, который получают из лиогелей путем полного замещения жидкой фазы на газовую. Ключевым моментом получения аэрогелеподобных материалов является стадия удаления растворителя из пор лиогеля. Поскольку при испарении жидкого растворителя происходит разрушение пористой структуры геля, растворитель удаляют путем сверхкритической сушки или сублимации кристаллизованного растворителя с получением, соответственно, аэрогелей и криогелей. Существует также возможность удаления нежидкого растворителя путем полимеризации его мономера с последующим удалением окислительным пиролизом. Однако, ранее такой подход не описывался в литературе.

Целью данной работы является разработка методики синтеза нового класса аэрогелеподобных материалов (пирогелей), получаемых путем выжигания растворителя, полимеризованного в порах геля диоксида кремния.

Синтез пирогелей проводили при помощи золь-гель метода: 2.5 мл золя диоксида кремния, полученного перемешиванием 3х моль $\text{Si}(\text{OEt})_4$, 3х моль EtOH, и 1х моль 7.5×10^{-3} М водного раствора HCl, смешивали с 2.5 мл мономера этоксилат-триметилпропанон триакрилата (ЕТРТА), содержащего ~2%_{масс.} фотоинциатора (2-гидрокси-2-метил-1-енил-1-пропанон) и добавляли 30мкл 2% водного р-ра аммиака для гелирования. Полученный гель полимеризовали путем облучения в УФ-камере Bio-link Crosslinker BLX-312 ($\lambda=312$ нм, P=36 Вт) в течение 1 часа и получали пирогель путем отжига в муфеле при 600°C на воздухе. В качестве образцов сравнения приготовили образцы ксерогеля и аэрогеля, полученные сушкой трижды промытого ацетоном от мономера ЕТРТА геля SiO_2 при атмосферном давлении и в сверхкритическом CO_2 соответственно. Часть образцов сравнения также отжигали при 600°C.

Оптимальная температура отжига (600 °C) была определена с помощью ТГА по температуре прекращения потери массы при отжиге композита геля SiO_2 с полимером ЕТРТА. Полнота удаления органического полимера из образца в ходе отжига подтверждена при помощи элементного анализа (C – 1.18%_{масс.}, H – 2.12 %_{масс.}) и рентгеноспектрального микроанализа (C – 0.7%_{масс.}) Полученные образцы пирогелей обладали высокой пористостью ($P = 83 \pm 2\%$), высокими удельной поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} = 712 \text{ м}^2/\text{г}$), объемом пор ($V_{\text{ВН}} = 0.99 \text{ см}^3/\text{г}$) и распределением пор по размерам с максимумом, рассчитанными по модели Баррета-Джойнера-Халленды. Пористые свойства полученных пирогелей значительно превосходили таковые у аналогичных ксерогелей.

Таким образом, разработана методика синтеза пирогелей – нового класса аэрогелеподобных веществ с высокими удельной поверхностью, пористостью и общим объемом пор с возможностью получения монолитов, для синтеза которых не требуется дорогостоящая установка сверхкритической сушки.

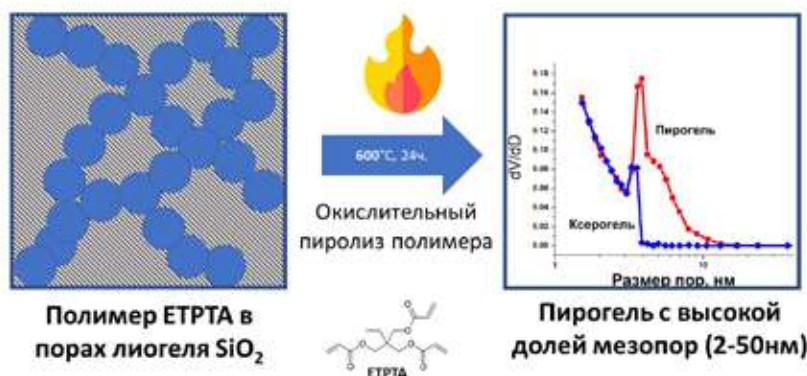


Рис. 1. Схема синтеза и распределение по размерам в полученных образцах ксерогеля (xer600) и пирогеля (pyr600)

СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПИРЕТРОИДАМ

Красноштанова С.С.¹, Иванова А.О.^{2*}, Андреев С.В.², Винокуров В.А.¹, Кулакова В.А.³

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

²ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора, Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
skraslv@gmail.com

Синтетические пиретроиды активно применяются в помещениях для борьбы с синантропными насекомыми, такими как комары, термиты и т.д., вместо более токсичных инсектицидов, таких как фосфорорганические и хлорорганические соединения. Часто в этом случае используются фумигационные средства, которые в качестве активного компонента содержат праллетрин, аллетрин, трансфлутрин. Контроль за состоянием воздушной среды при использовании фумигаторов является важным фактором оценки их безопасности.

При разработке методов определения содержания веществ в воздухе основной задачей является концентрирование аналита при пропускании пробы воздуха через сорбент. Часто для этих целей используют силикагели, в том числе с различными привитыми группами.

В этой работе на примере трансфлутрина рассмотрена возможность использования различных силикагелей для его задерживания при пропускании проб воздуха. Изучалась сорбционная емкость силикагелей различной дисперсности, а также влияние таких привитых групп, как -CN, -C18 и -NH₂.

Количественное определение трансфлутрина осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с помощью диодно-матричного детектора. Расчет содержания трансфлутрина в пробе проводили методом абсолютной градуировки.

Сорбционную емкость материалов оценивали в динамическом режиме. Через картридж, заполненный сорбентом, со скоростью 2 дм³/мин пропускали воздух, содержащий пиретроиды. Затем силикагель извлекали из картриджа, добавляли ацетон и выдерживали смесь на ультразвуковой ванне в течение 3 часов. Затем растворитель упаривали, остаток растворяли в меньшем объеме ацетонитрила и хроматографировали. На основании полученных результатов строили изотермы адсорбции.

Из полученных результатов следует, что с уменьшением дисперсности силикагеля возрастает его сорбционная емкость по отношению к трансфлутрину, из замещенных силикагелей наилучшие результаты показал силикагель с привитой фазой -C18.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Крицкая А.Д.¹, Иванова А.С.^{2*}, Истомина Л.И.^{2,3}, Серов А.А.², Сахаров К.А.⁴, Андреев С.В.²,
Винокуров В.А.¹, Соколова Т.В.³**

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

²ФБУН НИИ Дезинфектологии Роспотребнадзора, Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

⁴Singapore-HUJ Alliance for Research and Enterprise, NEW-CREATE Phase II Campus for Research Excellence and Technological Enterprise (CREATE) 1 CREATE Way, Singapore 138602, Сингапур
nastena-ivanova97@mail.ru

Наночастицы металлов и их оксидов, например, серебро, диоксид титана, оксид цинка и оксид меди(II) часто используют в качестве биоцидов. Антимикробная активность наночастиц металлов обеспечивается их маленьким размером и спецификой поверхности. Механизм действия наночастиц основан на окислительном стрессе, который приводит к разрушению липидов, протеинов и ДНК микроорганизмов. В последнее время все больше исследований посвящены созданию композитных текстильных материалов с нанесенными наночастицами диоксида титана, которые могут быть использованы в медицинских целях.

В этой работе разработан способ нанесения наночастиц диоксида титана и диоксида циркония на волокно хлопчатобумажных и синтетических (арамидных) тканей. Фиксация наночастиц осуществлялась с помощью создания на поверхности волокна полиакрилатной пленки.

Наночастицы оксидов были изучены методами РФА, ТГА/ДСК, СЭМ, ПЭМ. Поверхность текстильных материалов с нанесенными наночастицами изучалась с помощью электронной микроскопии.

С помощью спектрофотометрии была изучена фотокаталитическая активность полученных материалов по уменьшению оптической плотности растворов метиленового голубого под действием ультрафиолетового и видимого излучения при разном времени воздействия при комнатной температуре.

Фотокаталитическая активность материалов сравнивалась с их антимикробной активностью. Микробиологические исследования проводили методом агаровых пластин. В качестве тест-микроорганизмов использовали *S.aureus* (штамм ATCC 6538 Р) и *E.coli* (штамм 1257). Оценку эффективности проводили по величине зоны задержки роста.

ЦИНК И СЕРЕБРО СОДЕРЖАЩИЕ МАГНИЙ-КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Крохичева И.А., Гольдберг М.А., Баикин А.С., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
polinariakroh@gmail.com

Создание костных цемента и керамики на основе смешанных кальций-магневых фосфатов является перспективным направлением в биоматериаловедении и позволяет достичь синергии преимуществ обоих компонентов системы. Известно, что фосфаты кальция являются основным минеральным компонентом костной ткани и обеспечивают биосовместимость и остеокондуктивность материалов на их основе. В тоже время, магний является важнейшим элементом в организме человека, стимулируя пролиферации остеобластов и оказывая тем самым воздействие на их минерализацию. В работе [1] был произведен синтез костных цемента в системе $(Ca+Mg)/P=2$ методом осаждения из водных растворов, среднее время схватывания цемента составило 8-10 мин, прочность 36-40 МПа. Таким образом, была продемонстрирована возможность применения таких кальций-магневых фосфатных костных цемента (КМФЦ), как альтернатива кальций-фосфатных цемента (КФЦ) для замещения дефектов костной ткани,

Актуальной задачей является получение костных цемента, обладающих собственными антимикробными свойствами, катион-замещенные цементы характеризуются более длительным сроком антимикробного воздействия за счет более медленного выделения катионов, находящихся в структуре фосфата кальция [2]. Использование катионов при замещении кальция в структуре ТКФ, например Ag^+ , Cu^{2+} и Zn^{2+} , было предложено как способ нивелирования основных недостатков использования традиционных антибиотиков [3].

В данной работе был произведен синтез порошков катион-замещенных (Ag^+ и Zn^{2+}) цемента на основе кальций-магневых фосфата с соотношением $(Ca+Mg)/P=2$. Согласно данным РФА, материалы после синтеза и термообработки при 1150 °C характеризовались формированием витлокитовой и станфелдитовой фаз, а также оксида магния. Установлено время схватывания цемента с затворяющей жидкостью (10-15 мин), механические испытания на сжатие показали максимальную прочность около 43,3 МПа на цинк-замещенных цементных образцах, проведены исследования растворимости цементных материалов в SBF жидкости. Исследования *in vitro* на модельных клетках человека MG63 выявили отсутствие резкой цитотоксичности катион-замещенных цемента. Были проведены исследования способности катион-замещенных цемента ингибировать рост грамм- отрицательных бактерий *Escherichia coli*.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-20170-мол-а-вед
«Костные цементы на основе фосфата кальция и магния с антибактериальными свойствами: введение
антибиотика и катионные замещения».*

1. Goldberg M. A., Smirnov V. V., Antonova O. S., Smirnov S. V., Shvorneva L. I., Kutsev S. V., Barinov S. M. Magnesium-substituted calcium phosphate cements with $(Ca+Mg)/P=2$ //Doklady Chemistry. –2016. – V. 467. – №. 1. – P 100-104.
2. Jayasree R., Kumar T. S., Perumal G., Doble M. Drug and ion releasing tetracalcium phosphate based dual action cement for regenerative treatment of infected bone defects //Ceramics International. – 2018.
3. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: a review //Ceramics International. – 2015. – V. 41. – №. 8. – P. 9203-9231.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ В OLED

Кузнецов К.М.¹, Козлов М.И.¹, Ващенко А.А.², Уточникова В.В.³

¹ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²ФИАН П. Н. Лебедева, Москва, Россия

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
kirillkuz210801@gmail.com

Одной из задач развития технологии органических светоизлучающих диодов (OLED) является повышение чистоты цвета. Этого можно добиться за счет использования в качестве материалов эмиссионных слоев координационных соединений (КС) лантанидов, так как они обладают узкими полосами люминесценции (до 10 нм). При этом нанесение эмиссионных слоев возможно из раствора, что позволяет значительно улучшить разрешение, а также снизить стоимость производства OLED, поэтому переход от технологически сложных и дорогих вакуумных процессов нанесения слоев к более дешевым растворным методам очень актуален. Тем не менее, на сегодняшний день наилучшими показателями обладают OLED, в которых слои нанесены из газовой фазы, что делает выявление и устранение причин снижения характеристик OLED при переходе к растворным методам нанесения слоев актуальной задачей.

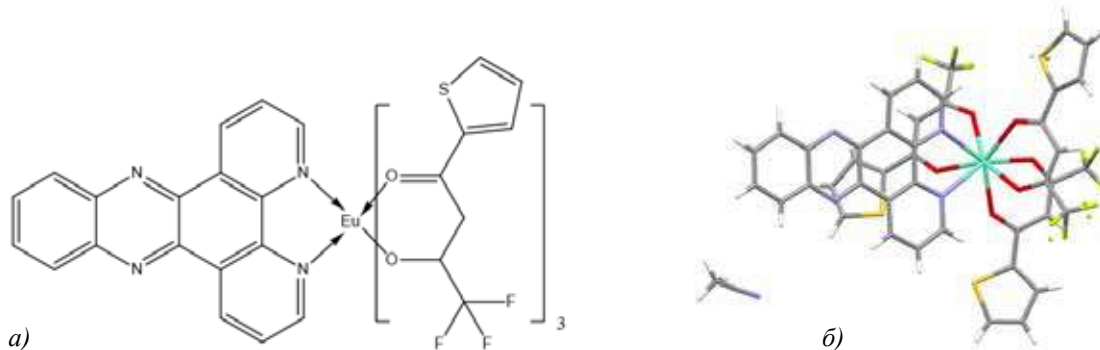


Рис. 1. а) Формула комплекса $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$, б) структура монокристалла

Таким образом, целью работы стали оптимизация OLED на основе КС лантанидов, а также определение влияния метода нанесения эмиссионных слоев на характеристики OLED. В качестве объекта исследования был выбран теноилтрифторацетонат европия с производным фенатролина (Рис. 1), так как он обладает эффективной люминесценцией и летуч, то есть может быть нанесен обоими методами.

Для полученного соединения $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ был проведен порошковый рентгенофазовый анализ и выращен монокристалл, данные индирования порошкограммы совпали с теоретической дифрактограммой, рассчитанной из полученного монокристалла что подтверждает индивидуальность синтезированного соединения. Состав синтезированного комплекса подтверждали по совокупности данных термического анализа, ^1H ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии. По данным фотолюминесцентных измерений показано, что $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ обладает квантовым выходом в 1% и временем жизни в 0.12 мс.

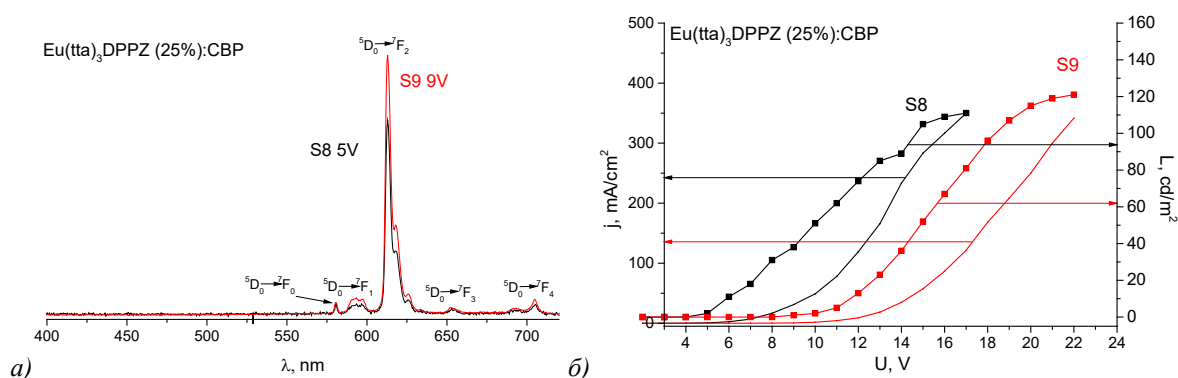


Рис. 2. а) Спектры электролюминесценции, б) вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики изготовленных диодов.

Для тестирования КС $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ в OLED была создана серия диодов с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ (25 wt%):CBP/TPBi/LiF/Al, в которых эмиссионный слой наносился методами спин-коатинг и вакуумного термического напыления. При этом максимальная яркость электролюминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ (Рис. 2), нанесённого из раствора, составила 111 кд/м² при 17 В (OLED A). Максимальная яркость аналогичного OLED B, эмиссионный слой которого наносили методом сонапыления в вакууме, достигла 121 кд/м² при 22 В. При этом напряжение включения у диода, нанесенного из раствора, было ниже, чем у нанесенного из газовой фазы. Важно отметить, что в целом рабочие напряжения у OLED A были ниже, чем у OLED B, и при напряжении до 17 В яркость OLED A была выше, чем у OLED B, однако из-за быстрой деградации OLED A при больших напряжениях его яркость уступала яркости OLED B, который не деградировал до напряжения больше 22 В.

Таким образом, диоды, в которых эмиссионный слой нанесен из газовой фазы, превосходят по своим характеристикам растворные аналоги, прежде всего за счет меньшей деградации.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛОНОВОЙ, ЯНТАРНОЙ И ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ПЭГ 1500 – СУЛЬФАТ НАТРИЯ – ВОДА

Кузнецова А.А.¹, Зиновьева И.В.²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
anastasiakuznetsova97@yandex.ru

Применение алифатических дикарбоновых кислот, полученных микробиологическим синтезом, в качестве зеленых мономеров для производства сложных полиэфиров, полиуретанов и нейлонов приобретает все большее значение в химической промышленности [1,2]. На сегодняшний день наиболее перспективной технологией для извлечения дикарбоновых кислот является процесс, который предусматривает их экстракционное выделение из растворов ферментации [3]. Двухфазные водные системы отвечают современным требованиям «зеленой» химии и являются перспективными экстракционными системами для разделения и извлечения органических кислот с низкими экологическими рисками [4,5].

В данной работе была изучена экстракция двухосновных карбоновых кислот (малоновой, янтарной и глутаровой) в двухфазных водных системах на основе ПЭГ 1500. Определены количественные характеристики экстракции органических кислот. Получены результаты экспериментальных исследований межфазного распределения карбоновых кислот в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O в зависимости от условий проведения процесса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

- [1] Hong, Y. G., Moon, Y. M., Choi, T. R., Jung, H. R., Yang, S. Y., Ahn, J. O., Yang, Y. H. Enhanced production of glutaric acid by NADH oxidase and GabD-reinforced bioconversion from l-lysine // Biotechnology and bioengineering. – 2019. – V. 116. – №. 2. – P. 333-341.
- [2] Chung, H., Yang, J. E., Ha, J. Y., Chae, T. U., Shin, J. H., Gustavsson, M., Lee, S. Y. Bio-based production of monomers and polymers by metabolically engineered microorganisms // Current opinion in biotechnology. – 2015. – V. 36. – P. 73-84.
- [3] López-Garzón C.S., Straathof A.J.J. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation // Biotechnol. Adv. 2014. V. 32. № 5. P. 873–904.
- [4] Voshkin, A. A., Zakhodyaeva, Y. A., Zinov'eva, I. V., Shkinev, V. M. Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol–sodium sulfate–water system // Theor. Found. Chem. Eng. – 2018. – V. 52. – №. 5. – P. 890-893.
- [5] Masoumie H., Penchah H.R., Gilani H.G., Shaldehi T.J. Malic acid extraction from aqueous solution by using aqueous two-phase system method // Results in Chemistry. – 2019. – V.1. – Article 100009.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Курлыкин А.А.^{1,2}, Медведева А.Е.², Печень Л.С.², Румянцев А.М.³, Махонина Е.В.²

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

²Лаборатория координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

³Лаборатория литий-ионных технологий ФТИ им. А.Ф. Иоффе

kurlikin2001@yandex.ru

Обогащенные литием катодные материалы (LR–материалы) литий-ионного аккумулятора (ЛИА) на сегодняшний день одни из самых перспективных. В подобных материалах сосуществуют две фазы моноклинная $C2/m$ и тригональная $R3m$, за счет электрохимической работы которых достигаются высокие показатели энергоемкости (220-250 мАч/г и 800-900 Втч/кг, соответственно). Сложное сочетание фаз может вызывать неблагоприятные структурные искажения, затрудняющие диффузию ионов лития, что особенно отражается на работе аккумулятора при повышенных токовых нагрузках [1]. К тому же неизбежные фазовые превращения, происходящие в LR-материалах в процессе циклирования, приводят к быстрому снижению удельной емкости и напряжения [2]. Для использования подобных материалов в коммерческих ЛИА необходимо улучшить структуру литий-ионных каналов для быстрого прохождения по ним иона лития и стабилизировать поверхность частиц активного материала [3].

Сольвотермальный метод был использован для получения и допирования обогащенных литием катодных материалов литий-ионного аккумулятора. Преимущества данной технологии перед более распространенными – золь-гель методом и методом соосаждения заключаются в простоте организации технологического процесса, уменьшении количества проводимых манипуляций и времени синтеза.

Зависимость рабочих характеристик получаемых материалов от условий синтеза (температура и время выдержки) изучали на материалах состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (в другой нотации $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$). Исследованы также составы с допантами (магний и кадмий, 2% мол.), введение которых проведено за счет уменьшения количества кобальта ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.114}\text{M}_{0.016}\text{O}_2$ где $M = \text{Mg}, \text{Cd}$).

Сравнение электрохимических характеристик исходных материалов позволило выявить наиболее благоприятные параметры синтеза – выдержка в автоклаве на протяжении 18 ч. при температуре 180 °С (рис. 1). Электрохимические испытания допированных образцов показали лучшую стабильность при длительном циклировании образцов, допированных магнием и кадмием. Образец с добавкой кадмия имеет также значительно большую разрядную емкость при работе на разных токах (скоростные характеристики).

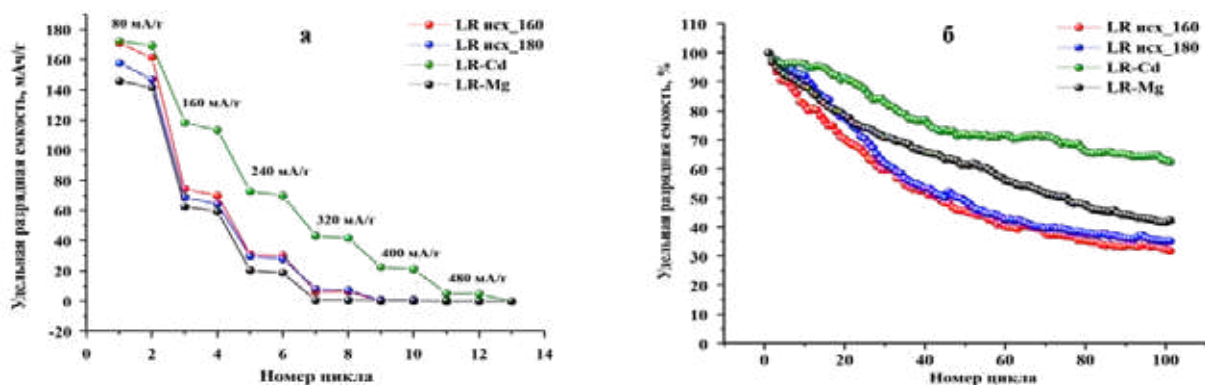


Рис. 1. Зависимости удельной разрядной емкости для полученных образцов при разной плотности тока от номера цикла (а) и ресурсные испытания при постоянном токе разряда 80 мА/г, диапазон напряжений 2.5-4.7 В (б).

Следует отметить, что вводимые добавки имеют большие радиусы ионов, по сравнению с заменяемым кобальтом, что может способствовать лучшей диффузии лития при циклировании. Вместе с тем, данные рентгеноспектрального микроанализа образца с добавкой кадмия указывают на существующую неоднородность распределения кадмия в образце, а его рентгенофазовый анализ – на присутствие фазы оксида кадмия. Очевидно, улучшение электрохимических свойств этого образца объясняется защитными свойствами покрытия из оксида кадмия на поверхности активного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (20-13-00423).

- [1.] Shin Y., Ding H., Persson K.A. Revealing the Intrinsic Li Mobility in the Li_2MnO_3 Lithium-Excess Material // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 7. P. 2081.
- [2.] Li Q., Li G., Fu C. et al. K + Doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$: A Novel Cathode Material with an Enhanced Cycling Stability for Lithium-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces 2014. V. 6. № 13. P. 10330.
- [3.] Hu E., Yu X., Lin R. et al. Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release// Nat. Energy 2018. V. 3. № 8. P. 690.

ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЯЮЩИХ ФАЗ ГЕКСААЛЮМИНАТОВ ЩЗЭ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 И ZrO_2

Кутузова В.Е., Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

valeriagubareva@mail.ru

Керамические материалы на основе Al_2O_3 и T-ZrO_2 характеризуются совокупностью высоких физико-технических свойств, что позволяет применять их в различных областях техники и медицины. Однако остается ряд вопросов, связанных с максимальной реализацией свойств этих материалов. Одним из вариантов повышения трещиностойкости композитов является введение различных армирующих компонентов, например, гексаалюминатов ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$), кристаллизующихся в виде длинных призм. Однако в фундаментальной науке до сих пор не сформулированы общепринятые представления о влиянии размеров и габитуса армирующих добавок гексаалюминатов на траекторию трещин, распространяющихся в условиях контактного нагружения материалов, мало отражены особенности формирования этих соединений как в виде порошков, так и в составе композиционных материалов, а их структурные исследования носят несистемный характер.

Целью работы стало изучение закономерностей формирования фазового состава и структуры композиционной керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с включениями гексаалюминатов кальция, стронция и бария и изучение их влияния на механические характеристики материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследования композитов системы $[\text{T-ZrO}_2] - \text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированных катионами Ca, Sr, Ba, полученных из прекурсоров, синтезированных методом гидролизного золь – гель синтеза, он позволяет решать проблему гомогенного распределения компонентов, что оказывает существенное влияние на микроструктуру и функциональные свойства разрабатываемых керамических материалов. T-ZrO_2 стабилизировали введением катионов иттербия.

В работе использованы методы синхронного термического анализа, низкотемпературной адсорбции – десорбции, электронной микроскопии. Фазовый состав образцов изучен на дифрактометре XRD-6000 с идентификацией по международным банкам стандартов (JCPDS и PDF-2). Относительная плотность и пористость спеченных образцов керамики определена по методу гидростатического взвешивания. Предел прочности при изгибе устанавливали методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине Instron 5581. Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} определяли, используя метод предварительно нанесенных надрезов.

Синтезированные порошки обозначали по входящим катионам и их концентрации: 50AlZrYb; 50AlZrYbCa; 50AlZrYbSr; 50AlZrYbBa.

Полученные порошки имеют высокую дисперсность, относятся к наноразмерным системам, размеры индивидуальных частиц не превышают 50 нм. Вид полученных кривых ДСК и потерь массы для всех составов близок, в температурной области от 20 до 500°C обусловлен эффектами, связанными с удалением водных радикалов. В области температур 900-950°C фиксируются экзоэффекты, отвечающие кристаллизации твердых растворов на основе ZrO_2 , при температурах около 1300°C определяется экзоэффект, соответствующий формированию стабильной формы оксида алюминия-корунда.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы порошков 50AlZrYb; 50AlZrYbCa; 50AlZrYbSr; 50AlZrYbBa, полученных после термообработки ксерогелей при температуре 1550°C.

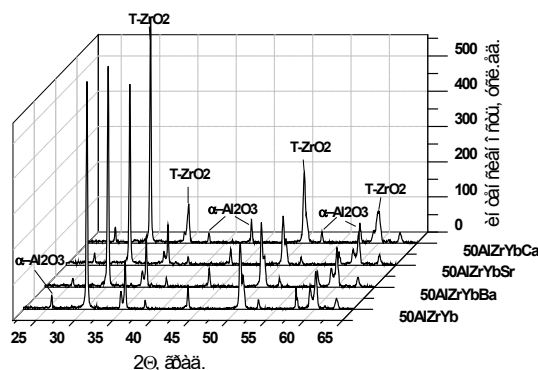


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных после термообработки ксерогелей при температуре 1550°C

Для выявления наличия фаз гексаалюминатов проведён детальный анализ дифрактограмм в области углов, соответствующих искомым фазам гексаалюминатов кальция, стронция и бария (углы $2\theta = 33-37^\circ$) (карточка PDF2 89-2505). Подтверждено, что введённые в составы катионы стронция и бария позволили сформировать в композитах 50AlZrYbSr и 50AlZrYbBa три кристаллические фазы: корунд, тетрагональный диоксид циркония и гексаалюминаты стронция или бария.

После спекания заготовок образцов с изотермической выдержкой 1 час при температуре 1600°C были получены высокоплотные образцы композитов, имеющие открытую пористость не более 0,15%.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ АНТИМОНАТОВ ВИСМУТА, ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Латыпова К.Р.^{1,2}, Голодухина С.В.¹, Либерман Е.Ю.², Егорышева А.В.¹

¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
lakareena@yandex.ru

Выхлопные газы автомобилей являются одними из основных загрязнителей атмосферы. Помимо CO_2 выхлопные газы содержат продукты неполного сжигания топлива: оксид углерода (II), углеводороды CH_x . Количество этих побочных продуктов уменьшают, за счет окисления кислородом на катализаторах. Ранее было установлено, что сложные антимоноаты $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (структурный тип розаита *P-31m*, $\text{Ln}=\text{La-Sm}$) и $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (структурный тип пирохлора *Fd-3m*, $\text{Ln}=\text{Pr-Tb}$) проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления CO . Ионы Bi^{3+} могут замещать ионы Ln^{3+} в различных соединениях, при этом системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ известны тройные соединения, относящиеся к структурному типу пирохлора и KSbO_3 , каталитические свойства которых ранее изучены не были. Целью данной работы является изучение каталитической активности сложных антимоноатов висмута со структурами пирохлора и KSbO_3 , а также разработка метода синтеза сложных оксидов со структурой пирохлора в гидротермальных условиях.

Для изучения зависимости каталитической активности от состава и структуры соединений, были выбраны образцы, синтезированные твердофазным методом. В случае железосодержащих образцов наблюдалось незначительное различие активности соединений с различной структурой (рис.1). В случае никельсодержащих сложных оксидов, образец $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ (структурный тип KSbO_3) проявил значительно более высокую активность в течение первого нагревания в газовой смеси, чем образец $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$ (структурный тип пирохлора), и имеет более низкую температуру 50%- и 90%-го окисления CO . Однако активность образца $\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ уменьшалась при повторях циклов нагревания и охлаждения в потоке смеси CO и O_2 и достигала значений температур окисления Fe-содержащих образцов.

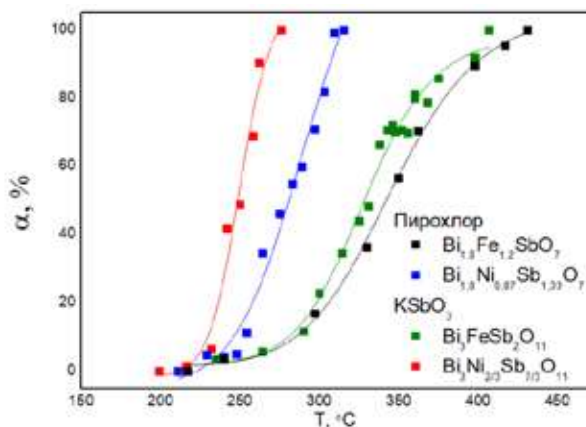


Рис. 1. Зависимости степени протекания реакции окисления CO на поверхности образцов, полученных твердофазным методом

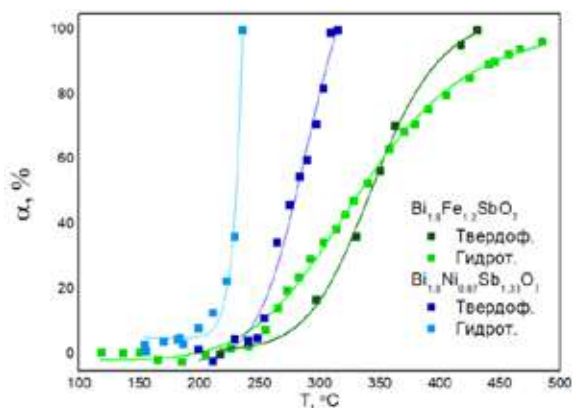


Рис. 2. Изменение активности катализаторов со структурой пирохлора в зависимости от метода синтеза

Изученные образцы, полученные твердофазным методом, имели удельную площадь поверхности не более $2 \text{ м}^2/\text{г}$. Нами впервые разработан метод гидротермального синтеза $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ со структурой пирохлора в щелочной среде. В случае железосодержащего образца получены сферические частицы диаметром около 200 нм ($\text{Суд}=30 \text{ м}^2/\text{г}$), а в случае никельсодержащего образца наблюдалось образование полых октаэдрических агрегатов с длиной ребра около 2 мкм ($\text{Суд}=6,6 \text{ м}^2/\text{г}$) (рис. 3).

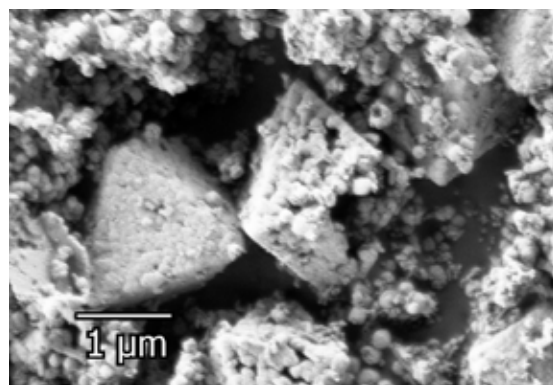
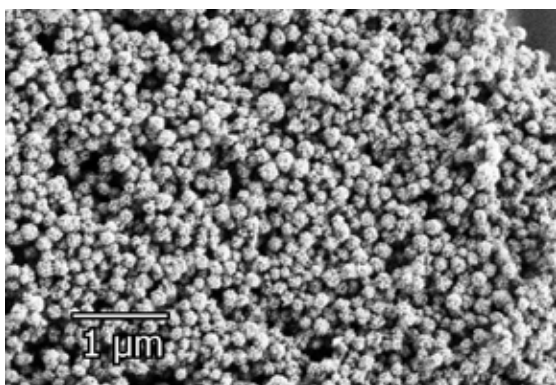


Рис.3. Микрофотографии сложных оксидов со структурой пирохлора $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$ (а) и $Bi_{1.8}Ni_{0.87}Sb_{1.33}O_7$ (б), синтезированных в гидротермальных условиях

Каталитическая активность образцов $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$, полученных при использовании гидротермального метода сопоставима с активностью образцов, синтезированных твердофазным методом (рис. 2). Использование гидротермального метода синтеза $Bi_{1.8}Ni_{0.87}Sb_{1.33}O_7$, позволило не только значительно увеличить каталитическую активность по сравнению с твердофазным методом синтеза, но и позволило получить катализатор, устойчивый в течение 3 циклов нагрева и охлаждения.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТАНТАЛ-ГАФНИЙ-ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩЕГО КСЕРОГЕЛЯ

Мальцева М.В.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Нагорнов И.А.^{1,2},
Симоненко Н.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия
mmv2001gh@gmail.com

Научный интерес к получению и исследованию сложных сверхтугоплавких карбидов, в частности, в системе TaC-HfC, вызван актуализацией проблемы создания материалов, работоспособных при температурах значительно выше 2000°C. Прежде всего, такие работы направлены на разработку нового поколения авиакосмической и специальной техники. Дополнительный толчок к развитию данного направления дали исследования по адаптации подходов к получению высокоэнтропийных сплавов в области керамических материалов – боридов и карбидов металлов [1,2]. Разработка методов синтеза карбидов металлов, обладающих рекордными высокими температурами плавления, в высокодисперсном состоянии (оптимально – нанокристаллическом) чрезвычайно важна с точки зрения не только возможности получения на их основе мелкозернистых керамических материалов, но и позволяет значительно смягчить температурные условия консолидации и таким образом повысить энергоэффективность процесса.

Ранее [3] нами разработаны подходы к относительно низкотемпературному получению нанокристаллических карбидов тантала-гафния в результате сочетания золь-гель технологии и карботермического синтеза при умеренных температурах, в которых в качестве источника углерода использовался органорастворимый полимер – фенолформальдегидная смола. В настоящее время развиваются методы синтеза карбидов металлов при одновременной инициации гидролиза металлосодержащих прекурсоров с последующей поликонденсацией и процесса полимеризации органического мономера, результатом которой является получение полимерного компонента *in situ*, - методика взаимопроникающих органо-неорганических сеток. Одновременное формирование этих трехмерных сеток способствует получению максимально равномерного распределения компонентов в образце исходного состава $\text{MO}_x\text{-C}$ после карбонизации полученного ксерогеля в условиях динамического вакуума.

В рамках настоящей работы изучено влияние содержания кислотного катализатора процесса полимеризации фурфуролового спирта – муравьиной кислоты – на формирование тантал-гафний-полимерсодержащего ксерогеля. Показано, что изменение концентрации муравьиной кислоты приводит к варьированию скорости полимеризации, выражающейся в потемнении геля, а также содержания углерода в получаемых системах $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C}$.

Изучены микроструктура, элементный и фазовый состав, термическое поведение образцов систем $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C}$, полученных в результате карбонизации соответствующих ксерогелей.



Рис. 1 Внешний вид тантал-гафний-полимерсодержащей системы в различные моменты получения геля

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00502. Исследования микроструктуры образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

- [1] W. Bao, X.-G. Wang, H. Ding, P. Lu, C. Zhu, G.-J. Zhang, F. Xu, High-entropy M_2AlC -MC ($M=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$) composite: Synthesis and microstructures, *Scr. Mater.* 183 (2020) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.015>.
- [2] P.H. Mayrhofer, A. Kirnbauer, P. Ertelthaler, C.M. Koller, High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides, *Scr. Mater.* 149 (2018) 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.008>.
- [3] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, M.I. Petrichko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Sol–gel synthesis of highly dispersed tantalum hafnium carbide Ta_4HfC_5 , *Russ. J. Inorg. Chem.* 64 (2019) 1317–1324. <https://doi.org/10.1134/S0036023619110196>.

НАНЕСЕНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОДЛОЖКУ ТИТАНА С НОВЫМ ТИПОМ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Михеева П.В., Тетерина А.Ю., Смирнов И.В., Калита В.И., Комлев В.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Лаборатория Керамических композиционных материалов,
Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49, 119334,
e-mail: mikheevap7@gmail.com*

Создание эффективных костнозамещающих материалов остается актуальной задачей, в связи с ежегодным ростом количества случаев повреждений костной системы и травм вследствие механических, возрастно-дегенеративных и патологических нарушений костной ткани, а существующие на рынке материалы не удовлетворяют нужд реконструктивной хирургии в должном объеме. Ежегодно в мире проводится более 2 миллионов процедур имплантации костной ткани [1]. От качества остеопластических материалов часто напрямую зависят результаты реконструкции опорных тканей. Используя методы тканевой инженерии, ведутся разработки новых гибридных ортобиологических материалов, направленные на избавление от недостатков традиционных трансплантатов и ускорения биоинтеграции имплантов и улучшения степени их остеогенности, остеокондуктивности и остеоиндуктивности. В предложенной работе были исследованы методы формирования подложек титана с развитой морфологией поверхности. Установлены оптимальные параметры осаждения фосфатов кальция на сформированную композиционную трехмерную капиллярно – пористую (ТКП) структуру поверхности титана. Проведены исследования физико-химических свойств полученных материалов.

Керамическое покрытие на ТКП титана наносили методом плазменного напыления, были определены параметры нанесения покрытия, на основе трикальцийфосфата и гидроксиапатита. Затем были определены основные условия для нанесения низкотемпературных модификаций фосфатов кальция с различной морфологией поверхности (дикальций фосфат дигидрат ДКФД и октакальциевого фосфата ОКФ).

С использованием современных методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и инфракрасная спектроскопия (ИК) были установлены физико-химические свойства полученных материалов. Ниже представлены результаты СЭМ конечных покрытий, полученных путем одновременной трансформацией ТКФ и осаждением и раствора (Рис. 1).

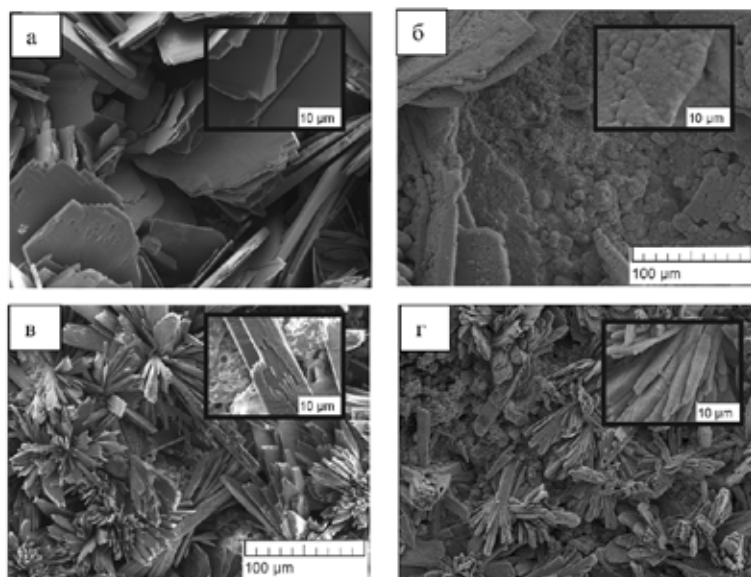


Рисунок 1. СЭМ изображения титановых подложек с покрытием ФК - (а, в)- ДКФД; (б, г) – ОКФ.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Тетериной А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 20-19-00671/2020).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiC-MoSi}_2\text{-MeB}_2$

Мотайло Е.С., Вихман С.В., Лисянский Л.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра ХТТНУСМ, Санкт-Петербург, Россия
ceramic-department@yandex.ru

При высоких температурах эксплуатации в присутствии кислорода воздуха находят широкое применение конструкционные материалы на основе бескислородных высокотемпературных соединений. Служить в окислительной среде долгое время при температурах до 1600°C способны такие бескислородные соединения, как карбид кремния (SiC) и силициды молибдена (MoSi_2) и бориды металлов (HfB_2 , ZrB_2). Благодаря этим свойствам такие материалы применяются как материал нагревателей воздушных печей. В отличие от материала нагревателей, конструкционный материал должен обладать более высокими механическими характеристиками при температурах эксплуатации. К таким материалам предъявляются повышенные требования по механической прочности, термостойкости, жаропрочности и окалинстойкости, в том числе и при циклическом нагреве.

Для оптимизации параметров спекания важна информация о диаграммах состояния, в которых реализуются используемые компоненты. Для повышения температур эксплуатации следует составлять композиции с высокотемпературными соединениями. Для этого были выбраны бориды металлов IV группы.

В данной работе рассмотрены два способа получения образцов керамических композиционных материалов систем $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ и $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$: спекание под давлением 30 МПа при температуре 1750°C на установке «Thermal Technology» в ИМЕТ РАН и свободное спекание образцов с предварительным формованием под нагрузкой в 100 МПа при температурах от 1700°C до 2000°C . На полученных образцах были исследованы плотность, пористость, размер фазовых составляющих, модуль нормальной упругости и предел прочности при трёхточечном изгибе при комнатной температуре и при 1200°C на воздухе.

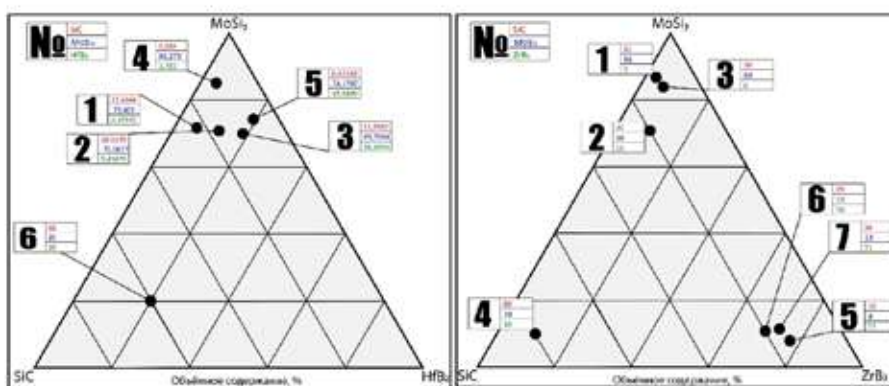


Рисунок 1 – Объёмные соотношения компонентов в изученных системах

$\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ и $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$

Таблица 1 – Свойства материалов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$

№ состава	$\rho_{\text{отн.}}, \%$	$E_{\text{рез}}, \text{ГПа}$	$\delta_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$\delta_{\text{изг}}, \text{МПа}$ при 1200°C
ГП 1	92,5	433	291	317
1	85,1	263	180	298
ГП 2	95,7	179	521	—
2	86,9	244	183	218
ГП 3	94,4	627	358	—
3	92,1	337	134	137
ГП 4	93,8	472	392	—
5	78,9	337	189	89
ГП 6	99,9	431	219	—
6	99	350	173	265

Таблица 2 – Свойства материалов системы SiC-MoSi₂-ZrB₂

№ состава	$\rho_{\text{отн.}}, \%$	$E_{\text{рез}}, \text{ГПа}$	$\delta_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$\delta_{\text{изг}}, \text{МПа}$ при 1200°C
1	93	308	141	175
2	71	267	183	140
3	92,1	475	—	70
ГП 4	>99	420	270	—
ГП 5	97,9	481	453	—
6	99,3	345	231	—
7	95,7	298	252	—

Измерения модуля упругости проводились двумя способами: динамическим – методом резонанса на приборе «ЗВУК 130» и статическим при изгибающих напряжениях на разрывной машине «Shimadzu AG-50kNXD» в инженеринговом центре СПБГТИ(ТУ).

Разброс значений при определении модуля упругости и предела прочности при поперечном изгибе составил 10% от средней величины. Максимальными прочностными характеристиками при 1200°C обладает состав № 1 в системе SiC-MoSi₂-HfB₂, полученный горячим прессованием.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ИТТЕРБИЯ-НЕОДИМА-ГАДОЛИНИЯ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Орлова А.В., Вешторг Е.С, Уточникова В.В.

Лаборатория Химии Координационных Соединений, Москва, Россия

lea.rosa.17@mail.ru

Для развития множества областей науки и техники крайне важным является наличие соответствующих термометрических материалов. Так, измерения движущихся, труднодоступных объектов, либо объектов небольшого размера требует бесконтактных, в том числе люминесцентных, методов термометрии. Один из наиболее активно изучаемых классов соединений для данной области - координационные соединения (КС) лантанидов. Они интересны высокой интенсивностью люминесценции, а также большими временами жизни и узкими эмиссионными полосами, приводящими к более точному детектированию люминесцентного сигнала. Принцип работы термометров на основе соединений данного класса опирается на измерения зависимости от температуры различных фотофизических характеристик материала, таких как время жизни или интенсивность люминесценции. Однако наибольшей точности измерений позволяет добиться использование в качестве температурно-зависимого параметра соотношения интенсивности полос различных ионов лантанидов, благодаря чему реализуется эффект так называемого «внутреннего стандарта».

На данный момент существует уже множество работ, посвященных гетерометаллическим соединениям лантанидов для люминесцентной термометрии, однако почти все они описывают люминофоры видимого диапазона, сигнал которых значительно искажается на пути к датчику, что допустимо далеко не для всех применений. В том числе при проведении измерений в живых тканях люминесцентный сигнал, не попадающий в «окно прозрачности» биологических тканей, бывает сложно детектировать из-за интенсивного поглощения. Выходом из этой ситуации может стать использование ИК-излучающих соединений, однако на данный момент существует ряд проблем, связанных со сложностью поиска сенсibilизатора и большим количеством процессов гашения, которым подвергается ИК-излучающий ион.

Таким образом, на данный момент актуальной задачей является получение эффективных ИК-люминофоров для люминесцентной термометрии, что подразумевает а) повышение интенсивности люминесценции и б) повышение чувствительности температурнозависимого сигнала. В данной работе предлагается использование в качестве термометрических материалов координационных соединений неодима-иттербия с 9-антраценат ионом, хорошо известный в качестве сенсibilизатора в OLED [1], а также двумя близкими к нему лигандами: 9-акридинат-, и 1-пиренат-ионами, благодаря сопряженной ароматической системе обладающими высокоэффективным поглощением и низким положением триплетного уровня.

Кроме тщательного подбора лиганда для обеспечения высокой интенсивности люминесценции важно минимизировать проблему концентрационного гашения. Для этого мы перешли от биметаллических систем к триметаллическим, где оптически-нейтральный ион гадолиния обеспечивает большее расстояние металл-металл. Среди полученных соединений яркой люминесценцией обоих ионов обладали $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ и $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{0.8}(\text{acr})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. При понижении температуры до 77K соотношение интенсивностей эмиссионных полос иттербия и неодима в них монотонно изменяется, что свидетельствует о возможности применения описанных соединений для термометрии. Антраценат и пиренат, благодаря их высокой термической стабильности, подходят для исследований не только в низкотемпературном интервале, но и до 300°C. Однако несмотря на химическую стабильность, $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ проявляет интенсивную люминесценцию лишь до 160 °C, а при прохождении нескольких циклов измерений корректное определение сигнала остаётся возможным лишь до 120 °C. Температурная чувствительность в описанном диапазоне оказывается равной 1%/K. В то же время, значение LIR для $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ остаётся постоянным вплоть до 300 °C. Так как последний демонстрирует наиболее интенсивную люминесценцию, именно он стал первым объектом для исследований в физиологическом диапазоне, при этом его чувствительность достигала 2.7%/K, что является одним из рекордных значений для ИК-излучающих термометров физиологического диапазона на основе координационных соединений.

1. Utochnikova V. V et al. Emitters for efficient purely NIR-emitting host-free OLEDs// J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4. P. 9848–9855.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Перанидзе К.Х.¹, Сафронова Т.В.¹, Черногорцева М.В.², Кильдеева Н.Р.²

¹*Кафедра междисциплинарного материаловедения химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова*

²*Кафедра химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ имени А.Н. Косыгина
perika5@mail.ru*

В настоящее время одним из наиболее широко изучаемых подходов в тканевой костной и хрящевой инженерии является биоскаффолдинг. Данное направление связано с созданием и модификацией объемных полимерных матриц различного типа (мембранных, волокнистых и др.), наполненных биоактивными неорганическими частицами, которые способствуют формированию биологической ткани в присутствии донорских стромальных клеток.

В работе предложен способ получения композиционных биodeградируемых материалов в виде пленок и волокон на основе гидрофильной матрицы поливинилового спирта и синтетических нанопорошков солей кальция, содержащих фосфатные и/или карбонатные анионы. Фазовый состав наполнителей, ранее синтезированных из водных растворов $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и/или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при выбранном соотношении компонентов, был представлен гидроксипатитом $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, брушитом $(\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, а также модификациями кальцит и ватерит (CaCO_3), которые, как известно, совместимы с биологическими клетками. Наполненные нановолокна на основе поли(винилового спирта) с широким диапазоном толщин примерно 190–530 нм были изготовлены из композитных суспензий методом электроспиннинга снизу вверх. При добавлении карбоната кальция в суспензию, содержащую до 20 об. % активных частиц наблюдалось значительное снижение рабочих напряжений (с 42 кВ до 28 кВ) в процессе электроспиннинга и, как следствие, стабильное формирование волокон.

По данным микроскопии, средний размер неорганических включений для волокнистых материалов не превышал 5 мкм, в то время как размер частиц кальцийфосфатных наполнителей в пленках, полученных литьем в полистирольные формы, характеризовался большими значениями (до 40 мкм) за счет интенсивного процесса кристаллизации на поверхности пленок.

Биосовместимый фазовый состав и структурные особенности, включая шероховатость поверхности и особую морфологию частиц, обеспечивают потенциальное применение исследуемых материалов в качестве наполненных каркасов для культивирования мультипотентных стромальных клеток в инженерии костной ткани.

ДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ Cu-SnO₂: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
anastasiia.podurets@gmail.com*

Экологическое состояние вод мирового океана и проблемы загрязнения водных ресурсов сегодня представляют угрозу здоровью человечества. Для решения современных задач по созданию энергоэффективных систем для очистки сточных вод активно используются процессы фотодегradации загрязнителей с использованием в качестве катализаторов полупроводниковых наночастиц.

Настоящая работа посвящена разработке подхода к регулированию фотокаталитической активности SnO₂ (широкозонного полупроводника n-типа, ширина запрещенной зоны 3.6 эВ) путем создания 3d-допированных наночастиц. Характерная для диоксида олова кристаллическая решетка типа рутила, толерантная к замещениям, позволяет изучать как процесс допирования, так и его влияние на фотокаталитическую активность в широких диапазонах концентраций допанта. Одним из широко используемых допантов являются ионы меди Cu²⁺, для которых, однако, до сих пор неизученным остается вопрос влияния условий синтеза наночастиц Cu-SnO₂ на их фотокаталитические свойства.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств наночастиц Cu-SnO₂ для химической очистки сточных вод.

Синтез наночастиц SnO₂ осуществлялся с применением метода осаждения в кислой и нейтральной средах для иницирования медленной и быстрой реакции формирования наночастиц, соответственно; концентрация допанта составляла 11 и 33 мол%. По данным РФА, все полученные образцы представляют собой SnO₂ (PDF 01-072-1147) без посторонних примесей; состав наночастиц также был подтвержден методами КР-спектроскопии и РФЭС. Данные ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения и микродифракции, а также удельной поверхности показали, что полученные наночастицы являются поликристаллическими и имеют сферическую форму, их размер не превышает 4 нм. Показано, что увеличение концентрации допанта и ускорение реакции формирования наночастиц приводит к уменьшению величины запрещенной зоны до 3.01 эВ. Положение допанта в кристаллической структуре, плотность состояний и зонная структура полученных наночастиц были определены квантово-химически с использованием разработанного нами оригинального подхода [1]. Установлено, что скорость формирования наночастиц оказывает влияние на их структурные параметры, а варьирование концентрации допанта позволяет регулировать количество дефектов, в том числе кислородных вакансий. Проведенное тестирование фотокаталитической активности образцов на примере разложения метиленового голубого (концентрация которого может быть легко определена по окраске исследуемого раствора) в УФ- и видимом диапазоне, показало, что фотокаталитические свойства синтезированных наночастиц зависят от их химического состава и структурных параметров; при этом для оптимального образца практически полная деградация красителя достигается через 60 минут при использовании видимого излучения.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00762-а.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

[1] I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderanta, O.M. Osmolovskaya, Morphology and doping concentration effect on the luminescence properties of SnO₂:Eu³⁺ nanoparticles, J. Alloys Compd. 822 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153640>.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ВОЛЬФРАМА: АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Попков М.А.^{1,2}, Попов А.Л.³, Каменева С.В.²

¹Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Лаборатория роста клеток и тканей, ИТЭБ РАН, Пущино, Россия

Заживление ран - сложный процесс восстановления поврежденных тканей, который может осложниться, при наличии сопутствующих заболеваний или инфицировании. Поэтому создание и улучшение перевязочных материалов, способствующих заживлению, остается важной задачей для современной медицины и химии. Устойчивость бактерий к антибиотикам требует разработки новых путей лечения. Одним из решений проблемы является создание антибактериальных препаратов на основе неорганических активных компонентов. На сегодняшний день для лечения ран применяются различные неорганические наночастицы металлов или их оксидов [1]. Ряд современных исследований показал, что наночастицы CeO_2 и WO_3 могут обладать низкой токсичностью к клеткам тканей человека и при этом оказывать противовоспалительный, антибактериальный и антиоксидантный эффекты, способствуя заживлению ран [2, 3]. Однако объемные перевязочные материалы на основе данных оксидов остаются мало изученными. В качестве матрицы для создания антибактериальных композитов могут служить полимеры природного происхождения: целлюлоза и хитозан. Они являются удобными объектами для создания перевязочных материалов, благодаря нетоксичности, способности стабилизировать неорганические наночастицы и образовывать гибкие пленки и мембраны, кроме того, хитозан обладает собственной антибактериальной активностью [4]. Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) широко используется в качестве бактерицидного и фунгицидного средства [5].

В данной работе была поставлена цель синтезировать композитные материалы на основе биополимеров – целлюлозы, хитозана и ПГМГ, модифицированных наночастицами оксидов металлов, которые могут быть использованы для изготовления антибактериальных перевязочных материалов. Для этого были синтезированы водные золи нанодисперсных оксидов CeO_2 и WO_3 . Нанокристаллическая целлюлоза была получена кислотным гидролизом и химически модифицирована для введения в состав полимера карбоксильных групп. Благодаря полианионной структуре целлюлозы и поликатионным структурам хитозана и ПГМГ, биополимеры иммобилизуют наночастицы CeO_2 и WO_3 , образуя гели и пленки. Композитные пленки состава $(\text{CeO}_2 \text{ или } \text{WO}_3)/(\text{целлюлоза и/или хитозан и/или ПГМГ})$, полученные отливкой из раствора, были охарактеризованы методами РФА, ИК- и УФ-спектроскопии. По результатам исследований было показано, что наночастицы CeO_2 иммобилизируются во всех полученных композитах, наночастицы WO_3 иммобилизируются в пленках, содержащих хитозан или ПГМГ. Были проведены предварительные исследования антибактериальной активности композитов целлюлоза/ПГМГ и целлюлоза/ПГМГ/ WO_3 , и антиоксидантной активности композитов $\text{CeO}_2/\text{целлюлоза}$.

Каменева С.В. благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации за поддержку исследования (№ СП-4398.2021.4).

Nethi, S. K. et al. Recent advances in inorganic nanomaterials for wound-healing applications. *Biomaterials Science*, 2019, Vol. 7, №7, P. 2652–2674.

Duan G et al. Robust Antibacterial Activity of Tungsten Oxide ($\text{WO}_3\text{-x}$) Nanodots. *Chem. Res. Toxicol.* 2019, Vol. 32, №7, P. 1357–1366.

Shcherbakov, A. B. et al. Nanocrystalline ceria based materials—Perspectives for biomedical application. *Biophysics*, 2011, Vol. 56, №3, P.987–1004.

Lin, W. C. et al. Bacterial cellulose and bacterial cellulose–chitosan membranes for wound dressing applications. *Carbohydrate Polymers*, 2013, Vol. 94, №1, P. 603–611.

Wu F. et al. In vitro and in vivo evaluation of antibacterial activity of polyhexamethylene guanidine (PHMG)-loaded TiO_2 nanotubes. *Biomedical Materials*, 2020, Vol.15, №4, 045016.

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Разворотнева Л.С.¹, Голодухина С.В.¹, Либерман Е.Ю.², Егорышева А.В.¹

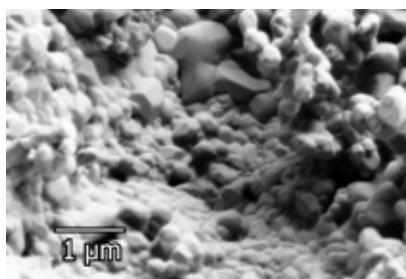
¹Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
ladanichegoneznau@mail.ru

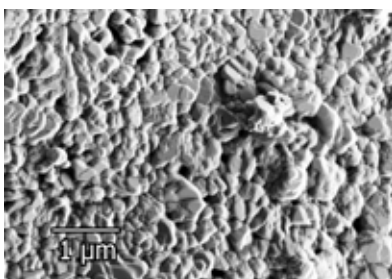
В последнее время сложные оксиды d- и f-элементов со структурами перовскита и шпинели вызывают интерес в качестве гетерогенных катализаторов окисления СО. Недавно нами на примере соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) показано, что соединения, относящиеся к структурному типу розиаита (пр. гр. *P-31m*) также являются эффективными катализаторами в данной реакции. При этом антимонаты других d-элементов, имеющие структуру розиаита, изучены не были. Целью данного исследования стало создание нового Со-содержащего катализатора на основе $\text{LnCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

Нами показано, что в ряду соединений $\text{LnCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ существует единственное соединение $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Описанный в литературе метод твердофазного синтеза из оксидов [1] не позволил получить однофазный образец (№1, рис. 2) после отжига в диапазоне 1050-1200°C. Для уменьшения температуры взаимодействия нами использован метод синтеза при медленном разложении кристаллогидратов лантана и кобальта в присутствии Sb_2O_3 (№2). Получить однофазные образцы удалось при помощи гомогенизации реагентов при использовании цитратного метода (№3) или метода соосаждения с последующей гидротермальной обработкой и отжигом при температуре 1050°C (№4). При отжиге соосажденных гидроксидов без использования гидротермальной обработки получить однофазные образцы не удалось.

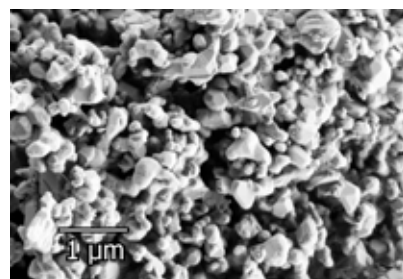
Изменение метода синтеза $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ влияет как на морфологию материала, так и на состав его поверхности. Все образцы состояли из агрегированных частиц от 100 нм до 1 мкм (рис. 1). В образцах, синтезированных по цитратному методу и при разложении нитратов, частицы плотно прилегают друг к другу, а удельная площадь поверхности по методу БЭТ не превышает 2 м²/г. В случае образца, полученного при соосаждении гидроксидов, частицы образуют подобие объемной сетки, а $S_{\text{уд}} = 3,2$ м²/г.



2)



3)



4)

Рис.1. Микрофотографии $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированные при разложении нитратов (2), цитратным методом (3) и гидротермальной обработке гидроксидов с последующим отжигом (4).

Наибольшую активность в реакции окисления СО проявил образец №4 (рис. 2). Обнаружено, что образец, полученный цитратным методом (№3), проявляет активность только после нагревания в потоке СО при 500°C, а имеющий сходную морфологию образец, полученный при разложении нитратов (№2) вовсе неактивен. Данный результат свидетельствует о возможном отравлении поверхности катализатора в процессе синтеза.

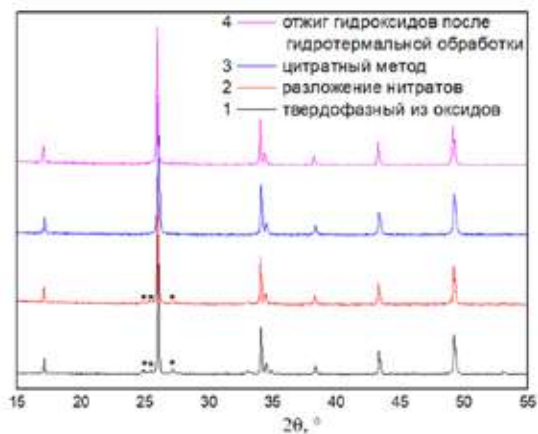


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ полученных различными методами после отжига при 1050°C .

* - рефлексы примесных фаз

Таким образом разработанный метод синтеза с использованием гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов и последующим отжигом позволил получить новый высокоэффективный катализатор окисления CO.

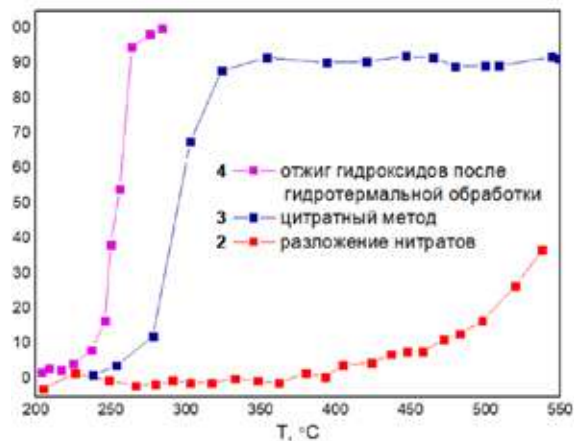


Рис. 3. Зависимости степени протекания реакции окисления CO на поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ полученного различными методами.

- [1] G. Blasse, New compounds of the AB_2O_6 type, J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 1122–1124.

ТРОЙНЫЕ СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСИДЫ РЗЭ СОСТАВА $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$): ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ИНКАПСУЛЯЦИЯ ЛЕКАРСТВ

Родина А.А.¹, Япрынцев А.Д.²,

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия,

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

anfisarodina98@gmail.com

Соединения РЗЭ являются перспективными материалами для биомедицинских приложений (люминесцентные биометки, биосенсоры, антиоксиданты и контрастирующие агенты для биовизуализации), поскольку обладают выраженными магнитными и люминесцентными свойствами. Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — уникальный класс слоистых малотоксичных соединений РЗЭ, обладающих анионообменными свойствами, что позволяет сочетать в таких материалах возможность доставки лекарственных средств с дополнительной функционализацией за счет люминесцентных и магнитных свойств катионов лантанидов. Особый интерес представляют слоистые гидроксиды гадолиния-эрбия-иттербия и иттрия-эрбия-иттербия, фторирование и термическая обработка которых приводит к получению ап-конверсионных люминофоров — перспективных материалов для биовизуализации. Матрицей для ап-конверсионных катионов эрбия и иттербия выбран иттрий, как самый дешёвый из РЗЭ, и гадолиний, как главный компонент контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Целью данной работы стало определение области существования твердых растворов состава $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$), а также оценка возможности использования полученных соединений для инкапсулирования лекарств. Задачи работы включали 1) гидротермальную обработку (140 °С, 4 часа) смеси водных растворов ГМТА (10 мл 0.143 М), хлорида натрия (10 мл 1М) и хлоридов РЗЭ в заданных соотношениях 2) взаимодействие слоистого гидроксохлорида (СГХ) гадолиния с водными растворами метотрексата (противоопухолевого препарата) при различной температуре (25-120 °С) 3) анализ состава, структуры и свойств объектов исследования с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК- и УФ-видимой спектrophотометрии.

В результате работы показано, что в случае гидролиза хлорида эрбия или иттербия кроме фаз СГХ РЗЭ образуются неизвестные соединения. Однако гидролиз хлорида иттербия или эрбия в присутствии (> 50 мол. %) хлоридов иттрия или гадолиния давал чистые фазы СГХ РЗЭ. Показано линейное изменение объема элементарной ячейки для СГХ РЗЭ в области составов $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{YEr}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{YYb}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{GdEr}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{GdYb}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, что указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов в указанных областях составов.

Впервые в слоистый гидроксид гадолиния интеркалированы молекулы метотрексата и изучены кинетические особенности их высвобождения в присутствии растворов, имитирующих физиологические. Показано, что время полного высвобождения молекул метотрексата из слоистого гидроксида гадолиния сокращается с 20 ч в присутствии хлорид-анионов до 20 мин в присутствии гидрофосфат-анионов.

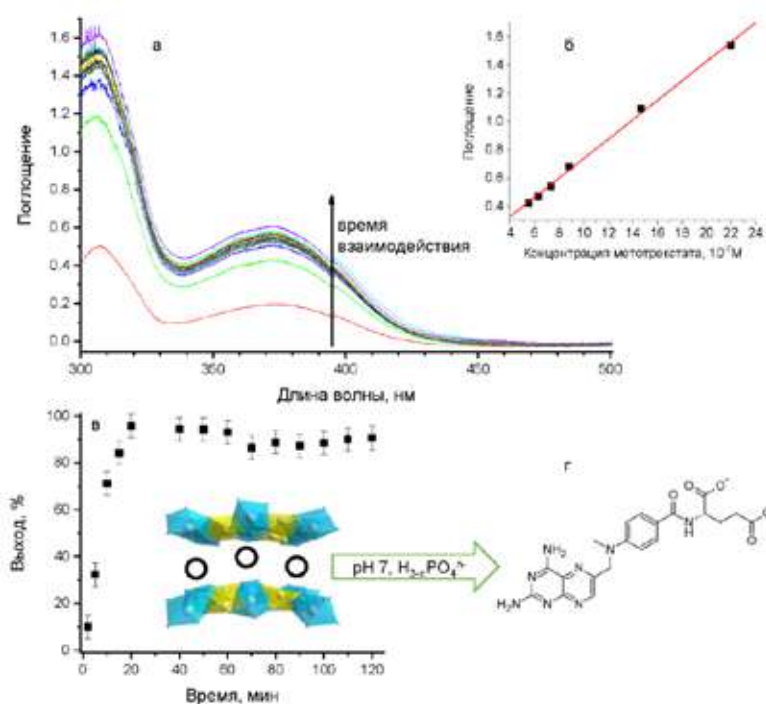


Рис. 1. (а) Спектры поглощения фосфатного буфера после взаимодействия с порошком слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного метотрексатом. (б) Калибровочная зависимость, связывающая

концентрацию метотрексата с положением максимума полосы его поглощения на длине волны 373 нм. (в)

Процент вышедших из слоистого гидроксида гадолиния молекул метотрексата от времени. (г)

Схема высвобождения метотрексата из слоистой структуры гидроксида гадолиния.

ДОПИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТОМ НАНОЧАСТИЦЫ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АПРОБАЦИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ КАК КАТАЛИЗАТОРА В ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РЕАКЦИЯХ

**Садецкая А.В., Кузьмин А.А., Вах К.С., Булатов А.В.,
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.**

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
anastasia.sadetskaya@gmail.com*

В последнее время для повышения чувствительности хемилюминесцентного анализа и расширения области его применения активно исследуются каталитические свойства наночастиц различной природы. Гидроксиапатит (НАр) вызывает большой интерес как аналог токсичных катализаторов, применяемых на практике, благодаря его биосовместимости. Гетерогенные экологически чистые катализаторы на основе гидроксиапатита успешно зарекомендовали себя в процессах окисления и фотокаталитического разложения ряда органических соединений, однако, насколько нам известно, применение материалов на основе НАр в хемилюминесцентном анализе не описано в литературе.

Известно, что путем допирования возможно изменение ряда морфологических, а, следовательно, и функциональных свойств нанообъектов, в том числе каталитических характеристик, на которые может влиять положение допанта на поверхности катализатора.

В данной работе были изучены факторы, влияющие на эффективность использования допированных кобальтом наночастиц НАр как катализаторов хемилюминесцентных реакций, а также с помощью хемилюминесцентного анализа проведено определение сульфонамидов в речной воде.

Образцы с содержанием допанта 4.9-33 мол% синтезировали в гидротермальных условиях с использованием двух источников гидроксид-ионов. Морфология и состав поверхности полученных наночастиц были изучены методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, была определена удельная поверхность. Квантово-химические расчеты были использованы для определения положения допанта в кристаллической структуре. Было показано, что в зависимости от природы источника гидроксид-ионов и концентрации допанта формируются либо допированные наночастицы НАр (ширина и длина составляют около 20 и 50 нм, соответственно), либо допированные наночастицы трикальций фосфата (ширина и длина составляют около 30 и 60 нм, соответственно).

Каталитические свойства полученных наночастиц были изучены для хемилюминесцентной реакции системы НАр-люминол- H_2O_2 . Были предложены механизм каталитического процесса исследуемой системы и основные факторы, определяющие каталитическую активность. В литературе ключевыми факторами считаются размеры катализатора, площадь его поверхности и состав. В данной работе была обнаружена зависимость аналитического сигнала также от эффективности взаимодействия поверхностного атома кобальта с H_2O_2 и от степени кристалличности наночастиц. Апробация материала для определения сульфонамидов показала возможность использования разработанной методики хемилюминесцентного анализа с помощью НАр как катализатора для анализа речных вод.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00067).

Исследования были проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

СИНТЕЗ НАНОВОЛОКОН ГИДРОКСОЛАКТАТОВ РЗЭ

Сильвестрова А.А.¹, Япрынецв А.Д²

¹ *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

silvestranna200288@gmail.com

Материалы на основе соединений РЗЭ привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим (магнитным и оптическим) свойствам. Так, соединения РЗЭ нашли широкое применение в областях электроники, катализа и биомедицины. В последнем случае важно использовать малотоксичные соединения РЗЭ, например, малорастворимые гидроксосоединения. К настоящему времени получены гидроксосоединения РЗЭ различной геометрии: трехмерной сетки (3D) тригидроксидов РЗЭ, слоистых (2D) гидроксидов РЗЭ и кластерных (0D) соединений. При этом информация об одномерных (1D) слоистых гидроксидах РЗЭ практически отсутствует.

Целью данной работы стала разработка метода синтеза одномерных структур гидроксолактатов РЗЭ (Y, Sm-Lu). Задачи включали 1) проведение гомогенного гидролиза солей (нитратов и хлоридов) РЗЭ в присутствии лактат-аниона при 140 °С и различном соотношении реагентов 2) анализ структуры, состава и свойств полученных соединений методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, люминесцентной и ИК-спектроскопии.

В ходе работы установлены условия гомогенного гидролиза хлоридов и нитратов РЗЭ в результате которого формировались гели. Показано, что гели формируются только в случае гидролиза некоторых РЗЭ иттриевой подгруппы (Y, Tb-Lu) и образованы нановолокнами гидроксолактатов соответствующих РЗЭ. Для нановолокон гидроксолактата иттрия было показано, что увеличение концентрации молочной кислоты в исходной реакционной смеси приводит к увеличению толщины нановолокон гидроксолактатов РЗЭ. Сверхкритической сушкой получен гидроксолактат иттрия с пористостью выше 99%. Показано, что гидроксолактаты тербия и европия обладают выраженными люминесцентными свойствами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГАЛОГЕНПЛОМБАТОВ ПУТЁМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА ПОЛИГАЛОГЕНИДАМИ МЕТИЛАММОНИЯ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б.

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики ФНМ МГУ, Москва, Россия
sdkv978@gmail.com

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидов свинца («перовскитные солнечные элементы») являются одним из наиболее актуальных объектов исследований современной фотовольтаики благодаря высоким достигнутым значениям КПД и низкой потенциальной стоимостью производства [1]. Однако растворные методы нанесения плёнок гибридных галогенидов, с помощью которых в настоящее время получают элементы с рекордными значениями КПД, являются сложно масштабируемыми в связи с особенностями кристаллизации конечных соединений и их прекурсоров из полярных апротонных растворителей [2]. Это обуславливает актуальность задачи разработки новых химических подходов для получения тонких плёнок гибридных галогенидов на поверхностях большой площади.

В данной работе развивается один из новых масштабируемых подходов для синтеза плёнок гибридных галогенидов свинца посредством превращения тонких плёнок металлического свинца в гибридный перовскит при взаимодействии с реакционных полииодидных расплавов (РПР) на основе йодида метиламмония состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{nI}_2$ ($\text{MAI}-\text{nI}_2$). Этот подход может быть реализован, в частности, посредством нанесения РПР на металлический свинец в виде растворов в органических растворителях, что позволяет управлять реакционной способностью реагентов и более точно дозировать прекурсоры.

Цель данной работы – развитие методики получения светопоглощающих плёнок галогенпломбатов метиламмония и формамидиния посредством окисления плёнок металлического свинца непосредственно в растворах полигалогенидов в неполярных растворителях для последующего применения полученных плёнок в качестве светопоглощающего слоя перовскитных солнечных элементов. Для этого были поставлены следующие задачи: определение растворимости полигалогенидов метиламмония и формамидиния в толуоле; установление динамики конверсии металлического свинца в гибридный перовскит в зависимости от концентраций реагентов в растворе посредством *in-situ* фотолюминесцентной спектроскопии; выявление экспериментальных условий для получения однофазных плёнок с требуемой морфологией; сборка тестовых перовскитных солнечных элементов для апробирования полученных плёнок в качестве светопоглощающего функционального материала.

На текущем этапе экспериментальной работы была отработана методика исследования динамики конверсии $\text{Pb} \rightarrow \text{MAPbI}_3$ в растворе $\text{MAI}-\text{I}_2$ -толуол с помощью *in-situ* фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ); установлена возможность оценки полноты конверсии Pb и частичного отслаивания пленки MAPbI_3 от подложки методом *in-situ* ФЛ. Были выявлены экспериментальные условия (состав реакционного раствора, время процесса) получения однофазных плёнок MAPbI_3 с помощью контролируемого окисления плёнок Pb с использованием растворных систем $\text{MAI}-\text{nI}_2$ -толуол.

[1] V. A. Milichko *et al.*, “Solar photovoltaics: current state and trends,” *Uspekhi Fiz. Nauk*, vol. 186, no. 8, pp. 801–852, 2016, doi: 10.3367/UFNr.2016.02.037703.

[2] A. A. Petrov *et al.*, “New Insight into the Formation of Hybrid Perovskite Nanowires via Structure Directing Adducts,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 587–594, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03965.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОКСИАПАТИТА КАК НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АНТИБИОТИКОВ

Сюккалова Е.А., Малкова К.П., Вах К.С., Булатов А.В.,
Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
evgenia.syukkalova@gmail.com

В последнее время значительно возрос интерес к применению наночастиц в методах выделения и концентрирования, в частности в методе твердофазной микроэкстракции. Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является основной минеральной составляющей живых организмов; синтетические аналоги природного материала находят свое широкое применение в различных технологических областях. Благодаря высокой удельной поверхности, наночастицы гидроксиапатита (НАр) могут использоваться в качестве сорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Кроме того, обладая высоким сродством к биологическим молекулам, НАр может быть успешно использован в хроматографии при разделении, выделении и концентрировании белков, пептидов и т.п. Для улучшения функциональных свойств сорбентов на основе наночастиц гидроксиапатита проводят модификацию их поверхности веществами, обладающими сродством к целевому аналиту.

Цель настоящей работы – создание сорбентов на основе наночастиц гидроксиапатита с различным составом поверхности и изучение влияния этого параметра на процессы сорбции и концентрирования антибиотиков тетрациклиновой группы (окситетрациклин, тетрациклин и хлортетрациклин).

Частицы НАр с модифицированной поверхностью получали гидротермальным методом в присутствии кэппирующих агентов, их морфологические параметры были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, БЭТ, ДСР. Продукты синтеза имели стержнеобразную форму, их размеры составляли 23-26 нм в толщину и 48-81 нм в длину.

На этапе изучения сорбционной способности синтезированных наночастиц было показано, что коэффициент извлечения смеси тетрациклинов наночастицами гидроксиапатита в зависимости от состава поверхности может достигать 98%. Изучение элюирования тетрациклинов с поверхности наночастиц гидроксиапатита для проведения их аналитического определения показало, что в оптимальных условиях коэффициент высвобождения может достигать 70%.

После определения оптимальных условий сорбции и элюирования эффективность выделения и концентрирования тетрациклинов сорбентами на основе модифицированных наночастиц гидроксиапатита в выбранных оптимальных условиях была успешно продемонстрирована на реальных биологических объектах – моче человека и корме для животных.

Авторы работы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Вычислительный центр»

СИНТЕЗ ПЛЁНОК $V_{1-x}W_xO_2$ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЕРЕХОДА ПП-М

Татаренко А.Ю.¹, Иванов А.В.^{1,2} Бойцова О.В.^{1,2}

¹Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия
tatarenko.artem.H2O@yandex.ru

Понижение температуры фазового перехода в материалах на основе диоксида ванадия до комнатной может существенно расширить их область применения. Для этого часто используются два синтетических приема: рост пленок VO_2 на подложках, оказывающих растягивающее действие на связь V-V (TiO_2 (001) и др.) и легирование материалов плёнок $VO_2(M_1)$ рядом химических элементов. В литературе есть данные о пониженных температурах перехода ПП-М у плёнок состава $\Sigma V_{1-x}O_2$ ($\Sigma = Ti, W, Sn, Sb, Mo$). На сегодняшний день вольфрам (W^{6+}) признан наиболее эффективным легирующим элементом для снижения температуры фазового перехода, примерно на 25-30 °С на ат.% W.

Плёнки диоксида ванадия (VO_2) могут быть получены рядом синтетических подходов, обеспечивающих строго контролируемые условия роста, например, химическое газофазное осаждение, золь-гель, магнетронное напыление и др. Такое требование к методам получения VO_2 возникает из-за высокой чувствительности электрических и оптических свойств материала к наличию примесей и кислородных дефектов. При этом, большинство известных методов не позволяют получать пленки диоксида ванадия высокого кристаллического совершенства или обладают плохой масштабируемостью. Поэтому поиск новых подходов к получению пленок VO_2 , в том числе с усовершенствованными функциональными свойствами, является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка химического подхода к получению текстурированных пленок $V_{1-x}W_xO_2$ с высокими электрическими и оптическими характеристиками, а также пониженной температурой перехода полупроводник-металл методом гидротермального синтеза с последующей термообработкой.

В качестве ванадий содержащего прекурсора для гидротермального синтеза использовался раствор, полученный путем взаимодействия пентаоксида ванадия (V_2O_5) и дигидрата щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) в молярном отношении 1:3. Затем к синтезированному прекурору добавляли различное количество катионов вольфрама в виде вольфрамата аммония ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 2H_2O$). С целью влияния на кинетику роста пленок была увеличена вязкость раствора и повышена температура кипения растворителя путём добавления в него этиленгликоля.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом 25 мл при температуре 180°C в течение 20 ч. В качестве подложек использовались подложки $r-Al_2O_3$. Образцы подвергались двухступенчатой температурной обработке в инертной атмосфере с целью превращения диоксида ванадия в фазу $VO_2(M_1)$ и улучшения контактов между кристаллитами. Все полученные образцы исследовались методами индуктивно-связанной плазмы, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. После отжига были исследованы электрические свойства полученных плёнок четырёхконтактным методом измерения электрического сопротивления.

В результате работы был предложен новый простой подход к получению тонких пленок $V_{1-x}W_xO_2/r-Al_2O_3$ с использованием реакции гидролиза оксалатного комплекса ванадила в гидротермальных условиях. Предложенная методика имеет высокие перспективы масштабирования до промышленных масштабов и создает прочную научную основу для разработки современных многофункциональных покрытий для энергоэффективных приложений. Полученные образцы демонстрируют существенное падение температуры перехода ПП-М с 67,2 до 32°C.

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Mn(II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛОСодержащими ДИАЛКИЛФОСФИНОКСИДАМИ

**Тригулова К.Р., Касимов А.И., Шамсиева А.В.,
Файзуллин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.**

*ИОФХ им.А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия
kamtri95@mail.ru*

N,O-лиганды, содержащие разные по типу донорные центры, позволяют стабилизировать ионы переходных металлов в разных степенях окисления и конструировать моно- и полиядерные комплексы [1]. В основном N,O-хелатные лиганды представлены основаниями Шиффа, аминокислотами, аминспиртами, енаминокетонами и амидатами, где носителем O-координационного центра являются карбонильная, гидроксильная или карбоксильная группа [2]. Другой, менее изученный класс N,O-лигандов, содержит в качестве O-координационного центра фосфорильные [1] и фосфатные [3] функциональные группы. В данной работе представлен синтез новых диалкилфосфиноксидов L¹-L⁶ с пиридилным и хинолильным фрагментами (Рисунок 1).

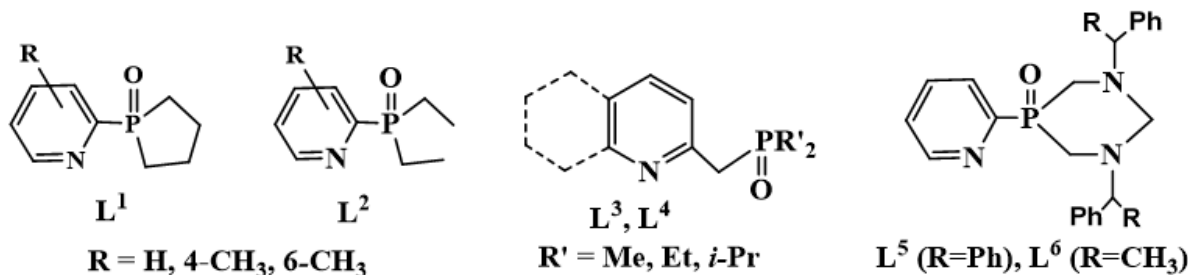


Рисунок 1. Структуры соединений L¹-L⁶.

Комплексы переходных металлов на основе N,O-хелатных лигандов используются во многих областях, в частности, проявляют биологическую активность, например комплексы Ru(II) и Cu(II) оказывают цитотоксическое действие в отношении клеток рака поджелудочной железы и легких [4], рака простаты человека (PC3) и рака шейки матки (Hela) человека [5]. Комплексы Ag(I), Zn(II), Mn(II) имеют хорошую антибактериальную и противогрибковую активность [6].

Координационные возможности выбранного ряда лигандов были продемонстрированы на примере солей Ni(II) и Mn(II) как с координирующими, так и не координирующими противоионами (Рис.2).

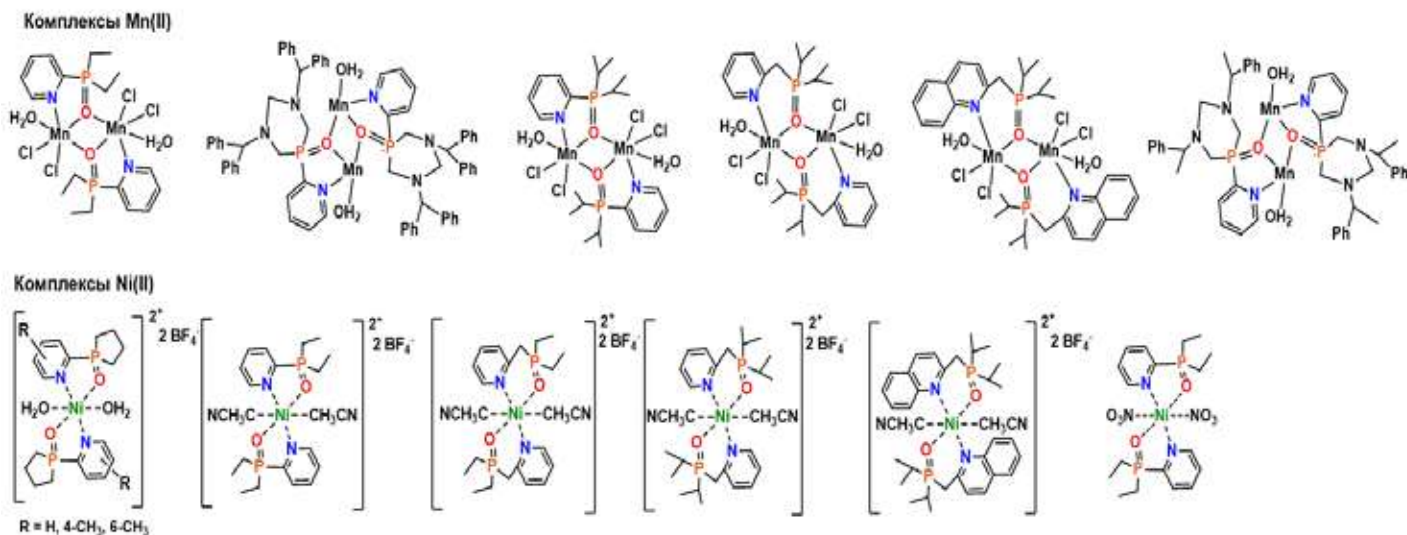


Рисунок 2. Типы образующихся комплексов Cu(II), Ni(II), Mn(II) с пиридилсодержащими фосфиноксидами.

Таким образом, в ходе представленной работы была расширена библиотека *N,O*-гибридных лигандов за счет синтеза новых диалкилфосфиноксидов с *N*-гетероциклическими заместителями. В ходе изучения координационных свойств данных лигандов был получен широкий ряд моно- и биядерных заряженных и нейтральных комплексов с ионами Ni(II) и Mn(II). Изучены физико-химические свойства синтезированных комплексов. Полученные результаты являются фундаментальной основой для создания новых функционализированных фосфиноксидов и их комплексов, обладающих практически полезными свойствами.

- [1] Machura B., Jankowska A. et al. Polyhedron, 2006, 25, 2663-2672.
 - [2] Koziol A.E., Palenik R. C. et al. Inorg. Chim. Acta., 2006, 359, 2569-2574.
 - [3] Zurowska B., Slepokura K. et al. Inorg. Chim. Acta., 2012, 384, 143-148.
 - [4] Habtemariam A., Melchart M. et al. Structure-Activity Relationships for Cytotoxic Ruthenium(II) Arene Complexes Containing N,N-, N,O-, and O,O-Chelating Ligands // J. Med. Chem. 2006. V. 49. P. 6858-6868.
 - [5] Glisic B. D., Nikodinovic-Runic J., Ilic-Tomic T. et al. Synthesis, cytotoxic activity and DNA-binding properties of copper(II) complexes with terpyridine // Polyhedron. 2018. V. 139. P.313-322
 - [6] Abd El-Wahab Z.H., El-Sarrag M.R. Derivatives of phosphate Schiff base transition metal complexes: synthesis, studies and biological activity // Spectrochim. Acta Part A. 2004. V. 60. P. 271–277.
- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90076.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК V_2O_5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ И СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

**Фисенко Н.А.^{1,2}, Горобцов Ф. Ю.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Т.Л.¹, Симоненко Е.П.¹,
Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹**

¹Лаборатория химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
fisenkonk@yandex.ru

Получение тонкопленочных функциональных покрытий является актуальной задачей во всем мире [1,2]. При этом наблюдается тренд на миниатюризацию функциональных элементов при уменьшении их габаритов, массы и стоимости за счет применения современных технологических методов. В этом контексте активно развиваются печатные методы нанесения покрытий, в том числе оксидных. Для того, чтобы наносить покрытия с контролируемой геометрией, заданной толщиной и высоким разрешением, были опробованы различные печатные методы, в том числе методы струйной (inkjet printing), трафаретной (screen printing), глубокой (gravure printing) и аэрозольной печати (aerosol printing) [3]. Одним из наиболее универсальных по критериям разрешения, скорости и простоты использования является метод струйной печати. Среди достоинств данного метода стоит также выделить возможность использования бытовых струйных принтеров с перезаправляемыми картриджами для печати коллоидными и истинными растворами [4]. Для получения функциональных чернил используют различные подходы, в том числе золь-гель синтез [5–9], который позволяет получить коллоидный раствор для дальнейшего нанесения покрытий с помощью струйной печати. Так, одной из востребованных задач сегодня является формирование тонкопленочных наноструктур на основе оксида ванадия(V) в качестве электрохромных компонентов «умных» окон, дисплеев, светодиодов и др. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса струйной печати тонких плёнок V_2O_5 на подложках различного типа с применением в качестве функциональных чернил раствора гидролитически активного алкоксоацетилацетоната ванадила в н-бутаноле. Синтез указанных гетеролигандных комплексов был выполнен при частичном деструктивном замещении хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты при контролируемой термообработке раствора ацетилацетоната ванадила в н-бутаноле. Данный процесс контролировался методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии, а реологические свойства полученных функциональных чернил были изучены с помощью ротационной вискозиметрии. Напечатанные тонкие оксидные плёнки исследовались с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, а также с применением рентгенофазового анализа.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-33-90136).

- [1] K. Mondal, M.D. McMurtrey, Present status of the functional advanced micro-, nano-printings e a mini review, Mater. Today Chem. 17 (2020) 100328. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100328>.
- [2] S. Chung, K. Cho, T. Lee, Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors, 1801445 (2019). <https://doi.org/10.1002/advs.201801445>.
- [3] S. Khan, L. Lorenzelli, R.S. Dahiya, Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review, IEEE Sens. J. 15 (2015) 3164–3185. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2375203>.
- [4] G.D. Han, K.C. Neoh, K. Bae, H.J. Choi, S.W. Park, J.W. Son, J.H. Shim, Fabrication of lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) cathodes for high performance solid oxide fuel cells using a low price commercial inkjet printer, J. Power Sources. 306 (2016) 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.067>.
- [5] A.S. Mokrushin, N.A. Fisenko, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Melnikova, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor, Talanta. 221 (2021) 121455. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>.
- [6] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Mel'nikova, I. V. Murin, M. V. Kalinina, O.A. Shilova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Microstructural, electrophysical and gas-sensing properties of CeO₂–Y₂O₃ thin films obtained by the sol-gel process, Ceram. Int. 46 (2020) 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.241>.
- [7] T.L. Simonenko, M. V. Kalinina, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Mel'nikova, I. V. Murin, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, O.A. Shilova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Synthesis of BaCe_{0.9-x}RxY_{0.1}O_{3-Δ} nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 20345–20354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>.

- [8] T.L. Simonenko, M. V. Kalinina, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Mel'nikova, I. V. Murin, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, O.A. Shilova, Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO₂-Y₂O₃ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes, *Ceram. Int.* 44 (2018) 19879–19884. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.249>.
- [9] T.L. Egorova, M. V. Kalinina, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, G.P. Kopitsa, O. V. Glumov, N.A. Mel'nikova, I. V. Murin, L. Almásy, O.A. Shilova, Study of the effect of methods for liquid-phase synthesis of nanopowders on the structure and physicochemical properties of ceramics in the CeO₂-Y₂O₃ system, *Russ. J. Inorg. Chem.* 62 (2017) 1275–1285. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>.

ИК-ИЗЛУЧАЮЩИЕ OLED НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ С 2-(ТОЗИЛАМИНО)-БЕНЗИЛИДЕН-N-(2-ГАЛОГЕНБЕНЗОИЛ)-ГИДРАЗОНАМИ

Целых Л.О., Уточникова В.В.

Лаборатория химии координационных соединений
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова
lyuba.tseli@mail.ru

На первый взгляд, органические светодиоды (OLED) - это устройства, основанные на простой многослойной структуре, в которой органический материал помещен между двумя электродами для инжекции носителей зарядов с противоположными знаками. Материал эмиссионного слоя действует и как эмиттер, и как среда для переноса заряда. Несмотря на такую простую структуру, не все существующие OLED имеют высокие характеристики, такие как эффективность, яркость, рабочие напряжения и, что наиболее важно для коммерциализации, долговечность. Поэтому ученые всего мира занимаются оптимизацией OLED, но в основном это OLED, излучающие в видимом диапазоне, тогда как OLED, излучающие в инфракрасной области, все еще находятся на стадии разработки. Однако количество публикаций по теме OLED, излучающих в ближнем инфракрасном диапазоне с каждым годом растет из-за их огромной важности.

Прежде всего, окно 700–1000 нм совпадает с окном прозрачности биологической ткани, что делает ИК-OLED интересными в различных биомедицинских и биосенсорных приложениях (фотодинамическая терапия, внутриклеточная визуализация, системы доставки лекарств), в области телекоммуникаций и обороны (приборы ночного видения) в портативных тепловизионных камерах для тепловой фототерапии и фотополимеризации. OLED, излучающие в ближнем инфракрасном диапазоне, дают многообещающие и обнадеживающие перспективы для развития отрасли органической электроники.

Материалы на основе соединений лантанидов, в частности иттербия, которые известны своими уникальными оптическими свойствами, являются наиболее перспективными люминесцентными материалами для этих приложений. Узкие полосы люминесценции с постоянным положением полос излучения идеально подходят для обнаружения. Недавно был предложен новый многообещающий класс координационных соединений иттербия - комплексы с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-бензоил)-гидразонами [1]. Такие комплексы уже зарекомендовали себя как эффективные излучающие материалы в ближнем ИК-диапазоне, и, несмотря на в целом низкую растворимость, один из них уже был протестирован в качестве излучающего слоя в OLED.

Для использования в органических светодиодах требуется не только высокий квантовый выход, но также высокая подвижность носителей заряда, растворимость, химическая, оптическая и термическая стабильность и другие. Для увеличения растворимости в органических растворителях мы предлагаем галогенирование оснований Шиффа.

Целью данной работы является исследование влияния галогенирования на растворимость комплексов иттербия с этими лигандами, а также на подвижность носителей заряда и квантовый выход люминесценции. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы иттербия с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-галогенбензоил)-гидразонами (H_2L^{Hal} , где Hal = F, Cl, Br, I).

Галогенирование привело к значительному увеличению растворимости, при этом фотофизические и электронные свойства полученных комплексов практически совпали для всех комплексов. Высокая растворимость, эффективность люминесценции и подвижность носителей заряда позволили успешно использовать полученные комплексы в качестве излучающих слоев OLED. При нанесении толстых излучающих слоев эффективность полученных устройств коррелирует с массой галогена. В то время как уменьшение толщины слоев приводит к увеличению эффективности, которая для тонких слоев коррелирует с подвижностью носителей заряда, единственным параметром, зависящим от галогена. Наибольшая эффективность люминесценции чистого иттербия была достигнута для комплекса с Br-замещенным лигандом и составила 430 мкВт/Вт, что является максимальным значением, полученным на сегодняшний день для OLED на основе Yb.

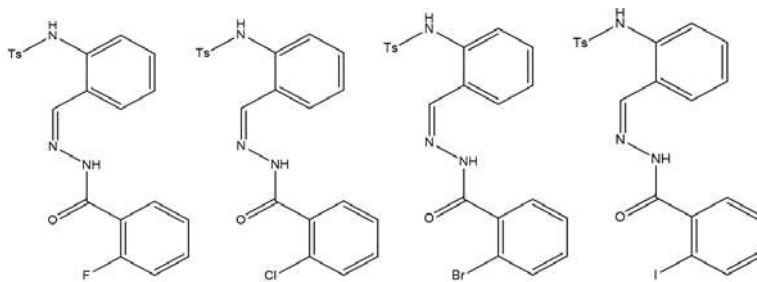


Рис.1. Формулы 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-галогенбензоил)-гидразонов (H_2L^F , H_2L^{Cl} , H_2L^{Br} , H_2L^I).

BaYb_{2-x}Ho_xGe₃O₁₀: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Черногузова Д.С., Липина О.А., Сурат Л.Л., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Zubkov В.Г.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

diana.chernoguzova@mail.ru

Неорганические соединения, активированные ионами Ho³⁺, привлекают большое внимание исследователей в течение нескольких десятилетий. Из них могут быть изготовлены активные среды твердотельных лазеров, генерирующих излучение с $\lambda = 2.1$ мкм, а также апконверсионные материалы, позволяющие преобразовывать инфракрасное (ИК) излучение с $\lambda = 980$ нм в излучение видимого диапазона длин волн. Возможность подобного преобразования частоты возбуждающего излучения широко применяется в фотовольтаике, медицине и биологии, а также позволяет создать специальные люминесцирующие покрытия для бесконтактного измерения температуры [1, 2].

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры и люминесцентных свойств триортогерманатов бария BaYb_{2-x}Ho_xGe₃O₁₀ ($x = 0.1-0.3$, $\Delta x = 0.05$), полученных твердофазным и цитратным методами. В качестве исходных веществ использовали BaCO₃ (99.9%), Yb₂O₃ (99.99%), Ho₂O₃ (99.99%) и GeO₂ (99.95%). В случае твердофазного синтеза смесь компонентов, взятых в стехиометрических количествах, тщательно перетирала, а затем подвергали ступенчатому отжигу при температурах 800 – 1200 °С. При синтезе цитратным методом BaCO₃, Yb₂O₃, Ho₂O₃ растворяли в разбавленной азотной кислоте (3.4 М), оксид германия - в растворе NH₄OH (2.2 М). Полученные растворы смешивали и выпаривали при T = 90 °С. Образовавшийся осадок темно-коричневого цвета помещали в печь, постепенно нагревали до 800 °С и выдерживали при данной температуре в течение 3 часов. Полученный в результате отжига порошок перетирала и отжигали при температурах 900 – 1200 °С.

Согласно данным рентгеновской дифракции образцы BaYb_{2-x}Ho_xGe₃O₁₀ кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$, $Z = 2$. Особенностью строения данных соединений является наличие в решетке многоатомного аниона цепочечного строения [Ge₃O₁₀]⁸⁻ (рис. 1а). По результатам микроскопических исследований установлено, что использование цитратного методики позволяет получить образцы с субмикронным размером частиц, в то время как порошки, синтезированные твердофазным методом, состоят из плотных зерен с размерами 0.4–5.3 мкм.

На заключительном этапе были исследованы спектрально-люминесцентные свойства BaYb_{2-x}Ho_xGe₃O₁₀ ($\lambda_{ex} = 980$ нм). Наибольшая интенсивность линий в области 510–580 нм (⁵F₄, ⁵S₂ → ⁵I₈ переходы в Ho³⁺) и 610–700 нм (⁵F₅ → ⁵I₈ переход в Ho³⁺) достигается для образцов BaYb_{1.85}Ho_{0.15}Ge₃O₁₀ (рис. 1б). Отметим, что интенсивность люминесценции германата, полученного твердофазным методом, гораздо выше, чем для образца, синтезированного с использованием цитратно-нитратной методики. Вероятно, это связано с различной морфологией поверхности и формированием в случае твердофазного синтеза более плотных и больших по размеру частиц порошка, что существенно снижает отрицательное влияние поверхностных дефектов на люминесцентные характеристики.

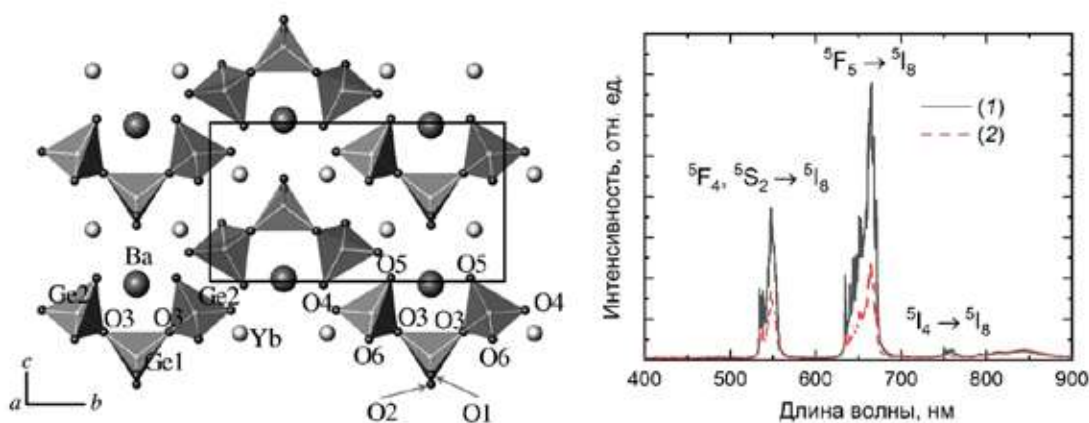


Рис. 1. а) – Проекция кристаллической структуры BaYb₂Ge₃O₁₀ на плоскость (100);

б) – Спектр фотолюминесценции порошков BaYb_{1.85}Er_{0.15}Ge₃O₁₀ ($\lambda_{ex} = 980$ нм), синтезированных твердофазным (1) и цитратным (2) методом

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 19-73-00219.

[1] Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. Upconversion luminescence and ratiometric temperature behavior of Er³⁺/Yb³⁺-codoped CaY₂Ge₃O₁₀ germanates // *Mendelev Comm.* 2021. V. 31, P. 113.

[2] Khare A. A critical review on the efficiency improvement of upconversion assisted solar cells // *J. Alloys and Compd.* 2020. V. 821. P. 153214.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА



Чванова А.В., Липина О.А., Сурат Л.Л., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

chvanova10_99@mail.ru

В последние годы германаты, допированные ионами лантаноидов, привлекают большое внимание исследователей благодаря возможности использования их в качестве материалов для оптических устройств. Твердые растворы $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.1-0.8$, $\Delta x = 0.1$) впервые синтезированы по стандартной керамической технологии и жидкофазной методике с использованием лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). По результатам рентгенографических исследований было установлено, что все образцы кристаллизуются в моноклинной сингонии (Пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$). Отличительной чертой кристаллической структуры полученных германатов является наличие в решетке уникальных зигзагообразных анионов $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]^{10-}$.

Для синтеза образцов были использованы следующие вещества: BaCO_3 (99.9%), Gd_2O_3 (99.999%), GeO_2 (99.9%), Eu_2O_3 (99.999%). В случае твердофазного синтеза исходные вещества смешивали в ступке и тщательно перетирали, далее полученные смеси подвергали стадийному отжигу в интервале температур 873–1373 К с шагом 100 К. При жидкофазном методе оксиды и карбонат растворяли в азотной кислоте (3.4 М), а GeO_2 – в растворе аммиака (2.2 М). После полного растворения исходных веществ кислый и щелочной растворы соединяли при постоянном перемешивании, после чего добавляли кристаллогидрат лимонной кислоты. Полученный раствор выпаривали до образования коричневого осадка. Выделенные в результате выпаривания прекурсоры подвергали отжигу на воздухе при температурах 1073, 1173, 1273 и 1373 К.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности соединений. Показано, что использование цитратной методики позволяет получить порошки с более однородным распределением частиц по размерам ($d_{\text{max}} = 1.6$ мкм), а в образцах, полученных твердофазным методом, помимо крупных зерен ($d \leq 3.2$ мкм) содержатся частицы субмикронного размера.

Спектры фотолюминесценции образцов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (рис. 1) состоят из ряда интенсивных пиков в красно-оранжевой области, связанных с переходами электронов в ионах Eu^{3+} с уровня $^5\text{D}_0$ на $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Так как ионы европия занимают в решетке позиции с точечной группой симметрии C_1 , наибольшей интенсивностью обладают полосы в области 602–637 нм, соответствующие электрическому дипольному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Для всех образцов наиболее эффективным является возбуждение излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 248$ нм. На основе полученных данных было посчитано отношение (R) интегральных интенсивностей полос, обусловленных переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Данная величина характеризует асимметрию полиэдров, содержащих европий. Для всех германатов $R = 4.2$ и не зависит от метода синтеза и концентрации допанта, что указывает на сохранность окружения при замещении гадолиния на европий. По результатам концентрационных исследований выявлено, что максимальной интенсивностью свечения обладают составы $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.4, 0.5$ и 0.6). Изучено влияние температуры отжига на люминесцентные характеристики германата $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, полученного цитратным методом. Показано, что термообработка положительно влияет на эмиссионные характеристики порошков, что связано с упорядочением ионов активатора и увеличением размера кристаллитов. Продукт, отожженный при $T = 1373$ К, обладает наибольшей интенсивностью по сравнению с образцом, полученным твердофазным методом, что связано с более равномерным распределением оптических центров.

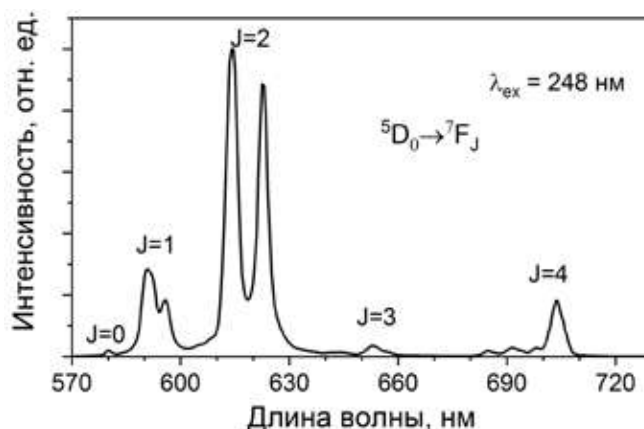


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, $\lambda_{\text{ex}} = 248$ нм

Полученные результаты спектрально-люминесцентных исследований позволяют говорить о перспективности германатов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ и возможности их дальнейшего применения в качестве люминофоров красного свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-73-00219).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

Шафранов М.А.^{1,2}, Веселова В.О.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН
shark.mafran@yandex.ru

Монокристаллы ортогерманата висмута, или BGO, применяются в качестве детектора в приборах позитронно-эмиссионной томографии, космонавтики и физики элементарных частиц [1]. В промышленности монокристаллы BGO получают в основном из расплава по методам Чохральского или Бриджмена [1,2], что требует больших время- и трудозатрат и делает этот материал крайне дорогим. Поэтому в настоящее время предпринимаются попытки изготовить более дешёвые материалы на основе высокодисперсных порошков BGO, прежде всего керамику. Тем не менее методы синтеза порошков, предложенные на сегодняшний день, не позволяют получить высококачественные композиты: либо полученный порошок недостаточно высокодисперсен, либо он не является однофазным.

Особый интерес представляет методика [3], позволяющая получить порошок BGO методом соосаждения при комнатной температуре. Однако предложенный авторами механизм реакции недостаточно аргументирован: например, в качестве промежуточного соединения необоснованно предложен $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$. Также не уделено внимание возникновению устойчивых растворимых соединений германия в азотной кислоте, существование которых противоречит имеющимся литературным данным [4].

В представленной работе была исследована устойчивость исходного кислого раствора, содержащего соединения висмута и германия, в зависимости от концентрации ионов реагентов и кислоты, определены границы существования такого раствора. Варьирование параметров синтеза и детальное изучение фазового состава и морфологии свежесоосажденных и состаренных осадков позволило установить, что образование $\text{BiGeO}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ не является необходимым условием формирования однофазного BGO (Рис.1). Показано, что данное соединение формируется при $\text{pH} \sim 1$, так как в этом случае германий не полностью осаждается из раствора, однако при добавлении избытка аммиака до $\text{pH} > 9$ формирование BGO происходит в течение двух часов непосредственно из аморфной шихты. При различных концентрациях реагентов были получены частицы квазисферической формы (Рис.1), дендриды и квазитетраэдры. Были подобраны условия формирования BGO с размером ОКР менее 50 нм. Такие частицы перспективны для создания сцинтилляционных материалов, так как известно, что время затухания сцинтилляции BGO уменьшается при уменьшении размера частиц [5].

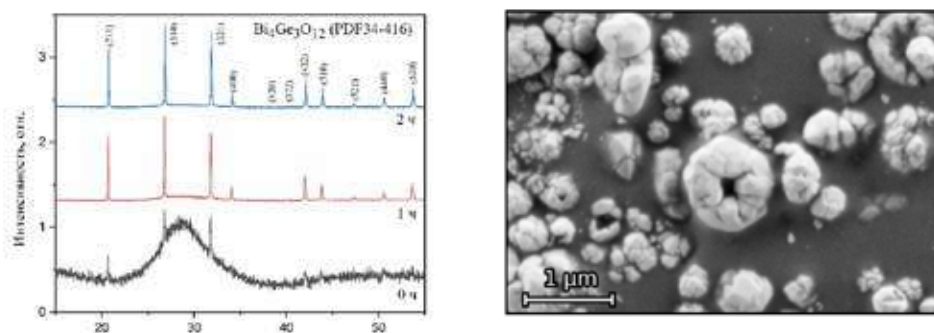


Рис. 1. Дифрактограммы свежесоосажденных и состаренных в течение 1 и 2 часов образцов. Микрофотография состаренного осадка, полученного обратным соосаждением.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

- [1] BGO – Bismuth Germanate Scintillation Material – Crystals S. G. 2008.
- [2] Jiang X. et al. Broadband photoluminescence of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ binary systems: glass, glass-ceramics and crystals – Laser Phys. 2013. Т. 23. № 10. статья 105812.
- [3] Kiyoshi Kobayashi et al. Room-temperature synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ from aqueous solution – Jap. Jour. of Appl. Phys. 2015. Т. 54. 06FJ03.
- [4] Тананаев И.В. и др. Химия германия - М.:Химия, 1967. с. 118.
- [5] Veselova V. O. et al. Advanced Powder Technology. 2020.

СИНТЕЗ СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА

Шейченко Е.Д.¹, Япрынцев А.Д.²

¹ *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

kseterina@yandex.ru

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) - новый класс слоистых ионообменных неорганических материалов, интерес к которым связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных анионов. Так, интеркаляция бензолкарбоксилат-анионов в слоистый гидроксид европия приводит к сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} . Осаждение слоистых гидроксидов РЗЭ в водных средах проводят двумя способами: сильными щелочами и медленно гидролизующимися азотсодержащими органическими соединениями (гексаметиленetetрамин, мочеви-на и меланин). Использование последних позволяют лучше контролировать состав и микроструктуру формирующихся СГ РЗЭ по сравнению с осаждением сильными щелочами. Однако, использование таких осадителей зачастую требует гидротермальной обработки. Оксид пропилен является подщелачивающим реагентом, который уже при комнатной температуре гидролизуетс-я с заметной скоростью и не требует гидротермальной обработки. Он активно используется для синтеза аэрогелей методом золь-гель, а также недавно был применен для синтеза слоистых двойных гидроксидов – ближай-ших структурных аналогов слоистых гидроксидов РЗЭ.

Целью данной работы стала разработка нового метода синтеза слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропилен. Для реализации поставленной цели был поставлен ряд задач, включая 1) осаждение слоистого гидроксохлорида европия путем гомогенного гидролиза хлорида европия в присутствии гексаметилентетрамина при 100°C; 2) проведение гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропилен при температуре 25-120°C в т.ч. с контролем pH; анализ состава и структуры полученных соединений методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального анализа, ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Разработан новый метод синтеза слоистого гидроксохлорида европия, основанный на гидролизе хлорида европия в присутствии оксида пропилен. Разработанный метод синтеза позволяет получать слоистые гидроксохлориды РЗЭ с количественным выходом. Проанализировано влияние температуры на выход и состав продуктов гидролиз хлорида европия в присутствии оксида пропилен. Наиболее близкая к слоистому гидроксохлориду европия стехиометрия и количественные выходы наблюдаются для продуктов гидролиза при 50-75 °C. Гидролиз оксида пропилен в присутствии хлорида европия можно разделить на две стадии, первой из которых соответствует рост pH реакционной смеси за счёт образования гидроксил-анионов, а второй уменьшению pH за счёт закисления реакционных смесей из-за гидролиза хлорпропанола с образованием протона.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДОПИРОВАННОГО BODIPY ЛЮМИНОФОРАМИ И ОДНОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Шерудилло А.С.^{1,2}, Кузьмиков М.С.^{1,2}, Антипа Л.А.¹, Дышин А.А.¹, Березин М.Б.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
artsherudillo@gmail.com

Одними из наиболее перспективных люминофоров для практического применения в различных оптических устройствах: ограничителей лазерного излучения, органических светодиодов, солнечных панелей и т.д. являются комплексы дипиррометанов бора(III) (BODIPY). Данный класс красителей обладает превосходными спектральными и люминесцентными свойствами (высокие квантовые выходы флуоресценции, фото- и термостабильность). Возможность структурной модификации позволяет подстраивать свойства красителей BODIPY под конкретные практические задачи.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) привлекли внимание ученых благодаря своим уникальным оптическим, электронным, структурным и механическим свойствам. Нанотрубки обладают высокой теплопроводностью и эластичностью, а возможность заполнения ОУНТ различными газообразными и жидкими веществами, делает данные наночастицы перспективными агентами транспортной доставки лекарственных средств. Кроме того, ОУНТ используются в производстве композитных материалов, элементов памяти, аккумуляторов водорода и во многих других отраслях промышленности.

В докладе обсуждаются методики получения и результаты исследования новых композитных люминесцентных материалов на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного смесью BODIPY люминофоров и ОУНТ. Такого рода материалы обладают расширенным от видимой до инфракрасной области диапазоном испускания и имеют перспективы применения в качестве оптических затворов. В качестве люминофоров выбраны два комплекса BODIPY, отличающиеся строением и спектральными свойствами: 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-ди-бензил-дипирролилметена-2,2 дифторборат (1) и 1,2,3,7,8-пентаметил-2,2'-дипирролилметен-9-ил метана дифторборат (2) (Рисунок 1).

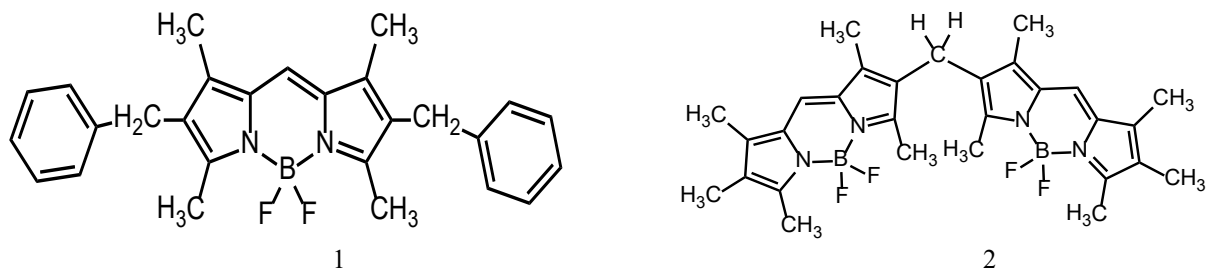


Рисунок 1. Объекты исследования: 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-ди-бензил-дипирролилметена-2,2 дифторборат (1) и 1,2,3,7,8-пентаметил-2,2'-дипирролилметен-9-ил метана дифторборат (2)

На первом этапе были исследованы взаимодействия BODIPY красителя с ОУНТ в этаноле и диметилацетамиде. Выбор растворителей обусловлен тем, что ОУНТ были использованы в виде заранее полученных суспензий с высокой концентрацией индивидуальных диспергированных нанотрубок в ДМАА и этаноле (с добавками хлорной кислоты). В результате подбора методики получения композитов, наиболее оптимальным оказалось импрегнирование в матрицы ПММА смеси BODIPY и ОУНТ в среде сверхкритического диоксида углерода. Такой подход позволил избежать нежелательной агрегации нанотрубок. Полученные твердотельные полимерные матрицы на основе ПММА допированного различным количеством ОУНТ и красителей BODIPY, были исследованы набором спектральных методов. Все образцы демонстрируют интенсивную флуоресценцию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-06008_мк). Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100 К.

УПРАВЛЯЕМАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ФАЗУ КОРУНДА С СОХРАНЕНИЕМ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Ширин Н.А.¹, Росляков И.В.^{1,2}, Шаталова Т.Б.¹, Симоненко Н.П.², Напольский К.С.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия
shirin.nikita@mail.ru

Оксидные плёнки, формируемые на поверхности алюминия и его сплавов методом анодного окисления, находят широкое применение в различных областях нанотехнологии благодаря их уникальной структуре, содержащей однородные по размерам каналы цилиндрической формы. Анодный оксид алюминия (АОА) является аморфным материалом, что приводит к низкой химической устойчивости в кислых и щелочных средах, а также постепенной деградации в водных растворах уже при нейтральных pH. Эффективным подходом к увеличению инертности является кристаллизация материала при повышенной температуре в смесь полиморфных модификаций Al_2O_3 и далее в фазу корунда. Сохранение в ходе указанных превращений исходной морфологии системы пор, которая задается условиями анодирования, является амбициозной задачей, которая в настоящее время не решена для пористых пленок с диаметром каналов менее 50 нм.

Целью настоящей работы является разработка подходов к управляемой кристаллизации АОА в фазу корунда с сохранением исходной пористой структуры. Анодирование алюминия проводили при температуре около 1 °С в 0.3 М серной кислоте при 25 В, 0.3 М щавелевой кислоте при 40 В, 0.3 М селеновой кислоте при 48 В и 0.1 М ортофосфорной кислоте при 185 В. В результате получены оксидные пленки толщиной 50 мкм, диаметром пор от 25 до 250 нм и сквозной пористостью около 20%.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА), кристаллизация аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций оксида алюминия [1] происходит при температуре ~ 850 °С. Второй фазовый переход при температуре ~ 1150 °С соответствует кристаллизации в фазу корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), которая является наиболее термодинамически стабильной модификацией оксида алюминия. Данные ДСК легли в основу многоступенчатой программы термической обработки АОА, приводящей к кристаллизации материала в фазу корунда с сохранением исходной пористой структуры (рис. 1).

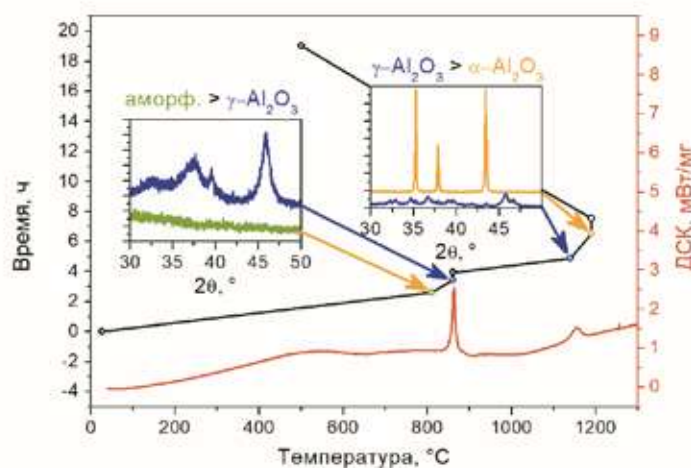


Рис. 1. Программа термической обработки АОА (0,3 М щавелевая кислота при 40 В), разработанная на основе данных ДСК. На вставках – данные РФА на различных стадиях отжига

Пористые пленки в фазе корунда наследуют структуру исходного АОА: поры сохраняют форму, размер и упаковку в плоскости (рис. 2). Кристаллизация приводит к увеличению диаметра пор на 20÷30%. При этом период структуры остается без изменений. Материал в фазе корунда состоит из крупных (~ 20 мкм) зерен (рис. 2г), каждое из которых пронизано каналами нанометрового диаметра [2]. Максимальная температура устойчивости пористой структуры варьируется от 1200 °С до 1500 °С в зависимости от диаметра каналов АОА.

Разработанная модель успешно адаптирована к управляемой кристаллизации АОА, полученного анодированием используемого в промышленности сплава алюминия А5005 в традиционном сернокислом электролите. Данный результат станет важным шагом к дальнейшему практическому использованию результатов реализации проекта.

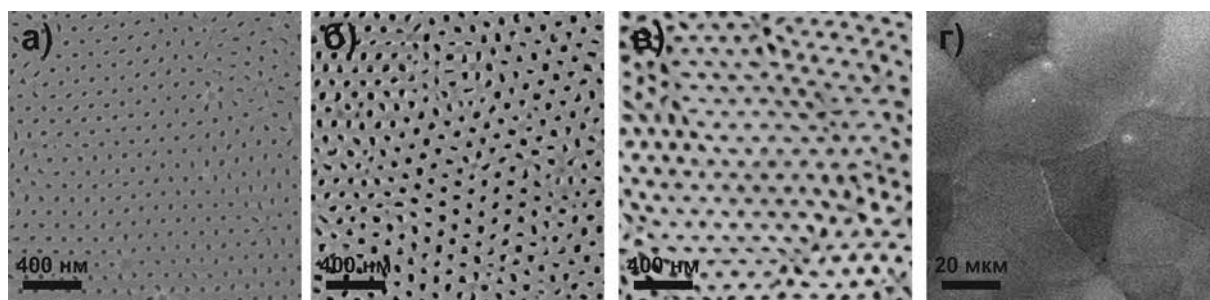


Рис. 2. АОА, полученный анодированием металла в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В:
(а) исходная структура, (б) структура после кристаллизации в смесь низко-температурных полиморфных модификаций Al_2O_3 и (в, г) после кристаллизации в фазу $\alpha-Al_2O_3$.

[1] Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E. et al. Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte // Surf. Coat. Technol. 2020. 381. 125159.

[2] Roslyakov I.V., Shirin N.A., Berekchiian M.V. et al. Coarse-grain alpha-alumina films with highly ordered porous structure // Microporous Mesoporous Mater. 2020. 294. 109840.

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА BODIPY ЛЮМИНОФОРОВ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ ЛЭНГМЮРА-ШЕФФЕРА

Шумилова И.А.^{1,2}, Антипа Л.А.¹, Казак А.В.³, Березин М.Б.¹, Антипа Е.В.¹.

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³Научно-исследовательский институт наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия

ira_shumilova97@mail.ru

Люминофоры семейства бордифторидных комплексов дипирролилметенов (BODIPY) уже стали весьма перспективными люминесцентными компонентами новых материалов широкого спектра действия. Проблема практического применения BODIPY красителей заключается в том, что в конденсированных средах эти соединения теряют свои замечательные флуоресцентные свойства, причем, в большинстве случаев наблюдается полное тушение флуоресценции. Во-первых, это вызвано эффектом внутреннего фильтра, связанного с небольшим Стоксовым сдвигом ($\Delta\lambda_{st}$) большинства алкилзамещенных BODIPY. Во-вторых, критичную роль играют процессы агрегации, склонность к которой обусловлена строением молекул BODIPY. Наличие протяженной индаценовой π -системы придает молекулам BODIPY способность к эффективному π - π -стекингу с молекулами себе подобных или других ароматических соединений. Это определяет особенности сольватации люминофоров ароматическими растворителями, процессы их самоассоциации в растворах и «упаковки» в более крупные агрегаты в составе твердых монослоев и кристаллических структур. Важно при этом отметить, что большинство известных BODIPY красителей нерастворимы в воде, что существенно осложняет их применение в биомедицине. Переход к бинарным растворителям с избыточным содержанием воды также приводит к кардинальному изменению, часто негативному, спектральных свойств красителей. Поэтому актуальной задачей является разработка эффективных способов контролируемой самосборки структурированных моно- и мультислойных пленок на основе BODIPY с контролируемым типом и степенью агрегации и такими практически-необходимыми свойствами, как высокие светопроводимость, светопоглощение, флуоресценция, сенсорный сигнал и т.д. Существуют различные способы улучшения фотофизических свойств люминофоров в твердых образцах и бинарных смесях растворителей с водой, а также конструирования флуоресцирующих агрегатов с конкретной упорядоченной надмолекулярной структурой. Эти способы традиционно базируются на: 1) структурной модификации BODIPY посредством введения управляющих агрегацией протяженных, объемных заместителей; 2) оптимизации скорости и других условий агрегации путем варьирования природы и температуры среды, концентрации люминофора, добавок ПАВ и прочих условий, препятствующих агрегации.

Цель исследования, представленного в докладе, заключается в комплексном изучении закономерностей «структура люминофора $\rightarrow$ условия получения $\rightarrow$ свойства надмолекулярных структур» серии структурно – родственных BODIPY красителей с разным числом и природой алкильных и арильных заместителей по мезо-спейсеру и периферии индаценового остова молекул (Рисунок 1). Был проведен комплексный анализ агрегационного поведения и спектральных свойств люминофоров в моно- и мультислойных пленках Лэнгмюра-Шеффера и в водных средах на примере бинарных систем ацетонитрил-вода или ТГФ-вода. Показано, что комплекс BODIPY с незамещенным мезо-метиновым водородом формирует в тонких пленках и бинарных системах ацетонитрил-вода агрегаты Н-типа, что сопровождается смещением интенсивной полосы поглощения комплекса в синюю область спектра и полным тушением флуоресценции.

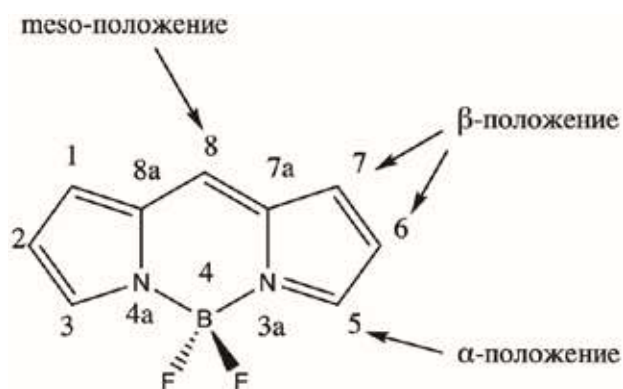
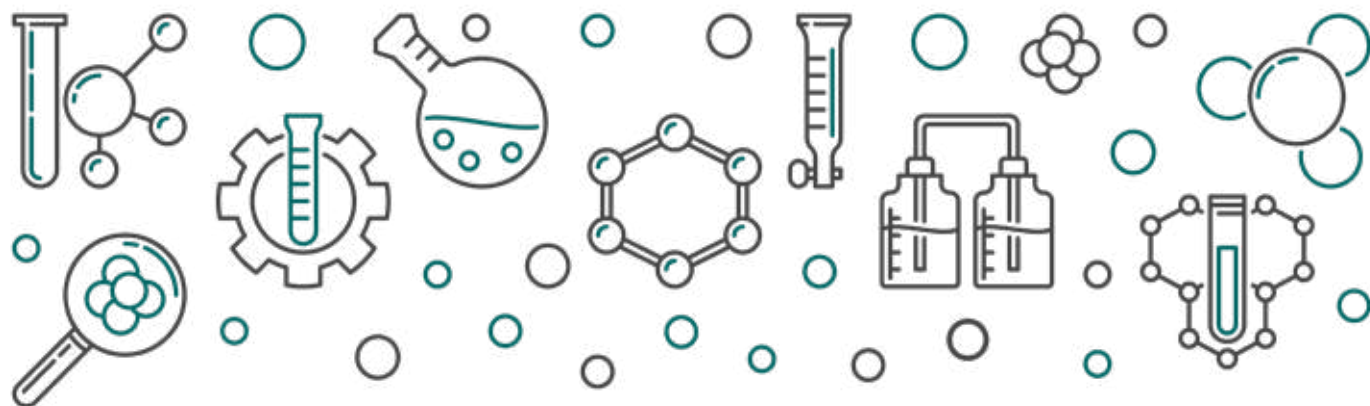


Рисунок 1. Структура BODIPY красителей с мезо-Н,-эфирными, арильными заместителями и α - и β -алкильными, бензильными и стирильными заместителями.

Введение в *мезо*-позицию молекулы BODIPY простейших алифатических и арильных заместителей оказалось эффективным способом кардинального изменения агрегационного поведения BODIPY, так как приводит к формированию преимущественно агрегатов J-типа. Функционализация индаценового остова молекул люминофоров путем замещения атомов при в α и β -пиррольных циклах включения алкильных/ароматических заместителей различного типа вызывает в большинстве случаев образование смеси агрегатов как H-, так и J-типа, что подтверждается характерным изменением спектров поглощения и испускания. Для предотвращения агрегационных процессов, либо эффективного управления ими необходимо дополнительно исследовать влияние добавок ПАВ и тд.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № [20-43-370011](#) (в части синтеза и изучения агрегации красителей в растворах) и научного проекта № 20-47-370002 (в разделе получения и исследования ЛШ пленок). Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100 К.



**СЕКЦИЯ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА
ЭФФЕКТИВНЫХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ»
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**



ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

iz@igic.ras.ru

Получение карбоновых кислот методом анаэробной ферментации активно изучается последние несколько лет [1,2]. Преимущества этого метода заключаются в мягких условиях проведения процесса, легкодоступном сырье и низком энергопотреблении. Ключевым вопросом в технологии получения органических кислот является выбор эффективного, экономически выгодного и доступного метода для их выделения и очистки из водных ферментационных растворов. Жидкостная экстракция, как один из перспективных методов извлечения органических и неорганических соединений, активно применяется для решения поставленной задачи [3].

В последнее время интенсивно развивается такое направление экстракционной химии, как двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров, отвечающие принципам «зеленой химии» [4,5]. Двухфазные водные системы на основе *eco-friendly* компонентов являются отличной альтернативой традиционным экстракционным системам, благодаря их экологической безопасности, легкости применения и утилизации, доступности, высокой эффективности. В тоже время, такие системы, являясь нетоксичными по отношению к используемым микроорганизмам, могут извлечь органические кислоты из ферментационных растворов *in situ*, что позволит сократить число технологических стадий в производственном процессе и получить чистый товарный продукт.

Целью настоящей работы является разработка экологически безопасных экстракционных методов выделения и разделения ряда алифатических (муравьиная, уксусная, пропионовая, молочная, масляная, валериановая, капроновая) и ароматических (бензойная, салициловая и сульфосалициловая) карбоновых кислот, применяемых в пищевой и фармацевтической промышленности, в системах на основе водорастворимого полимера.

В работе впервые представлены результаты исследования межфазного распределения органических кислот в гетерогенных системах на основе водорастворимого полимера – полиэтиленгликоля. Полученные исследования показали, что при использовании двухфазных водных систем возможно эффективное разделение монокарбоновых и комплексное извлечение ароматических кислот. Получены зависимости количественных характеристик экстракции исследуемых кислот от условий и параметров процесса; разработаны физико-химические основы процесса. Разработана технологическая схема выделения и очистки карбоновой кислоты из раствора ферментации с использованием двухфазных водных систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

[1] Song H., Lee S.Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation // *Enzyme Microb. Technol.* 2006. V. 39. № 3. P. 352–361.

[2] Cavalcante W.de A., Leitão R.C., Gehring T.A., Angenent L.T., Santaella S.T. Anaerobic fermentation for n-caproic acid production: A review // *Process Biochem.* 2017. V. 54. P. 106–119.

[3] López-Garzón C.S., Straathof A.J.J. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation // *Biotechnol. Adv.* 2014. V. 32. № 5. P. 873–904.

[4] Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems // *Data in Brief.* 2020. V. 28. Article 105033.

[5] Vieira A.W., Molina G., Mageste A.B., Rodrigues G.D., de Lemos L.R. Partitioning of salicylic and acetylsalicylic acids by aqueous two-phase systems: Mechanism aspects and optimization study // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 296. Article 111775.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕЭКСТРАКЦИИ ВАНАДИЛ-ИОНА ИЗ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМЕ ПЭГ 1500 – НИТРАТ НАТРИЯ - ВОДА

Левина А.В., Федорова М.И.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия
levinaarina95@gmail.com*

Ванадий, являясь рассеянным элементом, не имеет собственных месторождений, соответственно, его добыча ведется попутно с другими металлами [1]. Альтернативным источником ванадия могут выступать тяжелые металлоносные нефти, содержания ванадия в которых может достигать 1400г/т [2]. Водные растворы, получаемые после первичной обработки нефти сильными минеральными кислотами, в которых ванадий, при $pH < 3$ находится в виде ванадил-иона (VO^{2+}) [3]. Извлечение ванадия (IV) из такого рода растворов проводят при помощи жидкостной экстракции катионообменными экстрагентами, разбавленными в органических разбавителях [4]. В работе показана возможность применения новых экологически безопасных двухфазных водно-полимерных систем для извлечения ванадил-иона [5]. Однако, прежде чем получить целевой товарный продукт, к примеру, пентаоксид ванадия, необходимо извлечь ванадил-ион из полимерной фазы, то есть, провести реэкстракцию.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение возможности реэкстракции ванадил-иона из экстракта, полученного при экстракции сульфата ванадила в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 г/моль. В ходе работы были получены количественные характеристики процесса реэкстракции

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-80015.

1. Chen X., Wang H., Yan B. Sulfuric acid leaching and recovery of vanadium from a spinel concentrate beneficiated from stone coal ore // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 191. A. 105239.
2. Zuliani J.E. et al. Characterization of vanadium in oil sands fluid petroleum coke using electron microscopy // Fuel. 2016. Vol. 178. P. 124.
3. Cai Z. et al. Selective Separation and Extraction of Vanadium(IV) and Manganese(II) from Co-leaching Solution of Roasted Stone Coal and Pyrolusite via Solvent Extraction // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52, № 38. A. 13768.
4. Li D. et al. Preparation of Highly Pure Vanadyl Sulfate from Sulfate Solutions Containing Impurities of Iron and Aluminum by Solvent Extraction Using EHEHPA // Metals (Basel). 2017. Vol. 7, № 3. P. 106.
5. Fedorova M.I. et al. Interphase Distribution of V(IV) in the Polyethylene Glycol 1500–Sodium Nitrate–Water System // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54, № 4. P. 604.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И ОЧИСТКЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ, СПИРТОВ И КИСЛОТ НА АППАРАТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Лупачев Е.В*., Вошкин А.А., Кулов Н.Н.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

**egorlu91@gmail.com*

При создании новых и модернизации существующих химических производств все большее внимание уделяется задачам увеличения энергоэффективности, повышения глубины переработки сырья, сокращения капитальных затрат. Одним из способов решения этих задач может стать использование совмещенных процессов, в которых проведение двух технологических операций происходит одновременно в одном аппарате, что позволяет снизить энергозатраты, преодолевать термодинамические и кинетические ограничения, увеличивать селективность по целевому продукту. В частности, это позволяет добиваться повышения энерго- и ресурсоэффективности процессов разделения, глубины конверсии сырья и выхода по продуктам.

В настоящее время совмещенные процессы успешно используются в ряде химических производств технически развитых стран мира. Несомненно, разработка новых совмещенных процессов, особенно для получения продуктов с высокой себестоимостью, является перспективной и актуальной задачей.

Для разработки совмещенных процессов необходимо знать ряд физико-химических параметров исследуемых веществ и их систем, таких как химическое равновесие и кинетика протекающих в аппарате реакций, данные о фазовых равновесиях образующихся систем, а также кинетику массопередачи в условиях совмещенного процесса. Недостаток этих сведений сдерживает внедрение новых технологических процессов для модернизации и совершенствования ряда важных химических производств. В частности, это относится к производству фторорганических эфиров, спиртов и кислот активно развивающемуся, во многом, благодаря потребностям медицины. Принимая во внимание высокую стоимость и рост потребления фторорганических продуктов, создание энерго-ресурсосберегающих процессов для их производства является актуальной задачей.

В настоящей работе рассматриваются новые технологические схемы производства бромдифторуксусной кислоты и эфиров трифторуксусной кислоты методом каталитической дистилляции и получения 2,2,2-трифторэтанола с использованием экстрактивной дистилляции.

В основу процесса получения бромдифторуксусной кислоты предлагается положить каталитическую реакцию переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. Тогда, при проведении процессов химического взаимодействия и разделения образующейся смеси в одном аппарате, можно в процессе ректификации осуществить отвод легколетучих продуктов реакции из жидкой фазы в паровую и, тем самым, сместить термодинамическое равновесие в сторону увеличения выхода целевого продукта.

Реализация процесса каталитической ректификации на установке периодического действия с реакцией в кубе колонны и разделением легкокипящего продукта в виде фракции дистиллята в насадочной части позволила добиться выхода по продукту 87,6% [1] по сравнению с выходом по традиционной технологии в 59%, резко сократить число стадий процесса с 5 до 1 и количество технологических аппаратов с 4 до 1, а также получить дополнительный товарный продукт – эфиры трифторуксусной кислоты [2].

Процесс, предложенный для разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол с использованием экстрактивной дистилляции, основан на данных о фазовом равновесии системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – N-метилпирролидон [3], и экспериментах по разделению системы 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол на колонне экстрактивной дистилляции периодического действия с применением N-метилпирролидона как разделяющего агента. Показано, что использование экстрактивной дистилляции позволяет получить изопропанол и 2,2,2-трифторэтанол чистотой 0,999 мол. д.. По сравнению с традиционной технологией, заключающейся в переводе 2,2,2-трифторэтанола в алкоголь, отгонкой изопропанола, восстановлением 2,2,2-трифторэтанола кислотой и отделением товарного продукта, предложенный процесс возможно осуществлять в одном аппарате непрерывного действия, а используемый разделяющий агент N-метилпирролидон регенерировать для повторного использования.

[1] Е.В. Лупачев, А.В. Полковниченко, С.Я. Квашинин, В.А. Лотхов, Н.Н. Кулов Технология периодической реакционной дистилляции на примере получения бромдифторуксусной кислоты // Теорет. основы хим. технологии, 2019, том 53, № 1, с. 3–14.

[2] Синтезы фторорганических соединений. М.: ЗАО НПО «ПиМ-Инвест», 2005.

[3] A. V. Polkovnichenko, E. V. Lupachev, A. A. Voshkin, N. N. Kulov Effect of Sulfolane, Dimethyl Sulfoxide, and N-Methyl-2-pyrrolidone on Relative Volatility of a 2,2,2-Trifluoroethanol–Isopropanol Azeotropic System // J. Chem. Eng. Data, 2021.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИНОЛИНА И ИНДОЛА В СИСТЕМЕ ПВП-3500 – СК-CO₂ – H₂O

Соловьев В.О.¹, Костенко М.О.^{1,2}, Соловьева С.В.^{1,3}

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³*МИРЭА – Российский технологический университет, Российская Федерация, 119454 Москва, проспект Вернадского*
svo@igic.ras.ru

Жидкость-жидкостная экстракция является приоритетным методом очистки легких углеводородных фракций от азотсодержащих соединений [1]. Традиционные экстрагенты такие как диметилформамид (ДМФА), трифторуксусная кислота и диметилсульфоксид (ДМСО) хоть и эффективно извлекают азотсодержащие соединения, но в виду их летучести и токсичности они не являются «зелеными» [2, 3]. В данном контексте, задача поиска эффективных, экологически безопасных и нетоксичных экстрагентов становится актуальной. Вследствие этого, биоразлагаемые и водорастворимые полимеры обретают популярность применения в процессах очистки легких углеводородных фракций от азотсодержащих соединений [4, 5]. Так поливинилпирролидон 3500 (ПВП-3500) показал эффективные экстракционные способности по извлечению хинолина и индола из н-гексана.

Одной из технологических сложностей жидкость-жидкостной экстракции является необходимость выделения целевых компонентов из водно-полимерных растворов. Сверхкритическая флюидная экстракция широко применяется в извлечении широкого ряда органических веществ из различных типов сырья [6]. В настоящей работе экспериментально изучено межфазное распределение хинолина и индола в экстракционной системе ПВП-3500 – СК-CO₂ – H₂O. Было изучено влияние параметров (температура и давление) проведения процесса на межфазное распределение хинолина и индола в системе ПВП-3500 – СК-CO₂ – H₂O. Полученные результаты могут быть использованы при разработке экологически безопасных процессов извлечения азотсодержащих соединений из водно-полимерных растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

- [1] Jiang X., Zhu S., Gao J., Yu Y., Xiong C., Li C., Yang W. Extractive removal of both basic and non-basic nitrogens from fuel oil by dicarboxyl-modified polyethylene glycol: Performance and mechanism// Fuel. 2019. Vol. 254. Article 115626.
- [2] Ali M. C., Yang Q., Fine A. A., Jin, W., Zhang Z., Xing H., Ren Q. Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents// Green Chem. 2016. Vol. 18. No. 1. P. 157.
- [3] Zhang L., Xu D., Gao J., Zhang M., Xia Z., Ma Y., Zhou S. Separation of the mixture pyridine+ methylbenzene via several acidic ionic liquids: Phase equilibrium measurement and correlation// Fluid Phase Equilib. 2017. Vol. 440. P. 103.
- [4] Zakhodyaeva Y. A., Solov'ev V. O., Zinov'eva I. V., Rudakov D. G., Timoshenko A. V., Voshkin A. A. Interphase distribution of thiophene, toluene, and o-xylene in the hexane-polymer-water extraction system// Theor. Found. Chem. Eng. 2019. Vol. 53. No. 4. P. 550.
- [5] Solov'ev V. O., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. On the Influence of Additives of Polymer, Sodium Nitrate, and 1-Methyl-2-Pyrrolidone on the Extraction of Thiophene in an n-Hexan-Water System// Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54. No. 5. P. 894.
- [6] Jan H. S., Wang W. C. Waste-water purification through a countercurrent system driven by supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). Part I: Experimental investigation and process evaluation// Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 242. Article 116781.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРИДИНА В СИСТЕМЕ ПВП-3500 – ГЕКСАН – ВОДА

Соловьева С.В.^{1,2}, Соловьев В.О.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Российская Федерация, 119454 Москва,
проспект Вернадского
svo@igic.ras.ru

Пиридин и его производные содержатся в разных видах жидкого топлива, сырой нефти и масел. В процессе использования жидких топлив, содержащих соединения азота, в атмосферу выделяются оксиды азота (NO_x), которые приводят к загрязнению окружающей среды, отравляют катализаторы и вызывают коррозию технологического оборудования [1–3]. К тому же, присутствие азотсодержащих соединений ограничивает удаление тиофеновой серы в процессе очистки легких углеводородных фракций, что приводит к ухудшению качества получаемого продукта [4].

Пиридин является одним из важнейших полупродуктов нефтеперерабатывающей промышленности и сырьем для получения красителей, клеев, фармацевтических препаратов и ароматизаторов, а также применяется в производстве некоторых видов каучуков [5].

Целью данной работы является изучение межфазного распределения пиридина в системе поливинилпирролидон 3500 (ПВП-3500) – гексан – вода.

Результаты исследований показали, что экстракционные системы на основе ПВП-3500 проявляют эффективные экстракционные свойства по отношению к пиридину.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-06070.

- [1] Zhu S., Xu J., Cheng H., Gao J., Jiang X., Li C., Yang W. Poly (ethylene glycol) Diacid-Based Deep Eutectic Solvent with Excellent Denitrogenation Performance and Distinctive Extractive Behavior// Energy Fuels. 2019. Vol. 33. No. 10. P. 10380.
- [2] Tao X., Zhou Y., Wei Q., Ding S., Zhou W., Liu T., Li X. Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst// Fuel. 2017. Vol. 188. P. 401.
- [3] Wen J., Lin H., Han X., Zheng Y., Chu W. Physicochemical studies of adsorptive denitrogenation by oxidized activated carbons// Ind. Eng. Chem. 2017. Vol. 56. No. 17. P. 5033.
- [4] Jiang X., Zhu S., Gao J., Yu Y., Xiong C., Li C., Yang W. Extractive removal of both basic and non-basic nitrogens from fuel oil by dicarboxyl-modified polyethylene glycol: Performance and mechanism// Fuel. 2019. Vol. 254. Article 115626.
- [5] Warrag S. E., Darwish A. S., Adeyemi I. A., Hadj-Kali M. K., Kroon M. C., AlNashef I. M. Extraction of pyridine from n-alkane mixtures using methyltriphenylphosphonium bromide-based deep eutectic solvents as extractive denitrogenation agents// Fluid Phase Equilib. 2020. Article 112622.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ИТТРИЯ И САМАРИЯ С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ-ЖИДКОСТЬ

Федоров А.Я.¹, Зиновьева И.В.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия
alfed@igic.ras.ru*

В современном мире на науку и промышленность оказывается сильное влияние в связи с требованиями принципов «зеленой» химии [1]. На данный момент существуют технологические решения, которые частично или практически полностью им соответствуют [2,3]. Одним из решений задачи модернизации производств стали методы с использованием глубоких эвтектических растворителей [4], которые находят применение в различных областях химической промышленности.

На сегодняшний день традиционные методы переработки электронных отходов подразумевают использование сильных кислот, пероксида водорода и высоких температур [5], что не соответствует принципам «зеленой» химии. При этом значение переработки этих отходов крайне велико, так как они могут являться источником стратегически важных металлов [6], например, таких как редкоземельные металлы (лантан, иттрий, самарий и др.), которые содержатся в химических источниках тока.

В данной работе было проведено исследование экстракции ионов иттрия (III) и самария (III) в системе твердое-жидкость с помощью предложенного глубокого эвтектического растворителя на основе хлорида холина и сульфосалициловой кислоты в соотношении 3:2. Были изучены зависимости степени извлечения ионов иттрия и самария от времени контакта фаз и их соотношения. Данный экстрагент показал себя эффективным для разделения ионов самария и иттрия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00387).

Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice – Oxford University Press, 1998.

Fedorova M.I., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 7. P. 1344.

Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. № 3–4. P. 198.

Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. 2003. V. 1. P. 70.

Xu J., Thomas H.R., Francis R.W., Lum K.R., Wang J., Liang B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries // J. Power Sources. 2008. V. 177. № 2. P. 512.

Entezari-Zarandi A., Larachi F. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 5. P. 528.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ni(II) И Zn(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЧАО И Д2ЭГФК

Федорова М.И., Левина А.В.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия
mif@igic.ras.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) на сегодняшний день нашли широкое применение в химической технологии, особенно в технологии выделения и разделения органических и неорганических веществ [1,2]. Повсеместное использование ИЖ в качестве экстрагента связано с их уникальными свойствами: возможностью извлечения компонентов жидкой смеси как по катионо-, так и по анионообменному механизму. Так как ИЖ являются высоковязкими жидкостями, их применение в чистом виде затруднительно – для их разбавления применяют органические растворители (керосин, толуол, гексан и др.), которые не соответствуют принципам «зеленой» химии: они токсичны и пожаро- и взрывоопасны. Современной экологичной заменой для них могут являться двухфазные водные системы, зарекомендовавшие себя в качестве эффективного экстрагента для ряда металлов (Ni(II), Zn(II), Al(III), Mn(II) и др.) [3,4], а также разбавителя для традиционных экстрагентов (Aliquat 336) [5].

Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния состава экстракционной системы на извлечение ионов металлов (Ni(II) и Zn(II)). Изучено влияние кислотности солевой фазы, объемного соотношения солевой и полимерной фаз, а также концентрации экстрагента. Установлено, что предложенные экстракционные системы позволяют разделить ионы исследуемых металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170.

Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V. Extraction of acetic acid by binary extractants // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. N. 4. P. 481.

Rout A., Venkatesan K.A. Synergic extraction of europium(III) in hydrophobic ammonium ionic liquid containing neutral and acidic extractants // J. Mol. Liq. 2020. V. 312. A. 113377.

Zakhodyaeva Yu. A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // Molecules. 2019. V. 24. A. 4078.

Fedorova M.I., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500 // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. N. 7. P. 1344.

Fedorova M.I., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Interphase Distribution of Fe(III) and Zn(II) in Chloride Systems with Aliquat 336 in Polypropylene Glycol 425 // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. N. 3. P. 425.



СЕКЦИЯ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА
ЭФФЕКТИВНЫХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ»

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Ключевских Ю.А., Милевский Н.А., Зиновьева И.В.

*Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН
mna@igic.ras.ru*

Железо и никель, повсеместно используются человеком в различных областях химической и электронной промышленности благодаря своим физическим и химическим свойствам. Одним из примеров их совместного использования служат Ni-MH аккумуляторы, переработка которых все больше привлекает внимание исследователей, поскольку такое сырье, переработанное гидрометаллургическим методом, имеет в своем составе не только железо и никель, но и ряд других ценных металлов: Al, Co, Zn [1,2]. Важно найти эффективный процесс разделения для извлечения основных компонентов с высокой чистотой. Жидкостная экстракция является одним из наиболее перспективных методов извлечения металлов из растворов как в технологических, так и аналитических целях. Традиционные экстракционные процессы позволяют селективно извлекать целевые элементы из растворов сложного состава, в том числе из растворов с низким содержанием металлов [3]. Однако, важным этапом так же является аппаратное оформление данных процессов, поскольку именно от выбора типа аппаратов, их обвязки и режима работы напрямую зависит эффективность процесса разделения. Наиболее популярными и эффективными аппаратами, подходящим для решения поставленных задач являются экстрактора типа смеситель-отстойник. Причиной тому служит легкость масштабирования установки; простота, дешевизна и надежность единичного аппарата, а так же возможность варьировать количество ступеней каскада. К немаловажным факторам так же относится выбранный режим работы каскада смесительно-отстойных экстракторов, ввиду того, что схема обвязки напрямую влияет на эффективность установки и количество принимаемых ступеней необходимого для достижения заданной чистоты разделения элементов. Для решения задачи разделения железа и никеля на каскаде смесительно-отстойных экстракторов в рамках данного исследования проделана комплексная работа по расчету, поиску и оптимизации условий для эффективной реализации ступеней экстракции, промывки и реэкстракции.

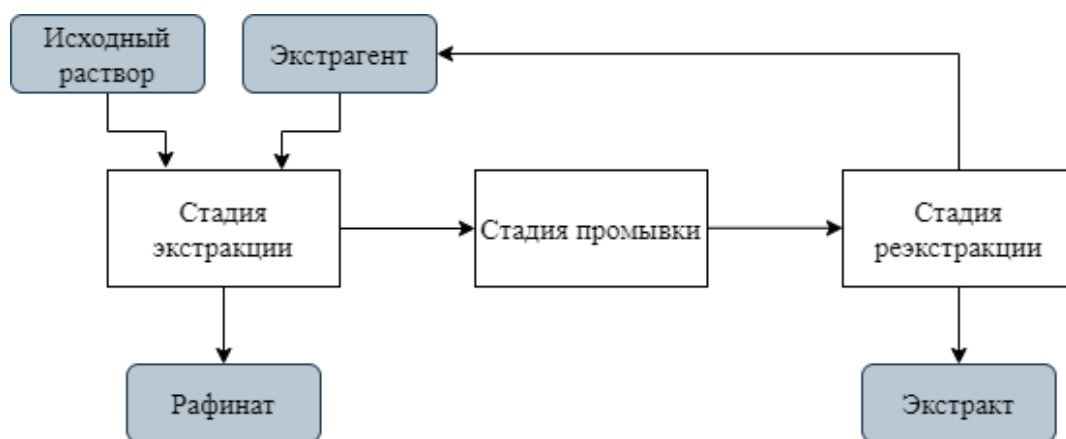


Рис. 1. Общая схема реализации процесса экстракционного разделения.

Полученные результаты могут служить для дальнейшей оптимизации и упрощения разделения других групп металлов

1. Zhang L., Xu Z., 2016, A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment, Journal of Cleaner Production, 127, 19-36.
2. Carla Lupi, Daniela Pilone, 2002, Ni-MH spent batteries: a raw material to produce Ni-Co alloys, Waste Management, 22, 871-874
3. Xintao Yi, Guangsheng Huo, Wei Tang, 2020, Removal of Fe(III) from Ni-Co-Fe chloride solutions using solvent extraction with TBP, Hydrometallurgy, 192



СЕКЦИЯ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА
ЭФФЕКТИВНЫХ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ»

ФЛЭШ-ДОКЛАДЫ



ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СМЕСИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАССООБМЕННЫХ УСТРОЙСТВ НАСАДОЧНОГО ТИПА

Кисель А.В.¹, Лупачев Е.В.², Полковниченко А.В.², Кулов Н.Н.²

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, ²ИОНХ РАН им. Курнакова

kisel.al@mail.ru

Развитие поверхности контакта жидкости и газа, и увеличение скорости движения одной фазы относительно другой, лежат в основе интенсификации многих промышленных процессов, протекающих в условиях тепломассообмена в насадочных колоннах. Для эффективной реализации этих приемов насадка должна иметь, высокую долю свободного объема и развитую геометрическую поверхность. Кроме того, конструкция колонны должна обеспечивать наиболее полное омывание поверхности насадки потоками взаимодействующих фаз [1]. Важным фактором является также смачиваемость поверхности, которая зависит от свойств материала контактного устройства и поверхностного натяжения жидкой фазы.

В настоящей работе исследована эффективность массообмена в насадочной колонне при разделении смесей с различной величиной поверхностного натяжения σ . В качестве контактного устройства использовали свитую из проволоки спирально-призматическую насадку из нержавеющей стали (СПН) размером элементов 3.0х3.0х0.2 мм. Опыты проводили на ректификационной колонне в режиме полного орошения, при неизменном гидродинамическом режиме. Для каждой разделяемой бинарной системы проводили по две серии опытов: (1) на стандартной насадке; и (2) на СПН предварительно обработанной смесью соляной и азотной кислот, с целью химического оксидирования поверхности и ее гидрофилизации [2]. Для исследования были выбраны системы с различной величиной поверхностного натяжения: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3\text{-CCl}_4$ мДж/м²; система метанол-изопропанол мДж/м²; системы $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2^{16}\text{O-H}_2^{18}\text{O}$ мДж/м². В качестве параметра сравнения выбрана высота эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС). Оценку ВЭТС проводили на основании экспериментальных данных о составах кубовой жидкости и головной фракции колонны. Величину коэффициента относительной летучести рассчитывали по экспериментальным данным о фазовом равновесии жидкость-пар рассматриваемых систем [3-6].

Из данных эксперимента следует, что величина ВЭТС при использовании нетравленной насадки ($\text{ВЭТС}_{\text{нетр}}$) для органических систем с относительно малой величиной поверхностного натяжения ниже, чем для водных систем с высоким σ . При использовании травленной насадки величина $\text{ВЭТС}_{\text{тр}}$ для систем $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2^{16}\text{O-H}_2^{18}\text{O}$ кратно сокращается, тогда как для систем n-гептан-CCl_4 и метанол-изопропанол остается практически неизменной $\text{ВЭТС}_{\text{нетр}}/\text{ВЭТС}_{\text{тр}} \approx 1$ (табл.).

Табл. Величины ВЭТС для исследуемых систем.

Система	$\text{ВЭТС}_{\text{нетр}}$, см	$\text{ВЭТС}_{\text{тр}}$, см	$\text{ВЭТС}_{\text{нетр}}/\text{ВЭТС}_{\text{тр}}$
Метанол-изопропанол	4,9	4,8	1,0 ± 0,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3\text{-CCl}_4$	4,5	3,6	1,2 ± 0,2
$\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$	11,1	2,4	4,6 ± 0,5
$\text{H}_2^{16}\text{O-H}_2^{18}\text{O}$	10,1	2,1	4,7 ± 0,7

Отметим, что травление насадки приводит к тому, что величина $\text{ВЭТС}_{\text{тр}}$ для водных систем ниже, чем для органических. Разница между $\text{ВЭТС}_{\text{нетр}}$ и $\text{ВЭТС}_{\text{тр}}$ для систем $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2^{16}\text{O-H}_2^{18}\text{O}$ по всей вероятности обусловлено увеличением смачиваемости насадки за счет ее гидрофилизации во время травления.

[1] Каган А. М., Лаптев А. Г., Пушнов А. С., Фарахов М. И. Контактные насадки промышленных тепломассообменных аппаратов. Монография. Под ред. Лаптева А. Г.-Казань: Отечество, 2013, - 454с

[2] Тхет М. А. Получение концентратов стабильных изотопов водорода и кислорода ректификацией воды в пленочном и затопленном режимах. Дис ... канд. техн. наук. М.: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2018

[3] Zhang, G.; Weeks, B. L.; Wei, J. Vapor-Liquid Equilibria Data for Methanol + 2-Propanol+ 2-Methyl-2-butanol and Constituent Binary Systems at 101.3 kPa// J. Chem. Eng. Data, 2007, V52, №3, P. 878-883

[4] Van Hook W.A. Vapor pressures of the isotopic waters and ices // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 2. P. 1234.

[5] de Alfonso C., Canovas A. A., Lianas B., Pintado M. Saenz de la Torre, A. F. Isobaric vapor liquid equilibrium. 5. Thermodynamic study of binary systems ethanol+cyclohexane (i), cyclohexane+toluene (ii), carbon-tetrachloride+n-heptane (iii) and carbon-tetrachloride+isooctane (iv)// An. Quim. Ser. A 1986, 82, 320.

[6] Rodger A. J., Hsu C. C., Furter W. F. Vapor-Liquid Equilibria for 23 Carbon Tetrachloride Hydrocarbon Syst. //J. Chem. Eng. Data, 1969 № 14 p. 362.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ – СУЛЬФОЛАН

Лобанов К.А.², Полковниченко А.В.¹, Челюскина Т.В.².

¹Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

²МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

anzakhlevniy@rambler.ru

Как известно, азеотропия является ограничением для разделения смесей ректификационными методами. Наличие биазеотропии ведет к росту числа областей ректификации, что еще больше затрудняет процесс разделения. В [1] показано, что биазеотропные смеси энергетически выгоднее разделять с применением метода экстрактивной ректификации.

Система изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК) интересна тем, что при пониженном давлении характеризуется близкими температурами кипения и малой разницей между составами равновесных фаз, а при атмосферном давлении является биазеотропной [1]. В качестве метода разделения смеси ИБА – УК можно рассматривать экстрактивную ректификацию с применением сульфолана (СФ) [2] как потенциального разделяющего агента.

Ранее [3] нами получены данные о фазовом равновесии жидкость – пар в системе УК-СФ при 200 мм рт. ст. Проведенный анализ научной литературы показал, что до настоящего времени натурный эксперимент по исследованию парожидкостного равновесия (ПЖР) в системе ИБА-СФ не проводился. Целью этой работы является получение полных данных о ПЖР в системе изобутилацетат-сульфолан во всем концентрационном диапазоне с помощью натурального эксперимента.

Согласно приведенным в литературе [2] данным, сульфолан разлагается при температуре выше 220 °С. В связи с этим эксперимент проводили при пониженном давлении (200 мм рт. ст.). Экспериментальные данные о ПЖР в исследуемой системе были получены по методике, подробно описанной в работе [4]. Для исследования парожидкостного равновесия применялся модифицированный эбулиометр Свентославского. Чистота используемых реактивов составляла 99.0 масс. %. Анализ проб жидкой фазы и парового конденсата проводили рефрактометрическим методом на приборе ИРФ-454 Б2М при 30 °С в связи с тем, что температура плавления сульфолана составляет 27.4 °С. В итоге нами получены полные данные о ПЖР в исследуемой системе при 200 мм рт. ст.

На основании экспериментальных данных нами оценены параметры модели NRTL-НОС, с использованием которых проведено математическое моделирование парожидкостного равновесия в системе изобутилацетат – сульфолан при указанном давлении. Средние относительные ошибки описания экспериментальных данных моделью NRTL-НОС составляют 3%.

Таким образом, результаты настоящей работы полностью согласуются с данными вычислительного эксперимента по моделированию фазового равновесия жидкость-пар в системе изобутилацетат – сульфолан, проведенном нами ранее [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01224-а).

[1] Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей. Дис. ... докт. техн. наук. Москва: МИТХТ, 2011. 196 с.

[2] Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан. Получение и применение в качестве селективного растворителя. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2014. – 392 с.

[3] Полковниченко А.В., Лобанов К.А., Челюскина Т.В. Исследование фазового равновесия жидкость-пар в системе уксусная кислота – сульфолан. IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. ИОНХ РАН, 9-12 апреля 2019 года. Тезисы докладов. Москва, 2019. С. 278.

[4] Иванов И.В., Лотхов В.А., Глебова Ю.А., Челюскина Т.В., Кулов Н.Н. Исследование фазового равновесия в системе бензол – гептан – N-метилпирролидон // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 4. С. 363.

[5] Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 636.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ В РЕЖИМЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАСКАДА СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

Милевский Н.А., Клычевских Ю.А.

Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

mna@igic.ras.ru

В современных технологиях получения органических и неорганических веществ повышаются требования к их чистоте на различных технологических стадиях производства. Для решения этих проблем разрабатываются новые высокоэффективные экстракционные и хроматографические процессы разделения и очистки веществ. В настоящее время исследователями со всего мира публикуются работы, посвященные разработке новых методов жидкость-жидкостной хроматографии, которые в отличие от процессов экстракции, являются более экологически безопасными, поскольку одна из жидких фаз (называемая неподвижной) не расходуется, а остается в хроматографической установке в течение всей операции разделения компонентов [1,2]. Эта фаза удерживается в хроматографическом аппарате с помощью центробежных сил [3] или сил вязкости и поверхностного натяжения [4]. Исследования ведутся по усовершенствованию аппаратного оформления и разработке более эффективных новых схем проведения процессов разделения, однако большинство опубликованных работ посвящено экспериментальным исследованиям на центробежных аппаратах различных конструкций. К недостаткам процессов центробежной жидкость-жидкостной хроматографии следует отнести низкую производительность и сложность используемых аппаратов, а так же трудность в масштабировании.

Задачей данного проекта является разработка и исследование различных вариантов процессов жидкость-жидкостной хроматографии с использованием в качестве хроматографического устройства каскада смесительно-отстойных экстракторов (Рис. 1).

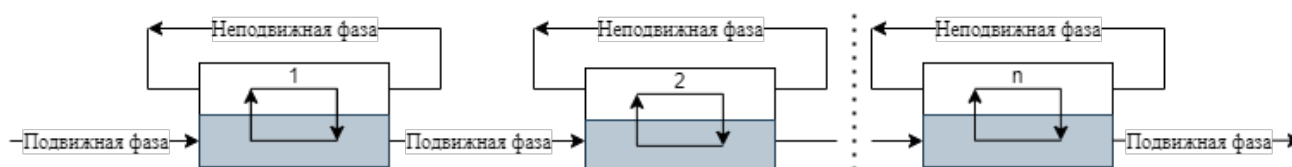


Рис. 1. Обвязка каскада смесительно-отстойных экстракторов по принципу жидкость-жидкостной хроматографии

Смесительно-отстойные экстрактора обладают целым рядом преимуществ: легкость масштабирования; простота и надежность конструкции; возможность создания установок с любым количеством ступеней и с различными схемами их соединения; возможность перерыва в работе и быстрого пуска после остановок, что особенно важно с точки зрения применимости данных аппаратов в технологических схемах.

1. R. Morley, M. Minceva, Trapping multiple dual mode centrifugal partition chromatography for the separation of intermediately-eluting components: Throughput maximization strategy, J. Chromatogr. A 1501 (2017) 26–38.
2. Kostanyan A.E. Controlled-cycle counter-current chromatography// J. Chromatogr. A. 2008. V. 1211. P. 55–59.
3. E. Delannay, A. Toribio, L. Boudesocque, J.M. Nuzillard, M. Zeches-Hanrot, E.Dardennes, G. Le Dour, J. Sapi, J.-H. Renault, Multiple dual-mode centrifugal partition chromatography, a semi-continuous development mode for routine laboratory-scale purifications, J. Chromatogr. A 1127 (2006) 45–51.
4. A.E. Kostanyan, A.A. Voshkin, N.V. Kodin, Controlled-cycle pulsed liquid–liquid chromatography. A modified version of Craig's counter-current distribution // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6135–6144.



АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ



Агаева М.У.	69	Голубев А.В.	24	Клычевских Ю.А.	302
Александров А.А.	107	Гольдберг М.А.	151	Клюкин И.Н.	33
Антипов М.С.	230	Гончар М.Р.	25	Кожемяко О.А.	85
Антонец А.А.	70	Гончаренко В.Е.	77	Козлова Е.А.	87
Анучин Н.М.	71	Горбань Ю.М.	240	Колбунова А.В.	132
Артамонов К.А.	108	Горобцов Ф.Ю.	153	Коломейчук Ф.М.	34
Атмаджиди А.С.	196	Гречишников Н.В.	154	Кондратьева О.Н.	208
Бабешкин К.А.	7	Григорьева М.К.	243	Константинов А.С.	163
Балдин Е.Д.	8	Гришанов Д.А.	26	Коробейников Н.А.	36
Баравиков Д.Е.	9	Гурова О.М.	117	Короткова Н.А.	209
Беликова Д.Е.	232	Гуськов А.В.,	155	Короткова Н.А.	210
Белов А.А.	145	Даянова И.Р.	27	Котельников Н.Л.	165
Белова О.В.	197	Дергачева П.Е.	244	Котцов С.Ю.	250
Бережная Т.С.	146	Дергачева П.Е.	245	Кошенкова К.А.	37
Бешкарева Т.С.	198	Дмитриева О.А.	78	Красноштанова С.С.	251
Биричевская К.В.	233	Догадаева С.А.	28	Крицкая А.Д.	252
Блинов Д.О.	72	Домарева Н.П.	118	Крохичева П.А.	253
Бобров А.В.	147	Донская Н.О.	204	Ксенофонтова К.В.	38
Бовкунова А.А.	11	Дудина В.С.	79	Кузнецов К.М.	254
Богданов О.А.	148	Духова Ю.С.	246	Кузнецова А.А.	256
Бойцова О.В.	149	Духова Ю.С.	247	Кулик Д.С.	88
Бортневская Ю.С.	73	Егорова А.А.	205	Курлыкин А.А.	257
Ботнарь А.А.	109	Ерзунов Д.А.	30	Кутузова В.Е.	259
Бочаров П.С.	13	Ефимов А.Ю.	248	Лалъбекова Р.С.	211
Бочарова В.А.	234	Жданов А.П.	31	Латыпова К.Р.	260
Брюхов Р.Р.	199	Жидович А.О.	157	Левин М.М.	166
Буйкин П.А.	110	Заболотный А.А.	158	Левина А.В.	295
Буравлева А.А.	150	Завельская К.С.	80	Лимарев И.П.	90
Бурденкова А.В.	75	Захаров А.Ю.	119	Лихонина А.Е.	91
Бычкова А.Н.	112	Зверева О.В.	81	Лобанов К.А.	305
Ваймугин Л.А.	235	Зиновьева И.В.	294	Луканов М.М.	39
Вахрушев Н.Е.	201	Зыкова А.Р.	120	Лупачев Е.В.	296
Вешторг Е.С.	113	Иванникова А.С.	121	Мальцева М.В.	262
Вилков И.В.	237	Иванцова А.В.	82	Мартьянов К.А.	40
Власенко А.Б.	114	Иони Ю.В.	159	Мастрюков М.В.	212
Власова Ю.С.	116	Истомина Л.И.	123	Матвеевская В.В.	43
Воинова В.В.	14	Ихлова А.М.	249	Матюхина А.К.	42
Воробьева А.А.	15	Казаков Г.Г.	124	Маханёва А.Ю.	133
Воропаева Д.	202	Казарян К.Ю.	126	Медведев А.Г.	44
Вяльцев М.Б.	238	Кайгородова Е.Ю.	128	Медведева Е.Д.	135
Гавриков А.В.	17	Каймонов М.Р.	161	Мельников С.Н.	45
Гагарин П.Г.	18	Калле П.	83	Меркушев Д.А.	46
Газизянова А.Р.	20	Калягин А.А.	32	Мещерякова Е.А.	92
Галимова М.Ф.	22	Каляманова Я.Э.	130	Милевский Н.А.	306
Ганихина А.М.	76	Карпов В.В.	206	Михайлов А.А.	168
Главинская В.О.	239	Карпов М.А.	162	Михеева П.В.	264
Глаголева Е.В.	203	Киселева М.А.	131	Мокрушин А.С.	169
Глушкова В.В.	242	Кисель А.В.	304	Мотайло Е.С.	265

Мурашко А.М.	214	Сморчков К.Г.	98
Мухачева А.А.	47	Соболев А.Н.	224
Нагорнов И.А.	171	Соловьев В.О.	297
Назарова Х.Д.	215	Соловьева С.В.	298
Нелюбин А.В.	48	Сошников М.В.	141
Нестерова А.Д.	49	Судаков А.А.	276
Никитина Ю.О.	172	Сюккалова Е.А.	277
Никонов К.С.	216	Таран Г.С.	100
Новиков И.В.	136	Татаренко А.Ю.	278
Новикова В.А.	93	Татарин С.В.	142
Новикова В.М.	52	Теплоногова М.А.	186
Новожилова Е.А.	51	Тихонова О.Г.	63
Новоселов Е.С.	217	Тонкова С.С.	64
Носова Е.Д.	173	Тошев О.У.	225
Ныхрикова Е.В.	94	Тригулова К.Р.	279
Оболкина Т.О.	175	Турьшев Е.С.	187
Орлова А.В.	267	Тюкачева Е.А.	65
Папынов Е.К.	176	Усанёв А.Ю.	143
Пашанова А.В.	53	Усольцев С.Д.	66
Перанидзе К.Х.	268	Фадеева И.В.	227
Печень Л.С.	177	Федоров А.Я.	299
Подурец А.А.	269	Федорова М.И.	300
Попков М.А.	270	Филиппова А.Д.	188
Попов И.С.	219	Фисенко Н.А.	281
Преображенский И. И.	178	Форысенкова А.А.	189
Прокопец А.Д.	179	Хапаева П.Ю.	228
Равчеева Е.А.	137	Хасанова С.С.	101
Разворотнева Л.С.	271	Целых Л.О.	283
Роговой М.И.	55	Чванова А.В.	285
Родина А.А.	273	Черногузова Д.С.	284
Росляков И.В.	181	Чижигов А.П.	190
Рубцова И.К.	57	Чистяков А.С.	67
Русаков М.К.	221	Чупрунова Е.А.	103
Садецкая А.В.	274	Шафранов М.А.	286
Сапрыкин Р.В.	182	Шейченко Е.Д.	287
Селиванов Н.А.	59	Шелепин И.В.	192
Семьянских А.Н.	138	Шерудилло А.С.	288
Сергеева М.С.	183	Ширин Н.А.	289
Серова В.А.	95	Шичалин О.О.	193
Сидорук А. В.	97	Шуляк А.Т.	105
Сильвестрова А.А.	275	Шумилова И.А.	291
Симоненко Н.П.	184	Юрова П.А.	194
Симоненко Т.Л.	185		
Скворцов К.В.	222		
Смирнов Д.Е.	60		
Смирнова А.С.	61		
Смирнова М.Н.	223		
Смирнова У.В.	140		



**DURAN
WHEATON
KIMBLE**

Excellence in your hands

ГАЛАХИМ

+7 (495) 151-01-50

mailbox@galachem.ru

www.galachem.ru

Все для Вашей Лаборатории

Надежность. Сервис. Качество.

ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЕ лабораторное стекло со склада в Москве и под заказ!

ГалаХим официальный дистрибьютер компании
DWK (DURAN-WHEATON-KIMBLE).

DWK Life Sciences объединила опыт трех, DURAN®, WHEATON® и KIMBLE®, ведущих мировых производителей, точной стеклянной посуды, лабораторных расходных материалов и специальных продуктов.

Превосходное качество, инновации и высочайшая точность определяют ассортимент продукции DWK.

**EXCELLENCE
in your hands!**



Хроматография

Пластины для ТСХ и Сорбенты

Современные принадлежности для тонкослойной хроматографии и сорбенты от ведущего производителя в мире, компании Macherey-Nagel



- Высокое качество
- Эффективность
- Селективность
- Большой выбор
- Отличная цена
- Со склада в Москве

MACHEREY-NAGEL



Все для вашей лаборатории!



Аналитические приборы

- ВЭЖХ и УВЭЖХ Hitachi Chromaster
- Хромато-масс-спектрометры
- Препаративные хроматографы PuriFlash
- Спектрофотометры и спектрофлуориметры

Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры



Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Проточные реакторы, мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители
- Лабораторное стекло и пластик



Реактивы и стандартные образцы

- Реактивы производства Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, ChemPure, Fluorochem, J&K
- Аналитические стандарты Supelco, Dr. Ehrenstorfer
- Фармакопейные стандарты USP, LGC Standarts

